

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 195**

51 Int. Cl.:

<b>B29C 48/08</b>	(2009.01) <b>B32B 9/02</b>	(2006.01)
<b>B29C 48/18</b>	(2009.01) <b>B32B 23/08</b>	(2006.01)
<b>B65D 65/46</b>	(2006.01) <b>B32B 27/08</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/36</b>	(2006.01)	
<b>B29K 105/00</b>	(2006.01)	
<b>B29C 48/00</b>	(2009.01)	
<b>B29C 48/21</b>	(2009.01)	
<b>B32B 9/04</b>	(2006.01)	
<b>B32B 27/30</b>	(2006.01)	
<b>B32B 27/18</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2020 PCT/EP2020/058796**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2020 WO20193770**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2020 E 20713047 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023 EP 3946884**

54 Título: **Artículo multicapa que comprende enzimas**

30 Prioridad:

**28.03.2019 FR 1903237**

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

**26.06.2024**

73 Titular/es:

**CARBIOLICE (100.0%)  
8 Rue de la Grolière, Site de Cataroux  
63100 Clermont-Ferrand, FR**

72 Inventor/es:

**ARNAULT, CLÉMENTINE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 974 195 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Artículo multicapa que comprende enzimas

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un artículo de material plástico multicapa biodegradable que comprende al menos 3 capas y un núcleo que contiene enzimas capaces de degradar los polímeros de las capas que lo rodean.

### Estado de la técnica

Se conocen artículos de origen biológico y biodegradables, en particular artículos monocapa o multicapa, utilizados en particular para la fabricación de bolsas de plástico. Estas bolsas se utilizan en particular para el envasado de productos alimenticios, en particular frutas y verduras.

10 En particular, se mencionarán los artículos descritos en las patentes y solicitudes de patente WO 2007/118828, WO 2002/059202A1, WO 2002/059199, WO 2002/059198, WO 2004/052646, WO 2018/233888, US 6,841,597, US 8.751.816, US 5.436.078, US 9.096.758, US 2009/324917, EP 2583820 y CN 106881929.

15 Para producir un artículo que comprenda enzimas capaces de degradar los polímeros que lo constituyen, es necesario preservar las enzimas durante la preparación de los artículos, por ejemplo, mediante mezclas con polímeros que se fundan a temperaturas que no degraden dichas enzimas, respetando al mismo tiempo las restricciones de las propiedades mecánicas y de barrera, en particular frente a los gases.

### Exposición de la invención

20 La invención se refiere a un artículo de plástico de origen biológico y biodegradable multicapa que comprende al menos 3 capas que incluyen un núcleo que contiene enzimas capaces de degradar los polímeros de las capas que lo rodean.

El artículo según la invención es un artículo multicapa de tipo ABA, ABCA o ACBCA, que comprende una capa central B que comprende al menos 0,001% de enzimas capaces de degradar los polímeros de las capas adyacentes A y, si fuera necesario, C, expresándose los porcentajes en masa con respecto a la masa total de la composición de la capa B.

25 El artículo multicapa según la invención puede referirse a un artículo flexible tal como una película, una bolsa, una película de envío o una película de acolchado.

El artículo flexible de esta invención tendrá preferiblemente un espesor inferior a 250  $\mu\text{m}$ .

El artículo multicapa según la invención también puede referirse a un artículo rígido tal como una taza, plato, cápsula de bebida, bandeja o blíster de envasado.

30 El artículo rígido de esta invención tendrá un espesor comprendido entre 150  $\mu\text{m}$  y 5 mm, preferiblemente comprendido entre 150  $\mu\text{m}$  y 3 mm.

### Descripción detallada de la invención

El artículo según la invención es un artículo termoplástico multicapa de tipo ABA, ABCA o ACBCA. La capa central B es la que comprende las enzimas capaces de degradar los polímeros de las capas A, B y, cuando sea apropiado, C.

35 Según la invención, por artículo termoplástico multicapa de tipo ABA, ABCA o ACBCA, se entiende un artículo cuyas capas están unidas entre sí y no simplemente asociadas mediante una simple yuxtaposición. En particular y preferiblemente, las capas están unidas por coextrusión.

A menos que se indique lo contrario, los porcentajes y las razones relativas se expresan en masa con respecto a la masa total de la composición que definen.

40 La capa A es ventajosamente una capa de poliésteres biodegradables usados solos o como una mezcla en todas las proporciones. Los expertos en la materia conocen bien estos poliésteres que, en particular, se seleccionan de PBAT (tereftalato de adipato de polibutileno), PHA (polihidroxialcanoato), PHB (poli- $\beta$ -hidroxibutirato), PHH (polihidroxihexanoato), PBS (succinato de polibutileno), PLA (ácido poliláctico), PCL (policaprolactona), PBSA (adipato de succinato de polibutileno) y almidón plastificado.

45 Según una realización particular, el poliéster de la capa A se selecciona de PBAT, PLA y mezclas de los mismos en todas las proporciones. Según un modo preferido, la razón ponderal de PBAT/PLA en la capa A va de 0/100 a 25/75, preferiblemente de 10/90 a 20/80, incluso más preferiblemente de 13/87 a 15/85.

La capa A también puede comprender otros aditivos que son habituales en la preparación de artículos de plástico, tales como agentes de deslizamiento, plastificantes, agentes nucleantes, compatibilizadores, auxiliares de fabricación, estabilizadores a la radiación UV, agentes antichoque, cargas minerales o vegetales, etc.

Los plastificantes utilizados en el artículo flexible los conocen bien los expertos en la materia, en particular seleccionados de polioles y amidas, oligómeros de ácido láctico (OLA) y ésteres de citrato.

Los OLA son plastificantes conocidos por los expertos en la materia, en particular como materiales de origen biológico. Son oligómeros de ácido láctico con un peso molecular inferior a 1.500 g/mol. Son preferiblemente ésteres de oligómeros de ácidos lácticos, estando bloqueado su extremo de ácido carboxílico mediante esterificación con un alcohol, en particular un alcohol lineal o ramificado en C1-C10, ventajosamente un alcohol C6-C10, o una mezcla de estos últimos. Entre ellos se encuentran los OLA descritos en la solicitud de patente EP 2 256 149 y su modo de preparación, y los OLA comercializados por la empresa Condensia Quimica con la marca Glyplast®, en particular las referencias Glyplast® OLA 2, que tiene un peso molecular de 500 a 600 g/mol, y Glyplast® OLA 8 que tiene un peso molecular de 1.000 a 1.100 g/mol. Según un modo preferido de realización de la invención, los OLA tienen un peso molecular de al menos 900 g/mol, preferiblemente de 1.000 a 1.400 g/mol, más preferiblemente de 1.000 a 1.100 g/mol.

Los ésteres de citrato también son plastificantes conocidos por los expertos en la materia, en particular como materiales de origen biológico. Se mencionarán en particular el citrato de trietilo (TEC), el acetil citrato de trietilo (TEAC), el citrato de tributilo (TBC), el citrato de tributil acetilo (TBAC), preferiblemente el TBAC.

El contenido de plastificante, en particular de los OLA o ésteres de citrato, en la composición según la invención es ventajosamente de al menos el 0,5%, preferiblemente del 1 al 5%, más preferiblemente del 2 al 4%, ventajosamente de aproximadamente el 3%.

Los compatibilizadores se usan particularmente en la composición de la capa A cuando el PLA se mezcla con otro poliéster. Los compatibilizadores de PLA/poliéster los conocen bien los expertos en la materia, en particular las moléculas que tienen funciones de epoxi, acrilato, anhídrido, oxazolina y lactama que permiten reacciones de injerto.

Entre los compatibilizadores, se mencionarán más particularmente los poliacrilatos, los terpolímeros de etileno, éster acrílico y metacrilato de glicidilo (por ejemplo, comercializados con la marca Lotader® por la empresa Arkema), los copolímeros tribloque PLA-PBAT-PLA, los PLA injertados con anhídrido maleico (PLA-g-AM), o los PBAT injertados con anhídrido maleico (PBAT-g-AM).

Según una realización preferida de la invención, el compatibilizador se selecciona de poliacrilatos, se selecciona ventajosamente entre derivados de metacrilato, preferiblemente el compatibilizador es poli (etileno-co-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo). Dichos compatibilizadores son bien conocidos y están descritos en particular por Dong et al. (Revista Internacional de Ciencias Moleculares, 2013, 14, 20189-20203) y Ojijo et al. (Polymer 2015, 80, 1-17). Un compatibilizador preferido es el poli(etileno-co-acrilato de metilo-co-metacrilato de glicidilo) comercializado con el nombre JONCRYL® ADR-4468 por la empresa BASF.

El contenido de compatibilizador en la composición de la capa A según la invención es ventajosamente de al menos el 0,1%, preferiblemente del 0,25 al 2%, más preferiblemente del 0,3 al 1,5%, ventajosamente de aproximadamente el 0,5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Los cargas minerales que se usan preferiblemente serán carbonato de calcio o talco.

Los cargas vegetales que se usan preferiblemente serán almidón y fibras y harina de madera.

Según una realización particular de la invención, en particular para la preparación de artículos flexibles, la composición de la capa A comprende

- al menos 25% en peso de PLA (ácido poliláctico), preferiblemente al menos 28%, más preferiblemente al menos 30% de PLA,

- al menos 60% en peso de un poliéster seleccionado de PBAT (tereftalato de adipato de polibutileno), PHA (polihidroxicanoatos), PBS (succinato de polibutileno), PBSA (adipato de succinato de polibutileno) y mezclas de los mismos

- entre 0,25 y 1% de un compatibilizador de PLA/poliéster, en particular seleccionado de los poliacrilatos definidos anteriormente, y

- entre 2 y 4% de un plastificante, en particular seleccionado de los oligómeros de ácido láctico (OLA) y los ésteres de citrato definidos anteriormente.

Según otra realización particular de la invención, en particular para artículos rígidos, la composición de la capa A comprende

- al menos 80% en peso de poliéster, preferiblemente al menos 85%, más preferiblemente al menos 90%

- como máximo 30% de aditivos, preferiblemente como máximo 15%, más preferiblemente como máximo 10%.

En particular, la capa A está constituida esencialmente por un poliéster o una mezcla de poliésteres como se describió

anteriormente, en particular PLA.

La capa central B comprende al menos 0,001% de enzima capaz de degradar los polímeros de las capas A y B, ya sean adyacentes o estén separados por una capa C.

5 Los expertos en la materia conocen bien las enzimas capaces de degradar polímeros. En particular, se mencionarán las enzimas capaces de degradar los poliésteres con el fin de mejorar la biodegradabilidad del artículo según la invención. En un modo particular de la invención, las enzimas son capaces de degradar el PLA. Los expertos en la materia conocen dichas enzimas y su modo de incorporación en los artículos termoplásticos, y se describen en particular en las solicitudes de patente WO 2013/093355, WO 2016/198652, WO 2016/198650, WO 2016/146540 y WO 2016/062695. Preferiblemente, estas enzimas se seleccionan de proteasas y proteasas de serina. En un modo 10 particular, las proteasas de serina se eligen entre Proteinasa K de *Tritirachium album*, o enzimas que degradan PLA de *Amycolatopsis sp.*, *Actinomadura keratinolytica*, *Laceyella sacchari LP175*, *Thermus sp.*, o *Bacillus licheniformis* o enzimas comerciales reformuladas conocidas por degradar PLA tales como Savinase®, Esperase®, Everlase® o cualquier enzima de la familia de las subtilisinas CAS 9014-01-1 o cualquier variante funcional.

15 Un experto en la materia adaptará el contenido de enzima en la capa central B según sus objetivos de degradar los poliésteres de las capas B y A que la rodean. Ventajosamente, el contenido de enzima en la capa central será de al menos 0,002%, más ventajosamente de al menos 0,05%. Estos contenidos pueden llegar hasta 10% o incluso más. Aunque es posible formular composiciones para la capa B que comprendan más de 10% de enzimas, es raro, sin embargo, que dichos contenidos se superen en los usos más frecuentes de los artículos de plástico según la invención. Ventajosamente, el contenido de enzima en la composición de la capa B es de 0,01 a 7%, preferiblemente de 0,02 a 5%.

20 Además de las enzimas, la capa B comprende polímeros que constituyen esta capa. Según una realización preferida de la invención, estos polímeros constituyentes se seleccionan de los polímeros capaces de ser degradados por las enzimas que contienen, en particular los poliésteres definidos anteriormente para la capa A. Estos polímeros constituyentes también pueden seleccionarse de materiales de barrera tales como PVOH (alcohol polivinílico), PVCD (policloruro de vinilo), PGA (ácido poliglicólico), celulosa y sus derivados, proteínas de la leche, o polisacáridos y 25 mezclas de los mismos, usados solos o en mezclas con los poliésteres antes mencionados.

En cuanto a la capa A, los poliésteres se seleccionan en particular entre poliésteres biodegradables y copolímeros de los mismos, en particular PBAT (tereftalato de adipato de polibutileno), PHA (polihidroxialcanoato), PHB (poli-β-hidroxi-3-butilirato), PHH (polihidroxihexanoato), PBS (succinato de butileno), PLA (ácido poliláctico), PCL (policaprolactona), PBSA (adipato de succinato de polibutileno) y almidón plastificado y mezclas de los mismos en 30 todas las proporciones.

Según una realización particular de la invención, los polímeros que constituyen la capa B según la invención tienen una temperatura de fusión inferior a la de los polímeros que constituyen la capa A.

35 Las enzimas se pueden añadir directamente a los polímeros de la capa B durante su preparación, o bien en forma de una premezcla concentrada en un soporte polimérico con un punto de fusión bajo. Tales composiciones se describen en particular en la solicitud WO 2019/043134. Estas comprenden, ventajosamente, un soporte polimérico que tiene una temperatura de fusión inferior a 140°C y/o una temperatura de transición vítrea inferior a 70°C y un polisacárido.

40 Los expertos en la materia conocen bien los polímeros que tienen una temperatura de fusión inferior a 140°C y/o una temperatura de transición vítrea inferior a 70°C. En particular, puede ser policaprolactona (PCL), adipato de succinato de polibutileno (PBSA), tereftalato de adipato de polibutileno (PBAT), polihidroxialcanoato (PHA), ácido poliláctico (PLA) o copolímeros de los mismos. También puede ser un polímero natural como el almidón o incluso un polímero que se describirá como universal, es decir, compatible con una amplia gama de polímeros, como un copolímero de EVA. Ventajosamente, el soporte polimérico tiene una temperatura de fusión inferior a 120°C y/o una temperatura de transición vítrea inferior a 30°C.

45 Los polisacáridos se seleccionan, en particular, de derivados de almidón tales como amilosa, amilopectina, maltodextrinas, jarabe de glucosa, dextrinas y ciclodextrinas, gomas naturales tales como goma arábica, goma tragacanto, goma guar, goma de algarroba, goma karaya, goma de mezquite, galactomananos, pectina o polisacáridos solubles de soja, extractos marinos como carragenanos y alginatos, y polisacáridos microbianos o animales como gelanos, dextranos, xantanos o quitosano, y mezclas de los mismos. Un polisacárido preferido es la goma arábica.

50 Una composición enzimática preferida comprende, en particular, de 50 a 95% de un polímero con un punto de fusión bajo, en particular policaprolactona (PCL), preferiblemente de 70 a 90%, de 0,001 a 10% de enzimas, preferiblemente de 1 a 6%, y de 1 a 30% de goma arábica, preferiblemente de 10 a 25%.

55 Según una realización particular de la invención, la capa B está constituida esencialmente por la composición enzimática anterior (el soporte polimérico también es el polímero constituyente). La composición puede complementarse con los aditivos habituales que se describen a continuación.

Según otra realización de la invención, la composición enzimática se añade al polímero o polímeros constituyentes

descritos anteriormente según los métodos habituales, en cantidades suficientes para proporcionar la cantidad de enzimas requerida para la capa B. El contenido de la composición enzimática en la capa B dependerá, en particular, del contenido de enzimas en la composición enzimática, ventajosamente de 1 a 10% con respecto al peso total de la composición de capa B.

- 5 Según una realización particular, la capa B comprende, además de los polímeros que la constituyen y las enzimas, un soporte polimérico y un polisacárido como se ha definido anteriormente.

Según una realización particular de la invención, la capa B comprende

- de 80 a 99% del polímero constituyente, preferiblemente de 90 a 99%
  - de 0 a 40% de polisacárido, preferiblemente de 0,1 a 4%
- 10
- de 0 a 40% de un soporte polimérico, preferiblemente de 3 a 6% y
  - de 0,005 a 10% de enzimas, preferiblemente de 0,01 a 5%, más preferiblemente de 0,01 a 3%.

Según una realización más particular de la invención, el contenido de enzima en la composición de la capa B anterior varía entre 0,02 y 1%.

- 15 La composición de la capa B también puede comprender los aditivos habituales, como en el caso de la composición de la capa A. En particular, cuando el polímero constituyente comprenda una mezcla de PLA y otro poliéster, la composición comprenderá ventajosamente un compatibilizador y un plastificante, como se ha definido anteriormente.

Según una realización particular de un artículo flexible de la invención, la composición de la capa B comprende

- al menos 20% de PLA, ventajosamente al menos 25% de PLA
  - al menos 40% de PBAT
- 20
- al menos 0,08% del compatibilizador PLA/PBAT como se ha definido anteriormente, ventajosamente al menos 0,5%
  - al menos 0,4% de plastificante, en particular seleccionado de los OLA y ésteres de citrato descritos anteriormente,
  - al menos 0,002% de enzima, ventajosamente al menos 0,05%,
  - al menos 1,4% de un soporte polimérico como el descrito anteriormente, ventajosamente al menos 1,5%, y
- 25
- un polisacárido cuando sea apropiado.

Según una realización particular de un artículo rígido de la invención, la composición de la capa B comprende

- al menos 90% de PLA, ventajosamente al menos 95% de PLA
  - al menos 0,002% de enzima, ventajosamente al menos 0,05%,
  - al menos 1,4% de un soporte polimérico como el descrito anteriormente, ventajosamente al menos 1,5%, y
- 30
- un polisacárido cuando sea apropiado.

Según una realización particular de un artículo rígido de la invención, la composición de la capa B comprende

- al menos 40% de PLA, ventajosamente al menos 50% de PLA
  - al menos 15% de PBAT, ventajosamente al menos 20% de PBAT
  - al menos 5% de una carga mineral, ventajosamente al menos 10% de una carga mineral
- 35
- al menos 0,002% de enzima, ventajosamente al menos 0,05%,
  - al menos 1,4% de un soporte polimérico como el descrito anteriormente, ventajosamente al menos 1,5%, y
  - un polisacárido cuando sea apropiado.

- 40 Según algunas realizaciones de la invención, el artículo multicapa puede comprender una o dos capas C entre la capa A externa de poliésteres y la capa B que incluye las enzimas (ABCA o ACBCA). Estas capas C están ahí para proporcionar propiedades particulares a los artículos según la invención, más particularmente para proporcionar propiedades de barrera a los gases y, en particular, al oxígeno.

Tales materiales de barrera los conocen bien los expertos en la materia y, en particular, PVOH (alcohol polivinílico), PVCD (policloruro de vinilo), PGA (ácido poliglicólico), celulosa y sus derivados, proteínas de la leche o polisacáridos, y mezclas de los mismos en todas las proporciones, mencionados anteriormente para aquellos que también se pueden usar en la composición de la capa B.

- 5 El PVOH usado como material de barrera en la preparación del artículo se conoce bien. Se trata de alcohol polivinílico, cuyo grado de polimerización está comprendido entre 300 y 2.500. Su punto de fusión es inferior a 210°C y su viscosidad está comprendida entre 3 y 60 mPa.s.

El PVCD usado como material de barrera en la preparación del artículo se conoce bien. Se trata del cloruro de polivinilideno resultante de la copolimerización del cloruro de vinilideno (85%) y el cloruro de vinilo (15%).

- 10 El PGA usado como material de barrera en la preparación del artículo se conoce bien. Se trata de ácido poliglicólico cuya temperatura de fusión es de 220°C y la temperatura de transición vítrea es de 40°C.

Entre las celulosas, se mencionarán más particularmente las microfibrillas de celulosa (MFC) y el acetato de celulosa.

Las MFC utilizados como material de barrera tienen un diámetro comprendido entre 4 y 10.006 nm y una densidad comprendida entre 0,51 y 1,57 g/cm<sup>3</sup>.

- 15 Entre las proteínas de la leche utilizadas como materiales de barrera, se mencionarán más particularmente la caseína, la β-lactoglobulina y la α-lactoalbúmina, así como las inmunoglobulinas, la albúmina sérica, la lactoferrina y las enzimas, incluida la plasmina.

- 20 Los polisacáridos utilizados como materiales de barrera también los conocen bien los expertos en la materia; se mencionarán más particularmente galactomananos, pectina o polisacáridos de soja solubles, extractos marinos tales como carragenanos y alginatos, y polisacáridos microbianos o animales, tales como gelanos, dextranos, xantanos, xilanos o quitosano, y mezclas de los mismos.

- 25 Como para las capas A o B, la capa C también puede comprender, igualmente, otros aditivos que son habituales en la preparación de artículos de plástico, tales como agentes de deslizamiento, plastificantes, agentes nucleantes, compatibilizadores, auxiliares de fabricación, estabilizadores a la radiación UV, agentes antichoque, cargas minerales o vegetales, etc.

Según una realización preferida de la invención, la composición de la capa C es la siguiente:

- de 90 a 100% de materiales de barrera tal como se definieron anteriormente, y
- de 0 a 10% de aditivos.

Preferiblemente, la capa C comprende más de 95% de material de barrera, incluso más preferiblemente 99% o más.

- 30 El PVOH es un material de barrera preferido para las capas C de los artículos según la invención.

El artículo flexible multicapa según la invención tiene ventajosamente un espesor inferior a 250 μm, preferiblemente inferior a 100 μm, 50 μm, 40 μm o 30 μm. Según una realización preferida de la invención, el espesor del artículo multicapa varía de 10 a 20 μm.

- 35 El artículo rígido multicapa según la invención tiene ventajosamente un espesor superior a 150 μm, preferiblemente inferior a 5.000 μm. Según una realización preferida de la invención, el espesor del artículo multicapa varía de 150 a 3.000 μm.

El espesor relativo de cada capa del artículo de ABA, ABCA o ACBCA según la invención puede variar según las propiedades finales buscadas para el artículo, en particular en términos de resistencia pero también en términos de biodegradabilidad.

- 40 Ventajosamente, cada capa A representa independientemente de 5 a 30% del espesor total del artículo y la capa central B representa de 40 a 90% del espesor total del artículo. Preferiblemente, la capa central B representa de 50 a 90% del espesor total del artículo.

En una realización preferida del artículo flexible de la invención, las dos capas A tienen un espesor idéntico, representando cada una de 15 a 30% del espesor total del artículo, preferiblemente de 16 a 25%.

- 45 En una realización preferida del artículo flexible de la invención, las dos capas A tienen un espesor idéntico, representando cada una de 2 a 20% del espesor total del artículo, preferiblemente de 3 a 15%.

Las capas C, cuando están presentes, generalmente tienen un espesor de menos de 15 μm. Individualmente representan menos de 10% del espesor total del artículo.

Según una realización particular de la invención, las capas C, cuando están presentes, en artículos flexibles multicapa

tienen un espesor inferior a 3 µm. Individualmente representan menos de 30% del artículo.

Según una realización particular de la invención, las capas C, cuando están presentes, en artículos rígidas multicapa tienen un espesor inferior a 20 µm. Individualmente representan menos de 30% del artículo.

5 Las composiciones de las capas A, B y C se preparan mediante las técnicas habituales para preparar composiciones poliméricas.

10 Un experto en la materia sabrá cómo preparar el artículo multicapa según la invención, mediante cualquier técnica habitual que permita su unión, tal como coextrusión, calandrado, inyección, laminado, en particular mediante extrusión. Preferiblemente, el artículo se prepara mediante coextrusión de las capas, siendo capaz un experto en la materia de determinar las condiciones para implementar el método y, en particular, la mezcla de los componentes que forman parte de la composición de cada una de las capas. Ventajosamente, la coextrusión se lleva a cabo a una temperatura inferior a 200°C.

El artículo según la invención puede usarse para todos los usos habituales de artículos termoplásticos y, en particular, para la preparación de envases o bolsas, o incluso para acolchado o envíos. También se puede utilizar para preparar vajillas desechables (platos, vasos), envases (bandejas, blísteres) o cápsulas para bebidas.

15 Ventajosamente, el nivel de material de base biológica para fabricar el artículo según la invención es superior a 30%, preferiblemente superior a 40%.

Ejemplos

Materiales y métodos

I. Preparación de gránulos de mezcla de PBAT y PLA

20 Los gránulos se produjeron en un husillo doble rotativo Clextral Evolum 25 HT. Para introducir los polímeros (PLA y PBAT) y el compatibilizador, se usaron dos dosificadores gravimétricos y para dosificar el TBAC líquido, se usó una bomba PCM.

La mezcla de PLA y Joncryl® se introdujo mediante un dispositivo de dosificación al principio del husillo en presencia del plastificante TBAC. La mezcla se funde y se lleva a la zona de introducción de PBAT.

25 Los gránulos se prepararon con una velocidad de husillo de 450 rpm y a un caudal de 40 kg/h.

Los parámetros utilizados para la extrusión de los gránulos se muestran en la tabla [1].

Tabla 1: Perfil de temperatura (°C) usado para la extrusión de gránulos

Zona	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
Temperatura	50	195	195	195	195	195	195	195	195	195	195

30 La mezcla de los componentes llega en estado fundido al husillo Z11 y se granula inmediatamente con un sistema de corte subacuático para obtener gránulos en forma de media luna con un diámetro inferior a 3 mm.

Se prepara una composición del estado de la técnica que comprende 35% de PLA y 61% de PBAT, 3% de TBAC y 1% de Joncryl® ADR 4468 C (% en peso con respecto al peso total de la composición).

II. Preparación de una mezcla de soporte polimérico y enzima

35 La mezcla de soporte polimérico y enzima se prepara a partir de gránulos de policaprolactona (PCL) y la enzima en forma líquida como se describe en la solicitud WO 2019/043134.

La mezcla de soporte polimérico y enzima se fabricó con una extrusora de doble husillo CLEXTRAL EV25HT que comprende 11 zonas para las que la temperatura se controla y regula de forma independiente. La PCL se introduce en la zona 1 a 16 kg/h y la solución enzimática en la zona 5 a 4 kg/h usando una bomba peristáltica. Las zonas se calientan según la tabla [2]. El 20% de la solución enzimática se introduce en la PCL (% en peso con respecto al peso total).

40 Tabla 2: Perfil de temperatura (°C) usado para la mezcla de soporte polimérico y enzima

Zona	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
Temperatura	40	65	75	75	60	60	60	60	60	60	60

III. Productos comerciales

5 En estos ejemplos, PLA comercializado con la referencia Ingeo™ 4043D y con la referencia Luminy® LX175 comercializado por la empresa Total Corbion, PCL comercializado con la referencia Capa™ 6500 por la empresa Perstorp, Joncryl® ADR 4468 comercializado por la empresa BASF, TBAC Citrofol® BII comercializado por la empresa Jungbunzlauer, PBAT comercializado con la referencia A400 por la empresa Wango, compuestos biodegradables comercializado con la referencia Mater-Bi por la empresa Novamont y con la referencia Biolice.Bags 6040T por la empresa Carbiolice.

IV. Producción de películas

10 Para la preparación de películas multicapa, se utiliza una línea de coextrusión por inflado de tres capas Eurexma, de 275-300 mm de ancho y un husillo L/D=30. La tasa de inflado fue de aproximadamente 3,5 a 3,9. Los ajustes y las temperaturas se detallan en las tablas [3] y [4].

Tabla 3: Parámetros de temperatura (°C) de la extrusora y la trefiladora

	Extrusora				Trefiladora		
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z1	Z2	HILO
A interior	165 - 130	165 - 135	165 - 135	170 - 140	160 - 145	155 - 145	150 - 145
B central	155 - 150	155 - 150	160 - 150	160 - 150			
A exterior	165 - 130	165 - 135	165 - 135	170 - 140			

Tabla 4: Parámetros del proceso de la extrusora

	Husillo A (interno)	Husillo B (centro)	Husillo A (externo)
% Distribución de capas	20	60	20
Velocidad del husillo (RPM)	25 - 11	80 - 35	25 - 11

15

V. Producción de láminas rígidas

20 Para la preparación de láminas rígidas, se utiliza una línea de coextrusión y calandrado de tres capas. Se utiliza una extrusora FAIREX de diámetro 45 para la capa B; una extrusora SCAMEX de diámetro 30 y una extrusora Davis de diámetro 30 para las capas A. La trefiladora plana utilizada es de 220 mm y está equipada con un reborde ajustable con una abertura nominal de 1,5 mm y una caja de coextrusión ABA. Los ajustes y las temperaturas se detallan en la tabla 5.

Tabla 5: Parámetros de temperatura (°C) de la extrusora, la trefiladora y la línea de calandrado

	Extrusora				Trefiladora				Calandria
	Z1	Z2	Z3	Z4	Caja de distribución	Z1	Z2	Z3	Cilindros 1, 2 y 3
A interior	140 - 155	150 - 165	150 - 165	150 - 165	155 - 165	155 - 165	155 - 165	155 - 165	10 - 30
B central	140	150 - 165	150 - 165	150 - 165					
A exterior	140 - 155	150 - 165	150 - 165	150 - 165					

Tabla 6: Parámetros del proceso de la extrusora, la trefiladora y la línea de calandrado

Extrusora			
	Husillo A (interno)	Husillo B (centro)	Husillo A (externo)
% Distribución de capas	5	90	5
Velocidad del husillo (RPM)	35	35 - 40	35
Trefiladora			
Abertura de los rebordes (mm)	0,5		
Calandria			
Velocidad de tracción (m/min)	2 - 4		
Cilindros del entrehierro 1 y 2 (mm)	Abierto		
Cilindros del entrehierro 2 y 3 (mm)	0,45		

VI. Método de análisis

5 Las propiedades mecánicas de las películas se miden según la norma EN ISO 527-3 (Plásticos: determinación de las propiedades de tracción, parte 3: condiciones de ensayo para películas y láminas).

10 La evaluación de la biodegradabilidad de las películas se evaluó con una prueba de despolimerización llevada a cabo según el siguiente protocolo: se introdujeron 100 mg de cada muestra en un vial de plástico que contenía 50 ml de solución tampón a pH 9,5. La despolimerización se inicia incubando cada muestra a 45°C, en una incubadora agitada a 150 RPM. Se toma regularmente una alícuota de 1 ml de solución tampón y se filtra con una jeringa con filtro de 0,22 µm para analizarla mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con una columna Aminex HPX-87H para medir la liberación de ácido láctico (AL) y su dímero. El sistema de cromatografía usado es un sistema Ultimate 3000 UHPLC (Thermo Fisher Scientific, Inc. Waltham, MA, EE. UU.), que incluye una bomba, un tomamuestras automático, una columna termostatzada a 50°C y un detector UV a 220 nm. El eluyente es H2SO4 5 mM. La inyección es de 20 µl de muestra. El ácido láctico se mide usando curvas patrón preparadas a partir de ácido láctico comercial.

15 La hidrólisis de las películas de plástico se calcula a partir del ácido láctico y el dímero de ácido láctico liberados. El porcentaje de despolimerización se calcula en relación con el porcentaje de PLA en la muestra.

Resultados

VII. Composición de las películas y resultados

20 Las películas se prepararon con los gránulos preparados en I y la mezcla de soporte polimérico y enzima preparada en II, PBAT y Biolice.Bags 6040T.

La capa central B se prepara con los gránulos preparados en I y el soporte polimérico o con los gránulos preparados en I y con la mezcla de soporte polimérico y enzima preparada en II.

Las capas A externas están constituidas por PBAT (100%) o Biolice.Bags 6040T (100%).

Para las películas, los espesores relativos de cada capa A/B/A son de 20%/60%/20%.

25 Las composiciones de estas diversas películas se enumeran en la tabla [7] a continuación.

Tabla 7: Resumen de las películas multicapa producidas

	Capa A (interna)	Capa B (centro)	Capa A (externa)	Contenido total de enzimas (%)
% Distribución de capas	20	60	20	-
Película 1	Biolice.Bags 6040T	Granules I + soporte polimérico	Biolice.Bags 6040T	0%
Película 2	Biolice.Bags 6040T	Gránulos I + mezcla II	Biolice.Bags 6040T	0,134%
Película 3	PBAT	Gránulos I + soporte polimérico	PBAT	0%
Película 4	PBAT	Gránulos I + mezcla II	PBAT	0,114%

Las películas 1 y 3 sirven como referencias del estado de la técnica para las películas 2 y 4, respectivamente, de la invención.

5 La presencia de la mezcla no tiene ningún impacto en el proceso de extrusión/inflado. Los parámetros del proceso siguen siendo los mismos entre las películas de la técnica y la invención.

Las propiedades mecánicas medidas de esta manera muestran que las películas descritas en la invención tienen propiedades mecánicas que se mantienen y son acordes con el campo. Los resultados se muestran en la tabla [8].

Tabla 8: Caracterización de las propiedades mecánicas de las películas

Película		1	2	3	4
esp (µm)		13,4	13,4	9,2	9,2
Propiedad	Dirección de medición				
Resistencia a la rotura (%)	DL	100% ± 6,6	95,5 ± 14,4	100% ± 15,8	136,2% ± 16,7
	DT	100% ± 17,8	104,8 ± 15,6	100% ± 6,1	98,8% ± 17,7
Alargamiento a la rotura (%)	DL	100% ± 12,3	89,4% ± 23,5	100% ± 10,7	207,3% ± 36
	DT	100% ± 6,1	70,6% ± 14,1	100% ± 21,6	143% ± 65,9
Módulo de Young (%)	DL	100% ± 15,7	114,1 ± 11,2	100% ± 29,4	177,5% ± 20,1
	DT	100% ± 35,8	103,3 ± 12,4	100% ± 23,6	137,4% ± 10,1
Resistencia al desgarro (%)	DL	100% ± 9,4	95% ± 4,2	100% ± 30,8	74,4% ± 26,2
	DT	100% ± 6,8	83,8% ± 9,8	100% ± 7,2	103,4% ± 19,9
(siendo DL = dirección longitudinal de la película y DT = dirección transversal a la película)					

10 La evaluación de la biodegradabilidad de las películas se llevó a cabo según el método descrito en V.

Las películas 1 y 3 que no contienen la mezcla de soporte polimérico y enzima tienen una velocidad de despolimerización cero.

Las películas 2 y 4 según la invención tienen, respectivamente, tasas de despolimerización de 6,7% y 8,4% después de 9 días.

15 VII. Composición de las láminas y resultados

Las láminas se prepararon con PLA, Biolice.Bags 6040T, Mater-Bi y la mezcla preparada en II.

La capa central B se prepara con PLA o Mater-Bi y soporte polimérico o, con PLA o Mater-Bi y la mezcla preparada en II.

Las capas A externas consisten en PLA (100%) o Biolice.Bags 6040T (100%) o Mater-Bi (100%).

20 Para las películas, los espesores relativos de cada capa A/B/A son de 5%/90%/5%.

Las composiciones de estas diversas láminas se enumeran en la tabla [9] a continuación.

Tabla 9: Resumen de las láminas multicapa producidas

	Capa A (interna)	Capa B (centro)	Capa A (externa)	Contenido total de enzimas (%)
% Distribución de capas	5	90	5	-
Lámina 1	PLA	PLA + soporte polimérico	PLA	0%
Lámina 2	PLA	PLA + mezcla II	PLA	0,397%
Lámina 3	Biolice.Bags 6040T	PLA + soporte polimérico	Biolice.Bags 6040T	0%
Lámina 4	Biolice.Bags 6040T	PLA + mezcla II	Biolice.Bags 6040T	0,397%
Lámina 5	Mater-Bi	Mater-Bi + soporte polimérico	Mater-Bi	0%
Lámina 6	Mater-Bi	Mater-Bi+ Mezcla II	Mater-Bi	0,397%
Lámina 7	Biolice.Bags 6040T	Mater-Bi + soporte polimérico	Biolice.Bags 6040T	0%
Lámina 8	Biolice.Bags 6040T	Mater-Bi+ Mezcla II	Biolice.Bags 6040T	0,397%

La presencia de la mezcla no tiene ningún impacto en el proceso. Los parámetros del proceso siguen siendo los mismos entre las láminas de la técnica o de la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Artículo termoplástico multicapa biodegradable de tipo ABA, ABCA o ACBCA, caracterizado por que la capa central B comprende al menos 0,001% de enzimas capaces de degradar los polímeros de las capas A que la rodean, dándose el porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición de la capa B.
- 5 2. Artículo multicapa según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa A comprende poliésteres seleccionados de PBAT (tereftalato de adipato de polibutileno), PHA (polihidroxiácido alcanoato), PHB (poli-β-hidroxi-butarato), PHH (polihidroxi-hexanoato), PBS (succinato de polibutileno), PLA (ácido poliláctico), PCL (poli-caprolactona), PBSA (adipato de succinato de polibutileno), almidón plastificado y mezclas de los mismos en todas las proporciones.
- 10 3. Artículo multicapa según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el poliéster de la capa A se selecciona de PBAT, PLA y mezclas de los mismos en todas las proporciones.
4. Artículo multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la composición de la capa B comprende al menos 0,002% de enzima, más ventajosamente al menos 0,05%.
- 15 5. Artículo multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los polímeros que constituyen la capa B se seleccionan de poliésteres o materiales de barrera tales como PVOH (alcohol polivinílico), PVCD (policloruro de vinilo), PGA (ácido poliglicólico), celulosa, proteínas de la leche o polisacáridos y mezclas de los mismos en todas las proporciones.
6. Artículo multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la capa B comprende un polímero que soporta enzimas que tiene una temperatura de fusión inferior a 140°C y/o una temperatura de transición vítrea inferior a 70°C y un polisacárido.
- 20 7. Artículo multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que comprende al menos una capa C cuya composición comprende materiales de barrera para gases seleccionados de PVOH (alcohol polivinílico), PVCD (policloruro de vinilo), PGA (ácido poliglicólico), celulosa, proteínas de la leche o polisacáridos y mezclas de los mismos en todas las proporciones.
8. Artículo multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que está coextruido.
- 25 9. Artículo multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que tiene un espesor inferior a 250 μm, preferiblemente inferior a 100 μm, 50 μm, 40 μm o 30 μm, más preferiblemente de 10 a 20 μm.
10. Artículo multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que tiene un espesor superior a 150 μm, preferiblemente inferior a 5.000 μm, más preferiblemente de 250 a 3.000 μm.
11. Película, caracterizada por que comprende un artículo multicapa según la reivindicación 9.
- 30 12. Uso de un material multicapa según la reivindicación 10 para la preparación de una taza, un plato, una cápsula de bebida, una bandeja o un blíster de envasado.