

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 887 934**

51 Int. Cl.:

C08K 3/34

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2013 PCT/GB2013/051569**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13190274**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2013 E 13730064 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.04.2021 EP 2861658**

54 Título: **Composiciones biodegradables**

30 Prioridad:

18.06.2012 GB 201210800

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

29.12.2021

73 Titular/es:

**IMERTECH SAS (100.0%)
43, quai de Grenelle
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

BIRD, MICHAEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 887 934 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

Composiciones biodegradables

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que son adecuadas para su uso en la producción de productos o artículos de biopolímero, por ejemplo, películas de biopolímero. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones y productos biopoliméricos, por ejemplo, películas, que comprenden un polímero y una carga mineral en partículas que comprende una arcilla calcinada en partículas que es caolín calcinado. La presente invención también se refiere a métodos para producir dichas composiciones y productos biopoliméricos y usos de los mismos. Por ejemplo, la presente invención se refiere al uso de dichos productos biopoliméricos para empacado, en particular empacado de alimentos. La presente invención también se refiere al uso de una arcilla calcinada que es caolín calcinado, como aditivo de compostaje en dichas composiciones y productos.

15 Antecedentes de la invención

El uso de plásticos se ha convertido en un lugar común con aplicaciones que van desde una simple envoltura de película hasta compuestos avanzados utilizados en la industria aeroespacial. En la mayoría de los casos, el desempeño del polímero elegido por sí solo es insuficiente para cumplir los requisitos de la aplicación y, por lo tanto, también se pueden usar aditivos como se ilustra en el documento US2005203208. Dichos aditivos pueden incluir pigmentos para mejorar la estética, cargas para mejorar las propiedades mecánicas o estabilizadores para evitar la degradación del polímero y la pérdida de desempeño. La adición de un mineral generalmente se considera deseable dado su bajo costo en comparación con el polímero que se va a cargar. La estabilidad de un polímero cargado puede afectar su "aptitud para el uso" en una aplicación si se requiere una vida útil de desempeño requerida. Sin embargo, en otras aplicaciones, como el empacado, a veces puede ser beneficioso tener una degradación acelerada para eliminar el material del medio ambiente.

El uso de una carga puede afectar la estabilidad de un polímero y puede cambiar el desempeño. Los plásticos biodegradables se pueden clasificar ampliamente en dos categorías, a saber, polímeros biodegradables y biopolímeros. Los polímeros biodegradables son polímeros sintéticos a base de petróleo que tienen un cierto grado de biodegradabilidad inherente, mientras que los biopolímeros son naturales o derivados de polímeros naturales. Los biopolímeros, a diferencia de los polímeros biodegradables, pueden descomponerse en productos metabólicos naturales por la actividad fúngica o bacteriana.

La producción de biopolímeros es todavía relativamente pequeña y cara en comparación con la producción de polímeros a base de petróleo. Aparte de las cuestiones relacionadas con la disponibilidad y el costo, los biopolímeros aún no cumplen completamente los requisitos de los fabricantes. Sigue habiendo desafíos en relación con el procesamiento asociado y el desempeño del material. Además, parece que se han realizado muy pocas investigaciones sobre el efecto que tiene un mineral sobre la tasa de compostabilidad de un biopolímero.

Un objeto de la presente invención es la provisión de biopolímeros cargas que abordan al menos algunos de los problemas descritos en el presente documento. En particular, un objeto de la presente invención es la provisión de biopolímeros cargas con biodegradabilidad buena o mejorada (por ejemplo, compostabilidad) que se logra preferiblemente sin comprometer significativamente las propiedades mecánicas. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar biopolímeros cargas con procesabilidad buena o mejorada en comparación con el biopolímero sin cargar o los biopolímeros cargas conocidos.

50 Sumario de la invención

La presente invención se define en y por las reivindicaciones adjuntas.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende un biopolímero y una carga mineral en partículas en la que la carga mineral en partículas comprende una arcilla calcinada en partículas, en la que la arcilla calcinada en partículas es caolín calcinado.

La composición puede comprender al menos un biopolímero, que puede denominarse resina de biopolímero. El término "resina" significa un material polimérico, ya sea sólido o líquido, antes de darle forma a un artículo de plástico, tal como una película de polímero. Por consiguiente, determinadas realizaciones de la presente invención proporcionan una composición que comprende una resina biopolimérica y una carga mineral en partículas en la que la carga mineral en partículas comprende una arcilla calcinada en partículas en la que la arcilla calcinada en partículas es caolín calcinado.

Los biopolímeros para uso de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención pueden moldearse o conformarse en artículos o productos finales tales como empaques, incluyendo películas y similares. Como tal, la composición de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención puede denominarse composición

bioplástica. Los biopolímeros se pueden descomponer en productos metabólicos naturales por la actividad fúngica o bacteriana.

Los ejemplos adecuados de biopolímeros para su uso en la presente invención se dan por uno o más de los siguientes:

5 ácido poliláctico (PLA); poligliconato; poli(dioxanona); polihidroxialcanoato (PHA), por ejemplo, polihidroxibutirato (PHB), poli-3-hidroxibutirato (P3HB), polihidroxiacalarato (PHV), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxiacalarato). Por consiguiente, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición que comprende uno o más de: ácido poliláctico (PLA); poligliconato; poli(dioxanona); polihidroxialcanoato (PHA), por ejemplo, polihidroxibutirato (PHB), poli-3-hidroxibutirato (P3HB), polihidroxiacalarato (PHV), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxiacalarato); y una carga

10 mineral en partículas, en la que la carga mineral en partículas comprende, o consiste en, o consiste esencialmente en una arcilla calcinada en partículas que es un caolín calcinado en partículas, por ejemplo, un caolín calcinado instantáneamente en partículas. En otro aspecto más, la presente invención proporciona una composición que comprende polihidroxialcanoato (PHA) y una carga mineral en partículas en la que la carga mineral en partículas comprende, o consiste en, o consiste esencialmente en una arcilla calcinada en partículas que es un caolín calcinado

15 en partículas, por ejemplo, un caolín calcinado instantáneamente en partículas.

La composición puede ser conformable o conformarse en un producto o artículo, por ejemplo, un producto o artículo de biopolímero. Un ejemplo adecuado de un producto o artículo es una película o película de biopolímero. Por consiguiente, determinadas realizaciones de la presente invención proporcionan un producto o artículo (biopolímero),

20 por ejemplo, una película (biopolímero), formada o formable a partir de una composición de acuerdo con la presente invención. Además, ciertas realizaciones de la presente invención proporcionan un producto o artículo (biopolímero), por ejemplo, una película (biopolímero), formada o formable a partir de un biopolímero o resina de biopolímero, y una carga mineral en partículas, en la que la carga mineral en partículas comprende, o consiste en, o consiste esencialmente en una arcilla calcinada en partículas, que es un caolín calcinado en partículas, por ejemplo, un caolín calcinado instantáneamente en partículas.

25

En aspectos adicionales, se proporcionan métodos para preparar las composiciones y productos o artículos de acuerdo con la invención. Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un proceso de producción para la composición de acuerdo con los diversos aspectos de la invención que comprende

30 mezclar un biopolímero (por ejemplo, una resina de biopolímero) o un precursor de un biopolímero con una carga mineral en partículas en la que la carga mineral en partículas comprende, o consiste en, o consiste esencialmente en arcilla calcinada en partículas, en la que la arcilla calcinada en partículas es caolín calcinado.

A continuación, la composición puede formarse en un producto o artículo de biopolímero, por ejemplo, una película de biopolímero.

35

La película de biopolímero se puede utilizar de forma adecuada en productos de empaque, incluidos productos de empaque de alimentos y productos de empaque de consumo. En un aspecto adicional, se proporciona el uso de un producto biopolimérico o una composición de acuerdo con la presente invención para empaquetar uno o más ítems. El uno o más ítems pueden ser perecederos, por ejemplo, el uno o más ítems pueden ser productos alimenticios. Ciertas realizaciones de la presente invención también se extienden a los productos empaquetados.

40

El término "precursor" aplicado a un componente polimérico lo entenderá fácilmente un experto en la técnica. Por ejemplo, los precursores adecuados pueden incluir uno o más de: monómeros, agentes de reticulación, sistemas de curado que comprenden agentes de reticulación y promotores, o cualquier combinación de los mismos. Cuando, de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención, la carga mineral en partículas se mezcla con precursores del biopolímero, la composición de biopolímero puede formarse posteriormente curando y/o polimerizando los componentes precursores para formar el polímero deseado.

45

La arcilla calcinada es caolín calcinado. El caolín calcinado puede calcinarse parcialmente (por ejemplo, para formar metacaolín) o calcinarse completamente. El caolín calcinado puede calcinarse en remojo o calcinarse instantáneamente. El caolín calcinado puede tratarse superficialmente, por ejemplo, tratarse superficialmente con un organosilano o un propilenglicol.

50

La carga mineral particulada puede tener un diámetro de partícula equivalente medio (d_{50}) que varía de aproximadamente 0.2 μm a aproximadamente 15 μm , por ejemplo, de aproximadamente 0.6 μm a aproximadamente 7 μm , por ejemplo, de aproximadamente 0.6 μm a aproximadamente 3 μm o aproximadamente 1.5 μm o aproximadamente 2 μm hasta aproximadamente 7 μm , o aproximadamente 1.5 μm o aproximadamente 2 μm hasta aproximadamente 3 μm .

55

En un aspecto adicional, se proporciona el uso de una arcilla calcinada como aditivo de compostaje en una composición o un producto que comprende un biopolímero. En cuanto a los otros aspectos de la invención, la arcilla calcinada es caolín calcinado. El caolín calcinado puede calcinarse en remojo o calcinarse instantáneamente.

60

Existen numerosas ventajas asociadas con la presente invención. Por ejemplo, la presente invención proporciona biopolímeros con carga con una biodegradabilidad buena o mejorada (por ejemplo, compostabilidad) que se logra sin

65

comprometer significativamente las propiedades mecánicas (por ejemplo, resistencia a la tracción). Ciertas realizaciones de la presente invención también proporcionan una procesabilidad buena o mejorada en comparación con el biopolímero sin carga correspondiente o los biopolímeros con carga conocidos. En particular, la producción de los biopolímeros cargados en relación con ciertas realizaciones de la presente invención se facilita típicamente por una mayor resistencia a la fusión y una menor adherencia o pegajosidad del polímero.

En los diversos aspectos de la presente invención, la carga mineral en partículas puede ser una carga mineral en partículas procesada.

En los diversos aspectos de la presente invención, la carga mineral en partículas puede consistir en, o consistir esencialmente en arcilla calcinada en partículas, en la que la arcilla calcinada en partículas es caolín calcinado. En lo anterior, el material calcinado puede calcinarse en remojo o calcinarse instantáneamente. Ventajosamente, la carga mineral en partículas puede consistir en, o consistir esencialmente en caolín calcinado instantáneamente.

Cualquier característica de un aspecto de la invención puede aplicarse a cualquier otro aspecto o aspectos de la invención, en cualquier combinación apropiada. En particular, los aspectos de producto, dispositivo o artículo pueden aplicarse a aspectos de método y uso, y viceversa.

Descripción detallada de la invención

Biopolímero

Los biopolímeros son de origen natural o se derivan de polímeros de origen natural. Los biopolímeros pueden ser producidos por organismos vivos y pueden descomponerse en productos metabólicos naturales por la actividad fúngica o bacteriana. Los productos de biopolímeros de acuerdo con la invención son biodegradables de acuerdo con la norma industrial EN 13432. El biopolímero puede ser un homopolímero o un copolímero. El biopolímero puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 80 % en peso basado en el peso total de la composición, por ejemplo, aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 50 % en peso.

Los ejemplos adecuados de biopolímeros para su uso en la presente invención se dan por uno o más de los siguientes: ácido poliláctico (PLA); poligliconato; poli(dioxanona); polihidroxialcanoato (PHA), por ejemplo, polihidroxibutirato (PHB), poli-3-hidroxibutirato (P3HB), polihidroxisalato (PHV), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxisalato). Los biopolímeros mencionados anteriormente se pueden combinar en cualquier combinación para formar una combinación. El biopolímero a ser cargado de acuerdo con la presente invención puede ser un homopolímero o un copolímero. Cualquiera de los biopolímeros mencionados anteriormente se puede proporcionar en forma de homopolímero o presente en un copolímero.

En ciertas realizaciones de la invención, la composición y/o producto/artículo puede tener una pérdida de masa con el tiempo de al menos aproximadamente 10 % en peso después de aproximadamente 4 semanas de acuerdo con EN 13432. Por ejemplo, la presente invención proporciona una composición o producto (o artículo) que comprende un polihidroxialcanoato y aproximadamente 20 % en peso de carga mineral en partículas, en el que la carga mineral en partículas comprende, o consiste en, o consiste esencialmente en un caolín calcinado instantáneamente, teniendo dicha composición o producto o artículo una pérdida de masa con el tiempo de al menos aproximadamente 10 % en peso después de aproximadamente 4 semanas de acuerdo con EN 13432; y/o dicha composición o producto puede tener un valor índice de carbonilo lineal (enlace éster) de aproximadamente 8.5 o menos después de aproximadamente 4 semanas y, opcionalmente, un valor índice de carbonilo lineal (ácido carboxílico) de al menos aproximadamente 1.5 después de aproximadamente 4 semanas y/o dicha composición o producto puede tener una resistencia a la tracción de al menos aproximadamente 20 MPa, por ejemplo, al menos aproximadamente 25 MPa.

Como se mencionó, y a modo de ejemplo, los PHA son un ejemplo adecuado de biopolímero. Para producir PHA, se coloca un cultivo de un microorganismo en un medio adecuado y se alimenta con los nutrientes adecuados. Una vez que la población ha alcanzado un nivel sustancial, se cambia la composición de nutrientes para obligar al microorganismo a sintetizar PHA.

Carga mineral en partículas

Las cargas minerales en partículas adecuadas pueden comprender, consistir o consistir esencialmente en una arcilla calcinada que es caolín calcinado. Las arcillas calcinadas encuentran uso en una variedad de composiciones de aplicación que incluyen composiciones para hacer pinturas, plásticos, cauchos, tintas, selladores, cerámicas, productos cementosos, papel y revestimientos. En estas aplicaciones, ellas imparten a los productos acabados una serie de propiedades deseables como brillo, opacidad, poder cubriente, resistencia (en plásticos) y fricción (en papel). La arcilla calcinada es caolín calcinado. El caolín calcinado puede calcinarse parcialmente (por ejemplo, metacaolín) o calcinarse completamente. El caolín calcinado puede calcinarse en remojo o calcinarse instantáneamente. El caolín calcinado puede tratarse con un organosilano o un propilenglicol. De manera ventajosa, la carga mineral en partículas comprende, consiste en o consiste esencialmente en caolín calcinado instantáneamente que proporciona una

capacidad de compostaje particularmente buena cuando se usa en las composiciones y productos de biopolímero de acuerdo con la presente invención.

- 5 En lo sucesivo, la invención tenderá a discutirse en términos de un caolín calcinado y en relación con los aspectos en los que el caolín calcinado se transforma en un producto de película. Sin embargo, la invención no debe interpretarse como limitada a tales realizaciones.

10 El caolín calcinado es particularmente adecuado para su uso de acuerdo con la presente invención. El componente principal del caolín es la caolinita, que tiene la fórmula general $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$. Los caolines calcinados son caolines que se han convertido del caolín hidratado correspondiente (de origen natural) en la forma deshidroxilada mediante métodos térmicos. Dependiendo de las condiciones utilizadas, el cambio químico puede ser parcial o total. La calcinación cambia la estructura del caolín de cristalina a amorfa. El grado en el que el caolín hidratado sufre cambios en forma cristalina puede depender de la cantidad de calor a la que se somete. Inicialmente, la deshidroxilación del caolín hidratado se produce al exponerse al calor. A temperaturas por debajo de aproximadamente 850-900 °C, se considera que el producto está virtualmente, pero no completamente, deshidroxilado, y la estructura amorfa resultante se denomina comúnmente metacaolín. Con frecuencia, la calcinación a esta temperatura se denomina calcinación parcial y el producto también puede denominarse caolín parcialmente calcinado. El estado del metacaolín puede determinarse convenientemente mediante pruebas de solubilidad en ácido porque la alúmina en la arcilla (de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) es virtualmente completamente soluble en ácido mineral fuerte. El calentamiento adicional a temperaturas por encima de aproximadamente 900-950 °C da como resultado cambios estructurales adicionales tales como densificación. La calcinación a estas temperaturas más altas se denomina comúnmente calcinación completa y el producto se denomina comúnmente caolín completamente calcinado. Una calcinación adicional puede provocar la formación de mullita, que es un silicato de aluminio muy estable.

25 Los métodos para preparar caolines calcinados están establecidos desde hace mucho tiempo y son bien conocidos por los expertos en la técnica. El horno, horno u otro aparato de calentamiento utilizado para efectuar la calcinación del caolín hidratado puede ser de cualquier tipo conocido. Un procedimiento típico implica calentar caolín en un horno, por ejemplo, un horno rotatorio convencional. Típicamente, el caolín puede introducirse en el horno como un extruido de una amasadora o como alimento en grumos de un secador. El contenido de humedad inicial típico puede estar entre el 10 % y el 25 % en peso para facilitar la extrusión del caolín o aglutinar el alimento en grumos. A medida que el caolín pasa por el horno, el extruido se descompone en gránulos como resultado del proceso de calcinación. Puede añadirse una pequeña cantidad de un aglutinante (como alumbre) al caolín para proporcionar "resistencia verde" al caolín para evitar que el caolín se descomponga completamente en forma de polvo durante el proceso de calcinación. La temperatura dentro del horno debe estar dentro de un intervalo especificado y dependerá, hasta cierto punto, de si se desea hacer caolín totalmente calcinado o parcialmente calcinado. Puede usarse una temperatura relativamente baja de aproximadamente 800 °C dando como resultado metacaolín. Una temperatura más alta, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 900 °C a aproximadamente 1200 °C, por ejemplo, aproximadamente 1050 °C a aproximadamente 1150 °C, dará como resultado un caolín completamente calcinado.

40 El período de tiempo para la calcinación del caolín para producir metacaolín se basa en la temperatura en el horno al que se somete el caolín. Generalmente, cuanto mayor es la temperatura, menor es el tiempo de calcinación y, a la inversa, cuanto menor es la temperatura, mayor es el tiempo de calcinación. Cualquier tipo de metacaolín es adecuado para su uso de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos particulares de metacaolines adecuados para su uso en la presente invención incluyen disponibles comercialmente (de Imerys), Metastar 501 TM, Opacilite TM, Argical M1000 TM, Argical M1200 S TM, Polestar 450 TM. El metacaolín puede poseer ventajosamente del 12 al 18 % en peso de alúmina, según se determina mediante el ensayo de solubilidad en ácido. Un método adecuado implica la extracción de aluminio soluble en ácido nítrico concentrado (grado Analar) y la concentración de aluminio en solución se determina mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) utilizando un espectrómetro de emisión Thermo Electron Iris-AP y 1000 ppm de Solución estándar Spectrosol Al Merck BDH. Los ejemplos particulares de caolines totalmente calcinados adecuados para su uso en la presente invención incluyen Polestar 200R TM, Polestar 200P TM, Gloma TM, Glomax LL TM, Argical 88R TM comercialmente disponibles (de Imerys).

55 El proceso de calcinación utilizado puede ser la calcinación en remojo, es decir, en el que el caolín o la arcilla hidratados se calcinan durante un período de tiempo durante el cual la química del material cambia gradualmente por el efecto del calentamiento. La calcinación puede ser, por ejemplo, durante un período de al menos 1 minuto, en muchos casos al menos 10 minutos, por ejemplo, de 30 minutos a cinco o más horas. Los dispositivos conocidos adecuados para llevar a cabo la calcinación por remojo incluyen hornos de alta temperatura, hornos rotativos y hornos verticales.

60 Alternativa y ventajosamente, el proceso de calcinación puede ser una calcinación instantánea, en la que típicamente, la arcilla hidratada o el caolín se calientan rápidamente durante un período de menos de un segundo, por ejemplo, menos de 0.5 segundos. La calcinación instantánea se refiere a calentar un material a una velocidad extremadamente rápida, casi instantáneamente. La velocidad de calentamiento en un calcinador instantáneo puede ser del orden de 56.000 °C por segundo o más. Es particularmente ventajoso que el caolín calcinado se prepare mediante calcinación instantánea, en la que la arcilla puede, por ejemplo, exponerse a una temperatura superior a 500 °C durante un tiempo no superior a 5 segundos. La arcilla se puede calcinar a una temperatura en el intervalo de 550 °C a 1200 °C; durante

períodos de microsegundos, la temperatura puede alcanzar los 1500 °C. La arcilla se puede calcinar a una temperatura en el intervalo de 800 °C a 1100 °C; por ejemplo, una temperatura en el intervalo de 900 °C a 1050 °C; por ejemplo, una temperatura en el intervalo de 950 °C a 1000 °C. La arcilla se puede calcinar durante un tiempo inferior a 5 segundos; por ejemplo, por menos de 1 segundo; por ejemplo, durante menos de 0.5 segundos; por ejemplo, durante menos de 0.1 segundos. La calcinación instantánea de las partículas de caolín da lugar a una formación de ampollas relativamente rápida de las partículas provocada por una deshidroxilación relativamente rápida del caolín. Durante la calcinación se genera vapor de agua que puede expandirse extremadamente rápido, de hecho, generalmente más rápido de lo que el vapor de agua puede difundirse a través de la estructura cristalina de las partículas. Las presiones generadas son suficientes para producir huecos sellados a medida que se eliminan los grupos hidroxilo de la capa intermedia, y son los espacios, los huecos o las ampollas de las capas intermedias hinchados entre las plaquetas de caolín los que tipifican los caolines calcinados instantáneamente y les confieren propiedades características.

El proceso de calcinación instantánea se puede llevar a cabo inyectando la arcilla (caolín) en una cámara de combustión u horno en el que se puede establecer un vórtice para eliminar rápidamente la arcilla calcinada de la cámara de combustión. Un horno adecuado sería uno en el que se establezca una zona de calentamiento de flujo de fluido toroidal tal como el dispositivo descrito en el documento WO 99/24360 y las solicitudes correspondientes US 6334894 y US 6136740.

La carga mineral particulada, antes de la calcinación, puede prepararse mediante una ligera trituración, por ejemplo, trituración o molienda de un mineral grueso para proporcionar una desestratificación adecuada del mismo y para proporcionar la finura deseada y la distribución del tamaño de partícula (psd). La trituración se puede llevar a cabo mediante el uso de perlas o gránulos de un plástico, por ejemplo, ayuda de nilón, esmerilado o fresado. También se pueden utilizar medios cerámicos, sílice o arena. Para mejorar la dispersión de la carga mineral en partículas en la resina polimérica, se puede usar molienda por chorro o molienda por energía fluida; consulte US 6145765 y US 3932194 para obtener más detalles. El mineral grueso se puede refinar para eliminar las impurezas y mejorar las propiedades físicas mediante procedimientos bien conocidos. El mineral puede tratarse mediante un procedimiento de clasificación de tamaño de partícula conocido, por ejemplo, tamizado y/o centrifugado, para obtener partículas que tengan un valor dso y/o inclinación deseados. La carga mineral en partículas se puede filtrar y secar.

Opcionalmente, la arcilla calcinada se puede triturar hasta la finura deseada y la distribución del tamaño de partícula. En un método particular para preparar un caolín calcinado, un caolín en partículas calcinadas finas disponible comercialmente (que puede, por ejemplo, tener una distribución de tamaño de partícula tal que aproximadamente el 79 % en volumen de las partículas tienen un diámetro de partícula menor de 5 µm y/o aproximadamente el 57 % en volumen de las partículas tienen un diámetro de partícula inferior a 2 µm) se tritura hasta obtener la finura deseada y la distribución del tamaño de partícula. Un material de partida de caolín calcinado en partículas de este tipo puede ser, por ejemplo, los finos recuperados de los gases de escape calientes que salen del calcinador durante el proceso normal de calcinación. En el documento US-5713998 y las publicaciones a las que se hace referencia en él se describen ejemplos de dichos finos. La trituración se logra preferiblemente mediante el uso de técnicas de procesamiento convencionales tales como molienda de arena (por ejemplo, molienda de arena húmeda en suspensión), molienda (por ejemplo, molienda de bolas en seco o molienda con energía de fluido), centrifugación, clasificación del tamaño de partículas, filtración, secado y similares. Se prefiere la molienda en arena húmeda, en cuyo caso la reducción del tamaño de partícula deseada se logra típicamente después de una entrada de trabajo de aproximadamente 110 kilovatios-hora por tonelada, y luego el caolín se filtra preferiblemente, se seca a 80 °C y se muele para proporcionar el producto final. En otro ejemplo, el caolín hidratado puede calcinarse instantáneamente calentándolo rápidamente durante un período corto (por ejemplo, aproximadamente un segundo), enfriado y luego molido con arena húmeda, filtrado, secado y molido generalmente de la misma manera que se describe anteriormente.

El caolín calcinado instantáneamente, para uso en las composiciones y productos (biopolímeros), por ejemplo, las películas, de acuerdo con la presente invención, pueden tener típicamente un peso específico menor que el caolín hidratado, y algunas veces también menor que el caolín calcinado en remojo, tal como, por ejemplo, menor o igual a aproximadamente 2.4, por ejemplo, menor o igual a aproximadamente 2.2.

Las partículas de la carga mineral particulada para su uso en la presente invención pueden tener un área superficial específica (medida por el método de absorción de nitrógeno líquido BET ISO 5794/1) de al menos aproximadamente 5 m² g⁻¹, por ejemplo, al menos aproximadamente 7 m² g⁻¹, al menos aproximadamente 10 m² g⁻¹ o al menos aproximadamente 12 m² g⁻¹.

La carga mineral en partículas se puede secar antes de su inclusión en la composición. Por ejemplo, la carga se puede secar antes de combinarla con una resina de biopolímero. Normalmente, la carga se puede secar en un horno convencional a aproximadamente 80 °C. El biopolímero se puede secar en un horno de vacío a aproximadamente 80 °C. La carga particulada se puede secar hasta un grado tal que la carga particulada tenga y mantenga un contenido de agua (o humedad) adsorbida no mayor de aproximadamente 0.5 % en peso, por ejemplo, y de manera particularmente ventajosa, no mayor de aproximadamente 0.1 % en peso basado en el peso seco de la carga en partículas. Esto incluye cargas minerales en partículas recubiertas y no recubiertas. Los niveles bajos de agua adsorbida son particularmente beneficiosos cuando la carga se usa para formar películas transpirables.

Deseablemente, la carga mineral en partículas, incluso cuando está revestida o no revestida, no es susceptible de una absorción sustancial de humedad adicional. La carga mineral particulada puede, por ejemplo, tener un nivel de humedad no mayor de aproximadamente 0.5 % en peso, por ejemplo, no mayor de aproximadamente 0.1 % en peso después de la exposición a una atmósfera de 80 % o más de humedad relativa durante 40 horas a una temperatura de 20 °C.

La carga mineral en partículas puede estar libre o sustancialmente libre de compuestos higroscópicos o hidrófilos. Por ejemplo, durante la trituration de la carga mineral en partículas, la trituration se puede llevar a cabo en ausencia de compuestos higroscópicos o hidrófilos añadidos, o si se tritura en húmedo, cualquier dispersante empleado puede minimizarse y/o eliminarse posteriormente de la carga de una manera conocida. Por ejemplo, no más de aproximadamente 0.05 % en peso de un componente hidrófilo puede estar presente en la carga mineral en partículas basado en el peso seco de la carga mineral en partículas. Por ejemplo, no más de aproximadamente 0.05 % en peso de un dispersante, por ejemplo, un dispersante hidrófilo, puede estar presente en la carga mineral en partículas en base al peso seco de la carga mineral en partículas. Un ejemplo de tal dispersante es el poliacrilato de sodio. El nivel de humedad se puede medir de una manera conocida, por ejemplo, mediante un aparato de titulación Karl Fischer (KF). En este método, el agua puede eliminarse de la muestra mediante calentamiento y luego medirse usando la reacción cuantitativa del agua con yodo. En la titulación KF coulométrica, la muestra se agrega a una solución de piridina-metanol (con yodo y dióxido de azufre como componentes principales). El yodo generado electrolíticamente en el ánodo reacciona con el agua. La cantidad de agua se puede determinar directamente a partir de la cantidad de carga eléctrica necesaria para la electrólisis.

Después de la trituration, la carga mineral particulada puede tener un tamaño medio de partícula (d_{50}) que varía de aproximadamente 0.2 μm a aproximadamente 15 μm , por ejemplo, de aproximadamente 0.6 μm a aproximadamente 7 μm , por ejemplo, de aproximadamente 0.6 μm a aproximadamente 3 μm o aproximadamente 2 μm , o de aproximadamente 1.5 μm o de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 7 μm , o de aproximadamente 1.5 μm o de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 3 μm .

A menos que se indique lo contrario, las propiedades de tamaño de partícula a las que se hace referencia en este documento para la carga mineral en partículas o las cargas especificadas (es decir, arcilla calcinada, caolín calcinado, etc.) se miden de una manera bien conocida por sedimentación de la carga o material mineral en partículas en condición completamente dispersada en un medio acuoso utilizando una máquina Sedigraph 5100 suministrada por Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, Georgia, EE. UU. (teléfono: +17706623620; sitio web: www.micromeritics.com), a la que se hace referencia en el presente documento como una "unidad Micromeritics Sedigraph 5100". Una máquina de este tipo proporciona medidas y un gráfico del porcentaje acumulado en peso de partículas que tienen un tamaño, denominado en la técnica el "diámetro esférico equivalente" (e.s.d), menor que los valores e.s.d dados. El tamaño medio de partícula d_{50} es el valor determinado de esta manera de la partícula e.s.d al que hay un 50 % en peso de partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que ese valor d_{50} . El d_{98} y el d_{90} son los valores determinados de esta manera de la partícula e.s.d. en el que hay 98 % y 90 %, respectivamente, en peso de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que el valor d_{98} o d_{90} .

Composiciones y productos poliméricos

Las cargas minerales en partículas de acuerdo con la presente invención pueden incorporarse en composiciones que pueden ser formables o formarse en productos biopoliméricos. Los productos biopoliméricos pueden ser adecuados para su uso en empaques, por ejemplo, empaques de alimentos. El producto de biopolímero puede tener la forma de una película que puede ser transpirable o no transpirable.

El producto de biopolímero comprende un biopolímero y una carga mineral en partículas en la que la carga comprende o consiste en, o consiste esencialmente en una arcilla calcinada en partículas que es caolín calcinado. El producto de biopolímero se forma o se puede conformar a partir de una composición de polímero que comprende una resina de biopolímero y una carga mineral en partículas en la que la carga comprende o consiste en, o consiste esencialmente en una arcilla calcinada en partículas. El término resina significa un material polimérico, ya sea sólido o líquido, antes de darle forma a un artículo tal como una película polimérica. Las resinas biopoliméricas adecuadas incluyen resinas biopoliméricas termoplásticas tales como una o más de las siguientes: ácido poliláctico (PLA); poligliconato; poli(dioxanona); polihidroxialcanoato (PHA), por ejemplo, polihidroxibutirato (PHB), poli-3-hidroxibutirato (P3HB), polihidroxivalarato (PHV), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato). Los biopolímeros mencionados anteriormente se pueden combinar en cualquier combinación para formar una combinación. El biopolímero a ser cargado de acuerdo con la presente invención puede ser un homopolímero o un copolímero. Cualquiera de los biopolímeros mencionados anteriormente se puede proporcionar en forma de homopolímero o presente en un copolímero.

Antes de su uso, la resina de biopolímero se puede secar hasta que se alcance el nivel de sequedad requerido.

Opcionalmente, el producto polimérico, por ejemplo, la película de polímero puede comprender además uno o más aditivos. Los ejemplos de aditivos útiles incluyen, pero no se limitan a, agentes opacificantes, pigmentos, colorantes, agentes deslizantes, antioxidantes, agentes antivaho, agentes antiestáticos, agentes antibloqueo, aditivos de barrera contra la humedad, aditivos de barrera para gases, resinas de hidrocarburos o ceras de hidrocarburos.

La carga mineral particulada, que puede o no haber sido tratada superficialmente, puede estar presente típicamente en una concentración de aproximadamente 2 % en peso o aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 60 % en peso o aproximadamente 80 % en peso, en peso del producto polimérico final, o de la composición cargada, por ejemplo, de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso o de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso.

Para su uso en películas transpirables, la carga particulada, que puede o no haber sido tratada en la superficie, puede incorporarse en composiciones poliméricas y típicamente está presente en una concentración de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 55 % en peso en peso de la película de polímero final, por ejemplo, de aproximadamente el 45 % en peso a aproximadamente el 55 % en peso. La resina de biopolímero y el material de carga se pueden secar independientemente antes de mezclar.

La resina de biopolímero se puede fundir (o ablandar de otro modo) antes de la formación del producto polimérico, y el polímero normalmente no se someterá a ninguna transformación química adicional. Después de la formación del producto biopolimérico, la resina biopolimérica se enfría y se deja endurecer.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden procesarse para formar o incorporarse a productos de cualquier manera adecuada. La composición puede prepararse mediante métodos que son bien conocidos en la técnica en general, en los que una carga mineral en partículas y una resina de biopolímero se mezclan en proporciones adecuadas para formar una combinación (denominada "composición"). La resina de biopolímero puede estar en forma líquida para permitir que las partículas de la carga se dispersen en ella. Cuando las resinas de biopolímero son sólidas a temperatura ambiente, puede ser necesario fundir la resina de biopolímero antes de que se pueda lograr la composición. En algunas realizaciones, la carga mineral particulada se puede mezclar en seco con partículas de la resina de biopolímero, logrando la dispersión de las partículas en la resina cuando se obtiene la masa fundida antes de formar un producto tal como una película a partir de la masa fundida, por ejemplo, en una extrusora en sí.

En ciertas realizaciones de la invención, la resina de biopolímero y la carga mineral en partículas y, si es necesario, cualquier otro aditivo opcional, pueden formarse en un lote maestro adecuada mediante el uso de un mezclador/mezclador adecuado de una manera conocida per se, y puede granularse, por ejemplo, mediante el uso de una extrusora de un solo tornillo o una extrusora de doble tornillo que forma hebras que pueden cortarse o romperse en gránulos. El mezclador puede tener una única entrada para introducir la carga y la resina de biopolímero juntos. Alternativamente, se pueden proporcionar entradas separadas para la carga y la resina de biopolímero. Los mezcladores adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Coperion (anteriormente Werner & Pfleiderer).

Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden procesarse para formar o incorporarse en productos tales como películas de cualquier manera adecuada. Los métodos para fabricar películas de (bio) polímero son bien conocidos por los expertos en la técnica y pueden prepararse de manera convencional. Los métodos conocidos incluyen el uso de procesos de fundición, extrusión y soplado. Por ejemplo, se pueden utilizar líneas de película soplada por extrusión. Para aquellos casos en los que se utilizan combinaciones de polímeros, se pueden utilizar técnicas de coextrusión. Los métodos de coextrusión son bien conocidos por el experto en la materia. Normalmente, dos o más corrientes de resina polimérica fundida se unen en una única corriente extruida de tal manera que las resinas se unen entre sí pero no se mezclan. Generalmente, se requiere una extrusora separada para cada corriente y las extrusoras están unidas de modo que los extruidos puedan fluir juntos de una manera apropiada para la aplicación deseada. Para fabricar películas en capas, se pueden usar varias extrusoras en combinación y alimentar juntas en una boquilla compleja que fusionará cada una de las corrientes de resina en una película en capas o material sándwich.

Las películas fabricadas de acuerdo con la presente invención pueden tener un tamaño y un grosor apropiados para la aplicación final. Por ejemplo, el espesor medio de la película puede ser menor de aproximadamente 250 μm , por ejemplo, de aproximadamente 5 μm a menos de aproximadamente 250 μm , por ejemplo, de aproximadamente 30 μm a 50 μm . Para películas transpirables, el grosor de la película puede ser de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 25 μm , por ejemplo, de aproximadamente 8 μm a aproximadamente 18 μm , por ejemplo, de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 15 μm .

El uso de cargas en películas transpirables se describe en los documentos WO 99/61521 y US6569527 B1.

En la fabricación de una película transpirable, se puede producir en primer lugar una mezcla o lote maestro de la resina y la carga mediante mezcla y combinación antes de las etapas de producción de la película. La mezcla de ingredientes a combinar por combinación puede incluir, además de la resina y la carga mineral en partículas, otros ingredientes opcionales conocidos empleados en películas termoplásticas, por ejemplo, uno o más de agentes aglutinantes, plastificantes, lubricantes, antioxidantes, absorbentes de ultravioleta, tintes, colorantes. Un agente de unión o pegajosidad, cuando se emplea, puede facilitar la unión de la película después de la formación a otro miembro, por ejemplo, una capa fibrosa no tejida, o una o más capas no porosas.

La resina, la carga y, si es necesario, otros aditivos opcionales, pueden mezclarse mediante el uso de un mezclador/mezclador adecuado, por ejemplo, una mezcladora Henschel, una supermezcladora, una mezcladora de tambor o similar, y se amasa y se puede granular, por ejemplo, mediante el uso de una extrusora de un solo tornillo o una extrusora de doble tornillo que forma hebras que pueden cortarse o romperse en gránulos. El lote maestro o la combinación, por ejemplo, en forma de gránulos, se puede fundir y moldear o dar forma a una película mediante el uso de una máquina de moldeo y formación de películas conocida.

La película puede ser una película soplada, una película fundida o una película extruida. La película, tal como se formó inicialmente, puede ser generalmente demasiado gruesa y demasiado ruidosa, ya que tiende a hacer un sonido de traqueteo cuando se agita y es posible que la película aún no tenga un grado suficiente de transpirabilidad según se mide por su tasa de transmisión de vapor de agua. En consecuencia, la película se puede calentar, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 5 °C menor que el punto de fusión del polímero termoplástico o más, y luego se estira al menos aproximadamente 1.2 veces, por ejemplo, al menos aproximadamente 2.5 veces, su longitud original para adelgazar la película y hacerla porosa.

Una característica adicional del proceso de adelgazamiento es el cambio en la opacidad de la película. Una vez formada, la película es relativamente transparente pero después de estirla se vuelve opaca. Además, mientras que la película se orienta durante el proceso de estiramiento, también se vuelve más suave y no tiene el grado de traqueteo que tenía antes del estiramiento. Teniendo en cuenta todos estos factores, y el deseo de tener una tasa de transmisión de vapor de agua de, por ejemplo, al menos 100 gramos por metro cuadrado por 24 horas, la película puede, por ejemplo, diluirse hasta tal punto que tenga un peso por unidad de área de menos de aproximadamente 35 gramos por metro cuadrado para aplicaciones de artículos absorbentes para el cuidado personal y un peso por unidad de área de menos de aproximadamente 18 gramos por metro cuadrado para ciertas otras aplicaciones.

La máquina de moldeo y formación de película puede comprender, por ejemplo, una extrusora equipada con una boquilla en T o similar o una máquina de moldeo por inflado equipada con una boquilla circular. La producción de la película puede llevarse a cabo en algún momento después de la producción del lote maestro, posiblemente en una planta de fabricación diferente. En algunos casos, el lote maestro se puede formar directamente en la película sin producir un producto intermedio, por ejemplo, granulando.

La película se puede estirar en al menos una dirección uniaxial a una temperatura desde la temperatura ambiente hasta el punto de ablandamiento de la resina de una manera conocida, como un método de rodillo o un método de tensado para provocar la separación interfacial de la resina y la carga mineral en partículas entre sí, por lo que se puede preparar una película porosa. El estiramiento se puede llevar a cabo en un paso o en varios pasos. El aumento por estiramiento determina la rotura de la película con un estiramiento alto, así como la transpirabilidad y la transmisión de vapor de humedad de la película obtenida, por lo que es deseable evitar un aumento de estiramiento excesivamente alto y un aumento de estiramiento excesivamente bajo. El aumento de estiramiento está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1.2 a 5 veces, por ejemplo, de aproximadamente 1.2 a 4 veces en al menos una dirección uniaxial. Si se lleva a cabo un estiramiento biaxial, es posible que, por ejemplo, se aplique el estiramiento en una primera dirección en la dirección de la máquina o una dirección perpendicular a la misma, y luego se aplique el estiramiento en una segunda dirección en ángulo recto con la primera dirección. Alternativamente, el estiramiento biaxial puede realizarse simultáneamente en la dirección de la máquina y en la dirección perpendicular a la misma.

Después del estiramiento, se puede llevar a cabo un tratamiento de termofijación si se requiere para estabilizar la forma de los huecos obtenidos. El tratamiento de termofijado puede ser, por ejemplo, un tratamiento de termofijado a una temperatura en el intervalo desde el punto de ablandamiento de la resina hasta una temperatura menor que el punto de fusión de la resina durante un período de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 100 segundos. Preferiblemente, el espesor debe ser tal que obtenga una película que no se rasgue ni se rompa y que tenga la suavidad y el tacto adecuados.

Para los propósitos de la presente invención, una película es transpirable si tiene una tasa de transmisión de vapor de agua de al menos 100 g/m²/24 horas calculada usando el método de prueba descrito en el documento US-A-5695868. La película transpirable puede tener una tasa de transmisión de vapor de agua de al menos 3000 g/m²/24 horas calculada de acuerdo con ASTM E96/E96M-05. Generalmente, una vez que se forma la película, tendrá un peso por unidad de área de menos de aproximadamente 100 gramos por metro cuadrado y después de estirar y adelgazar su peso por unidad de área será menos de aproximadamente 35 gramos por metro cuadrado y más deseablemente menos de unos 18 gramos por metro cuadrado. La película porosa se puede utilizar de forma adecuada en aplicaciones que requieran suavidad, por ejemplo, como hoja de respaldo de pañales desechables.

La película porosa o transpirable preparada de acuerdo con la presente invención puede tener una transpirabilidad, transmisión de vapor de humedad y sensación adecuadas, así como excelentes propiedades mecánicas y propiedades adhesivas a largo plazo. Por lo tanto, la película transpirable se puede utilizar adecuadamente en productos tales como pañales desechables, almohadillas absorbentes de fluidos corporales y sábanas; materiales médicos como batas quirúrgicas y materiales de base para compresas calientes; materiales de vestir como jerséis, ropa impermeable; materiales de construcción como papeles pintados y materiales impermeables para techos y revestimientos de casas; materiales de empaque para empacar desecantes, agentes deshumidificantes, desoxidantes, insecticidas,

calentadores corporales desechables; materiales de empaque para mantener la frescura de diversos artículos y alimentos; separadores para las celdas; y similares. La película transpirable es particularmente deseable como material utilizado en productos tales como pañales desechables y almohadillas absorbentes de fluidos corporales. En tales productos, la película transpirable puede formarse en un compuesto o laminado con una o más capas, por ejemplo, una capa fibrosa no tejida, por ejemplo, por un adhesivo o agente de unión.

Breve descripción de las figuras

La invención se describirá ahora, solo a modo de ejemplo y sin limitación, con referencia a las siguientes figuras y ejemplos, en los que:

La figura 1 es un gráfico de la resistencia a la tracción frente al alargamiento para varias películas de biopolímero cargadas;

La Figura 2 es un gráfico de línea de tendencia lineal del tiempo de compostaje de la muestra frente a la pérdida de masa para varias películas de biopolímero cargadas;

La Figura 3 es un gráfico de las áreas de los picos de enlace éster en decadencia y ácido carboxílico en crecimiento debido a la hidrólisis de los enlaces éster para PHA sin carga;

La Figura 4 es un gráfico de las áreas de los picos de enlace éster en decadencia y ácido carboxílico en crecimiento debido a la hidrólisis de los enlaces éster para PHA cargado de caolín calcinado instantáneamente;

La Figura 5 es un gráfico de las áreas de los picos de enlace éster en decadencia y ácido carboxílico en crecimiento debido a la hidrólisis de los enlaces éster para PHA cargado con caolín;

La Figura 6 es un gráfico de las áreas de los picos de enlace éster en decadencia y ácido carboxílico en crecimiento debido a la hidrólisis de los enlaces éster para PHA cargado de caolín calcinado;

La Figura 7 es un gráfico de las áreas de los picos del enlace éster en decadencia y del ácido carboxílico en crecimiento debido a la hidrólisis de los enlaces éster para el PHA cargado de carbonato de calcio;

La Figura 8 es una imagen SEM de una superficie de PHA sin cargar después del compostaje;

La Figura 9 es una imagen SEM de una superficie de PHA cargada con caolín calcinado instantáneamente después del compostaje.

Ejemplos

Métodos de prueba y muestras

Los detalles relacionados con los minerales probados se exponen en la Tabla 1. Todos los minerales estaban sin revestir excepto el carbonato de calcio que estaba revestido con un ácido graso. Todas las muestras están disponibles comercialmente en Imerys Minerals UK Ltd.

Tabla 1

	Caolín hidratado	Caolín calcinado instantáneamente	Caolín calcinado remojado	Carbonato de calcio
Brillo (ISO)	86.5	86.2	89.4	94.4
Amarillez (ECC)	4.2	2.9	4.4	0.8
<2 μm (%)	95	60	53	71
d ₅₀ (μm)	0.4	1.6	1.9	1.3
Área de superficie (m ² /g)	13.5	11.5	7.5	5.0
pH	4.5	5.5	6.5	Recubierta

Biopolímeros

La resina de biopolíéster alifática semicristalina de polihidroxialcanoato (PHA) Ecomann PHA EM40010 se obtuvo de Bioresins.eu, una división de A&O FilmPAC Limited, Reino Unido. La muestra obtenida se secó durante 4 horas a 80 °C en un secador desecante Conair Churchill de aire seco.

Medición de las propiedades de la película.

Todas las películas se acondicionaron durante un mínimo de 48 horas a 23 °C, 50 % de humedad relativa antes de la evaluación de las propiedades físicas de las películas.

Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción de las películas se midió siguiendo el método descrito en American Standard Test Method (ASTM) D822-91. Las mediciones se realizaron en un tensómetro Tinius Olsen H10KS equipado con una celda de carga 1KN con una velocidad de separación de 50 mm/min. El alargamiento se calculó a partir del movimiento del cabezal en cruz con las abrazaderas ajustadas a una longitud de calibre de 50 mm. La resistencia a la tracción se indica como el máximo en la curva de tensión frente a deformación para cada muestra. Los resultados generalmente se citan como el promedio de seis muestras.

Medidas de color

Se midió el color de la muestra (CIEL * a * b *) en una pila de película de 10 mm de espesor con el fin de minimizar cualquier error asociado al no lograr suficiente opacidad de la estratificación de las películas. El color de la película se midió utilizando un espectrofotómetro Datacolor 600, utilizando el método descrito en el Método de Prueba de la Organización Internacional de Normalización (ISO) 7724/2, con un iluminante primario de radiación de 6500 K y un ángulo de observación de 10°.

Compostabilidad

La compostabilidad se evaluó de acuerdo con la norma europea EN 13432.

Ejemplo 1

Los minerales de la Tabla 1, (caolín, caolín calcinado instantáneamente, caolín calcinado en remojo y carbonato cálcico recubierto), se secaron a 80 °C en un horno de tiro forzado durante la noche. La resina de biopolíéster alifática semicristalina Ecomann PHA EM40010 también se secó durante 4 horas a 80 °C pero en un secador desecante Conair Churchill de aire seco, ya que es relativamente hidróscopico y absorbe fácilmente la humedad de la atmósfera. Los minerales se premezclaron con el PHA en las proporciones requeridas de carga a polímero. Se prepararon lotes maestros que contenían 10 % en peso, 20 % en peso y 30 % en peso de mineral usando una mezcladora extrusora de doble husillo Baker Perkins con una temperatura de boquilla de 100 °C. El mezclador se hizo funcionar a 300 rpm y la velocidad de alimentación ajustada para mantener un par relativamente constante de aproximadamente el 50 %. Después de la mezcla, los lotes maestros se secaron a 60 °C durante 12 horas en un secador desecante Conair Churchill. Una muestra de PHA virgen también se sometió al mismo régimen de composición para asegurar un historial térmico comparable para el material de referencia.

Las zonas 1 de calentamiento del mezclador (alimentación) a 5 (alimentación) se fijaron a 105 °C y la zona 6 (boquilla) a 100 °C. Las condiciones de composición completas se establecen en la Tabla 1a para la carga del 20 % en peso.

Producción de películas fundidas de los lotes maestros PHA

Se produjeron películas fundidas de 50 mm de calibre de los lotes maestros de PHA que contenían 10 % en peso, 20 % en peso y 30 % en peso de mineral en una extrusora Collin E30M ajustada a una boquilla de ranura de 150 mm con un espacio de boquilla de 1.0 mm. Las películas se extruyeron en un rodillo fundido fraguado a aproximadamente 70 °C y luego se pasa a través de una serie de rodillos para enfriar aún más la película antes de recogerla como un rodillo cilíndrico. El perfil de temperatura se fijó en 160 °C en la boquilla y 160 °C, 155 °C, 150 °C, 140 °C, 135 °C, 130 °C en el cilindro. La velocidad del tornillo fue de 40 rpm con un arrastre de 9.5 m min⁻¹ con una inclinación plana de aproximadamente 100 mm. También se produjo una película de PHA sin carga de referencia en las mismas condiciones de procesamiento. Las condiciones de la película totalmente soplada y fundida se dan en la Tabla 1b.

Tabla 1a Condiciones de composición de lotes maestros compostables en casa al 20 % en peso.

Películas compostables en casa										
Condiciones de combinación para producir lotes maestros al 20 % en peso										
Muestra	Perfil de temperatura (°C)						Condiciones de proceso			
	t1	t2	t3	t4	t5	boquilla	Velocidad de conducción (r/min)	Tasa de alimentación	Par de accionamiento (%)	Salida (kg/h)
Condiciones establecidas	105	105	105	105	105	100	300	-	-	-
PHA sin carga	109	107	101	98	111	137	300	120	50	4.6
PHA cargado de caolín hidratado	104	106	95	101	102	132	300	120	50	5.2
PHA cargado con caolín calcinado instantáneamente	108	105	93	102	109	135	300	120	50	5.2
PHA cargado con calcinado en remojo	103	106	99	103	101	125	300	120	50	5.2
PHA cargado con carbonato de calcio	102	106	98	94	103	138	300	120	50	5.4

Películas compostables en casa

Condiciones de fundido para producir película de 50 μm .

Ensayo de compostaje doméstico controlado

(i) Contenedores de compostaje y materiales de entrada de desechos

5 Se llevó a cabo una investigación de compostaje doméstico controlado, siguiendo la norma europea EN 13432, para evaluar los efectos que tienen diferentes minerales sobre la velocidad de descomposición del polímero biodegradable de polihidroxialcanoato (PHA). Se agregaron desechos biodegradables a cuatro contenedores de compostaje domésticos Blackwell de 330 litros que tenían tapas extraíbles y escotillas deslizantes instaladas a nivel del suelo para permitir el acceso al compost en la base del contenedor. Cada contenedor se sentó sobre una base perforada que elevó el compost
10 aproximadamente 75 mm por encima del suelo para ayudar al mantenimiento de las condiciones aeróbicas dentro del compost. Se agregaron tres tipos de desechos biodegradables a los contenedores de compost, compost multipropósito obtenido de un centro de jardinería, desechos de alimentos y compost de jardín maduro. También se agregó un activador de compost, que contenía bacterias "amigables" para acelerar el proceso de compostaje.

15 El compost multiusos se basaba en turba y estaba diseñado como compost multiusos para uso general al aire libre. El desperdicio de comida se obtenía localmente de un tendero verde y generalmente estaba compuesto por frutas y verduras que habían pasado de su uso por las fechas. Los desechos del jardín consistieron principalmente en hojas de árboles y cortes de césped obtenidos de una pila de compost maduro, que proporcionó un cultivo adicional de microorganismos. Los tres productos de desecho se mezclaron y se agregó una cantidad igual a cada contenedor de compostaje.

20 (ii) Biodegradación de especímenes de película en contenedores de compostaje

Se cortaron muestras circulares de 3 cm de diámetro de cada una de las películas de PHA de 50 µm de calibre. Cada muestra se pesó y se colocó dentro de una bolsa de malla de nailon de 50 µm separada. Estas bolsas de espécimen se
25 colocaron luego entre dos pantallas grandes, con un tamaño de malla de 2 cm, y se insertaron aproximadamente 150 mm por debajo de la superficie del compost. Los especímenes se retiraron cada dos semanas, se lavaron con agua desionizada para eliminar cualquier contaminante de la superficie, se secaron en un horno de aire forzado a 38 °C y se volvieron a pesar. La degradación se controló durante 112 días y se evaluó mediante la pérdida de masa de los especímenes. La degradación de los especímenes de pérdida de masa también se evaluó mediante espectroscopía
30 infrarroja por transformada de Fourier mirando la conversión del pico de enlace éster a 1700 cm⁻¹. La reacción de descomposición es la hidrólisis de los enlaces éster para producir terminales hidroxilo y carboxílico. Una pequeña proporción de los fragmentos insaturados de la cadena lateral experimenta una ruptura oxidativa de los enlaces carbono a carbono, produciendo pequeñas cantidades de ésteres y ácidos de bajo peso molecular.

35 Mejoras en la procesabilidad de PHA debido a la inclusión de minerales

Se hicieron las siguientes observaciones con respecto al efecto de incluir los minerales de carga en partículas sobre la procesabilidad del PHA.

40 Además de los elevados costes asociados, la limitación importante del PHA es su escasa resistencia al fundido y su tendencia a adherirse al equipo de procesamiento. Se observó durante la composición que la adición de un mineral de acuerdo con la presente invención mejoró significativamente la resistencia del fundido, dando como resultado casi ninguna rotura de la hebra durante el enfriamiento y la granulación. Durante la producción de las películas fundidas, el PHA sin carga era pegajoso y ocasionalmente se pegaba al rodillo fundido. Sin embargo, la adición de una arcilla calcinada redujo
45 considerablemente la pegajosidad del polímero hasta el punto que la producción de la película no tuvo problemas. Otras mejoras del proceso incluyen una disminución del tiempo de enfriamiento del biopolímero cargado, lo que proporciona ganancias significativas en las velocidades de procesamiento.

Propiedades de tracción de la película

50 Cuando se comparó con el PHA sin carga, la adición de caolín hidratado al 20 % en peso dio como resultado una reducción del 10 % tanto en la resistencia a la tracción como en los valores de elongación a la rotura (EOB). El caolín calcinado instantáneamente dio una reducción adicional del 15 % en la resistencia a la tracción y solo una pequeña caída en el valor de EOB. Tanto la adición de caolín calcinado en remojo como de carbonato cálcico dieron como resultado reducciones
55 adicionales en la resistencia a la tracción. Los valores de tracción y alargamiento a la rotura de las películas se muestran en la Figura 1.

Medidas de color

60 En comparación con el PHA sin carga, pero con la excepción del caolín hidratado, la adición de 20 % en peso de mineral dio como resultado un aumento de la blancura de la película. El carbonato cálcico de alta pureza proporcionó la mayor blancura. La película llena de caolín hidratado proporcionó el valor más alto de enrojecimiento (+ a *), mientras que el caolín calcinado instantáneamente proporcionó la película más verde. El PHA sin carga dio un valor entre los dos. Las películas cargadas de caolín calcinado e hidratado dieron valores de amarillez más altos, mientras que tanto el caolín calcinado instantáneamente como las películas cargadas de carbonato de calcio dieron significativamente menos
65

amarillez en comparación con la película de PHA sin carga. Las medidas de color de la película de PHA sin carga y con carga mineral se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de la medición del color de la película.

Muestra	L*	A * (-Verde, + Rojo)	b * (-Azul, + Amarillo)
PHA sin carga	86.07	-0.03	8.74
PHA cargado de caolín hidratado	84.19	0.27	10.67
PHA cargado de caolín calcinado instantáneamente	88.85	-0.17	5.88
PHA cargado de caolín calcinado	87.38	0.10	9.44
PHA cargado de carbonato de calcio	90.93	-0.14	5.45

5

Resultados de compostabilidad

(i) Pérdida de masa de películas PHA compostadas

10 Las líneas de tendencia lineal indicaron que el caolín calcinado instantáneamente tuvo un efecto positivo que resultó en una tasa acelerada de biodegradación, como se muestra en la Figura 2. Los caolines calcinados instantáneamente se producen mediante el calentamiento rápido de una alimentación de arcilla en polvo a una temperatura adecuadamente alta. El agua contenida dentro de la estructura da como resultado una expansión controlada, dentro de la estructura del caolín, lo que resulta en la formación de huecos sellados y rotos. Sin desear estar ligado a la teoría, durante el compostaje, los huecos presentes dentro del caolín calcinado instantáneamente pueden resultar en un camino menos tortuoso para la entrada de humedad en la estructura del polímero. Como tal, la hidrólisis del polímero será más rápida, provocando una rotura por escisión de cadena más rápida de su estructura polimérica que conduce a la formación de longitudes de cadena más cortas que son más susceptibles al ataque de bacterias y otros organismos biológicos. El polihidroxialcanoato es un polímero hidrolizable que es susceptible de biodegradación debido a la naturaleza altamente reactiva de su enlace éster dentro de su estructura polimérica. La degradación inicial de PHA se produce por la hidrólisis de su enlace éster cuando se somete a un entorno acuoso. El resultado es la rotura por escisión de la cadena de su estructura polimérica que conduce a la formación de cadenas más cortas. Las cadenas más pequeñas son cada vez más susceptibles al ataque de bacterias y otros organismos biológicos. A medida que se degrada la superficie del polímero, aumenta la porosidad de los polímeros que conduce a una difusión acelerada del agua en su matriz polimérica. El aumento de la porosidad facilita la eliminación de los productos de degradación de las superficies activas y, por lo tanto, acelera la tasa de degradación. Los pasos de degradación secundaria pueden incluir la asimilación de los fragmentos más pequeños por la flora y la fauna dentro del compost.

(ii) Análisis de espectros FT-IR de especímenes compostados

30 Se retiraron muestras de las películas compostadas cada dos semanas y se evaluó la degradación mediante FT-IR evaluando la conversión del enlace éster a 1750 cm^{-1} como resultado de la hidrólisis. Las medidas de las áreas de los picos se tomaron del pico de éster a 1750 cm^{-1} y el crecimiento de un pico de ácido carboxílico a 1650 cm^{-1} y se graficaron contra el tiempo de compostaje. Las líneas de tendencia lineal sugirieron que, de todas las películas, el caolín calcinado instantáneamente dio como resultado una tasa acelerada de biodegradación en comparación con la película de PHA sin carga, como se muestra en la Figura 3 y la Figura 4. Estos resultados apoyan los valores de pérdida de masa que también indicaron que la película cargada de caolín calcinado instantáneamente se degradó más rápidamente.

40 Las medidas de las áreas de los picos tomadas del pico del éster a 1750 cm^{-1} y el crecimiento de un pico de ácido carboxílico a 1650 cm^{-1} y graficadas contra el tiempo de compostaje para las otras películas cargadas de mineral se dan en las Figuras 5 a 7.

45 Las imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) mostradas en las figuras 8 y 9 muestran claramente una diferencia en las propiedades superficiales del PHA sin carga y del PHA cargado con caolín calcinado instantáneamente después de que ellos habían sido sometidos a compostaje. La porosidad observada en la superficie del PHA cargado calcinado instantáneamente apoya la teoría de que los huecos presentes dentro del caolín calcinado instantáneamente dieron como resultado un camino menos tortuoso para la entrada de humedad en la estructura del polímero.

Conclusiones

50

Una limitación significativa de los biopolímeros es su escasa resistencia a la fusión y su tendencia a adherirse al equipo de procesamiento. La inclusión de la carga mineral en partículas de acuerdo con la presente invención dio como resultado un aumento de la resistencia a la fusión y una reducción de la pegajosidad del biopolímero.

Los resultados de la pérdida de masa y el examen FT-IR de las películas compostadas mediante la evaluación de la conversión del enlace éster a 1750 cm^{-1} sugirieron que la adición de un mineral no impacta negativamente a la compostabilidad del biopolímero. De hecho, las líneas de tendencia indicaron que la inclusión del caolín calcinado instantáneamente resultó en una biodegradación acelerada. Sin pretender imponer ninguna teoría, la biodegradación

5 acelerada puede deberse a los huecos presentes en la estructura del caolín calcinado instantáneamente. Estos huecos pueden resultar en un camino menos tortuoso para la entrada de humedad en la estructura del polímero, de modo que la hidrólisis del polímero será más rápida. Las imágenes SEM mostradas en las Figuras 8 y 9 muestran claramente una

10 diferencia en las propiedades superficiales del biopolímero sin carga y el biopolímero cargado de caolín calcinado instantáneamente después de que ellos habían sido sometidos a compostaje. La porosidad observada en la superficie del biopolímero cargado calcinado instantáneamente respalda tanto la pérdida de masa como los resultados de FT-IR que indicaron que el caolín calcinado instantáneamente podría promover la degradación y mejorar la compostabilidad del biopolímero.

15 La adición de un mineral de carga particulado en composiciones y productos biopoliméricos de acuerdo con la presente invención no solo redujo considerablemente el coste requerido en relación con los biopolímeros, sino que se demostró que mejora significativamente la procesabilidad aumentando la resistencia de la masa fundida y reduciendo la pegajosidad. Los resultados indicaron que la inclusión de un mineral no tuvo un impacto negativo en la compostabilidad de los biopolímeros y la pérdida de masa y los resultados de FT-IR mostraron que la inclusión del caolín calcinado instantáneamente resultó en una biodegradación acelerada.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un biopolímero y una carga mineral en partículas en la que la carga mineral en partículas comprende una arcilla calcinada en partículas, en la que la arcilla calcinada en partículas es caolín calcinado.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la arcilla calcinada en partículas está totalmente calcinada.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la arcilla calcinada en partículas está parcialmente calcinada.
4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la arcilla calcinada se calcina en remojo.
5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la carga mineral particulada está presente en una cantidad de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 80 % en peso o aproximadamente 60 % en peso de la composición total, por ejemplo, aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso.
6. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el biopolímero se selecciona de uno o más de los siguientes: ácido poliláctico (PLA); poligliconato; poli(dioxanona); polihidroxialcanoato (PHA), por ejemplo, polihidroxitirato (PHB), poli-3-hidroxitirato (P3HB), polihidroxitalarato (PHV) o poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitalarato).
7. Un proceso de producción para la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende mezclar un biopolímero o un precursor de un biopolímero con una carga mineral en partículas en donde la carga mineral en partículas comprende, o consiste en, o consiste esencialmente en un arcilla calcinada en partículas que es caolín calcinado, el proceso opcionalmente comprende además mezclar componentes adicionales y opcionalmente comprende además formar dicha composición en un producto o artículo biopolimérico.
8. Un producto o artículo de biopolímero formado o moldeable a partir de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Un producto o artículo de biopolímero de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el producto o artículo es adecuado para empacar, por ejemplo, una bolsa o para empacar productos de consumo o alimentos.
10. Un producto o artículo de biopolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que el producto o artículo es una película.
11. Un producto o artículo de biopolímero de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la película es una película transpirable y en el que la película puede tener un espesor medio de 5 μm a 25 μm , por ejemplo, de 8 μm a 18 μm , por ejemplo, de 10 μm a 15 μm .
12. El uso de un producto o artículo de biopolímero o película transpirable como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 para empacar uno o más ítems, por ejemplo, para empacar productos alimenticios o de consumo.
13. Uso de una arcilla calcinada en partículas como aditivo de compostaje en una composición o un producto que comprende un biopolímero, en el que la arcilla calcinada en partículas está de acuerdo con la reivindicación 1.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el biopolímero se selecciona de uno o más de los siguientes: ácido poliláctico (PLA); poligliconato; poli(dioxanona); polihidroxialcanoato (PHA), por ejemplo, polihidroxitirato (PHB), poli-3-hidroxitirato (P3HB), polihidroxitalarato (PHV) o poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitalarato).

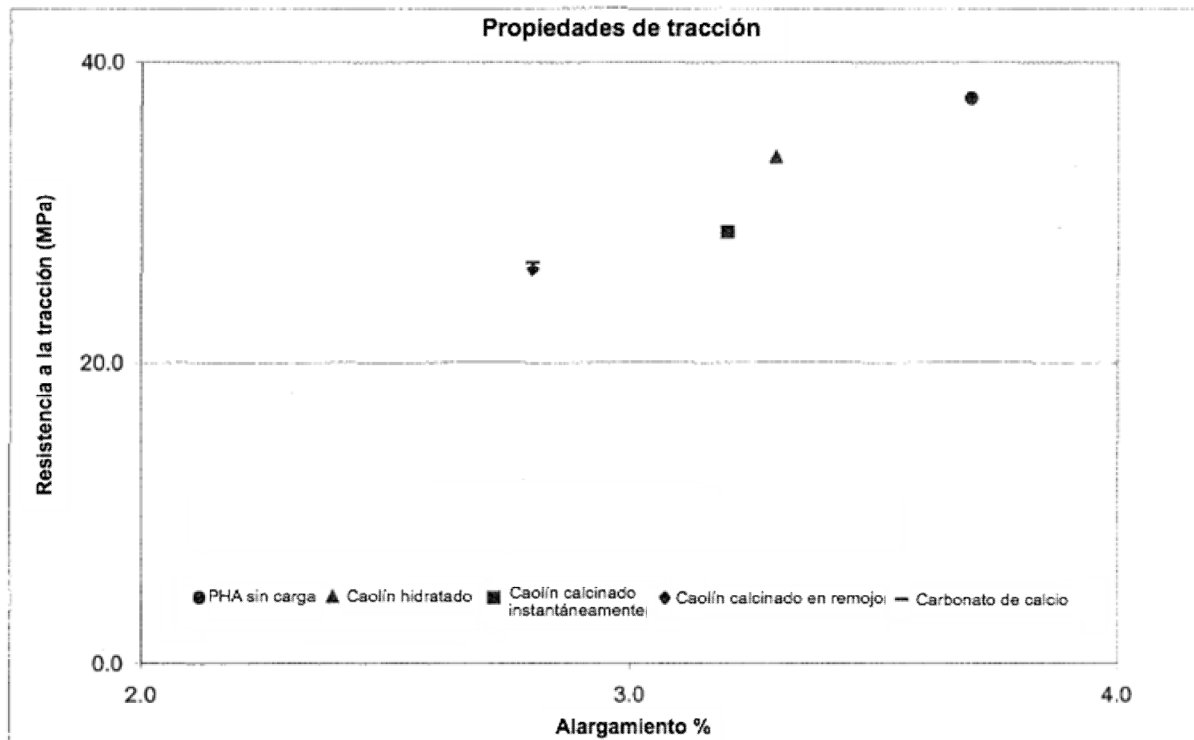


Figura 1

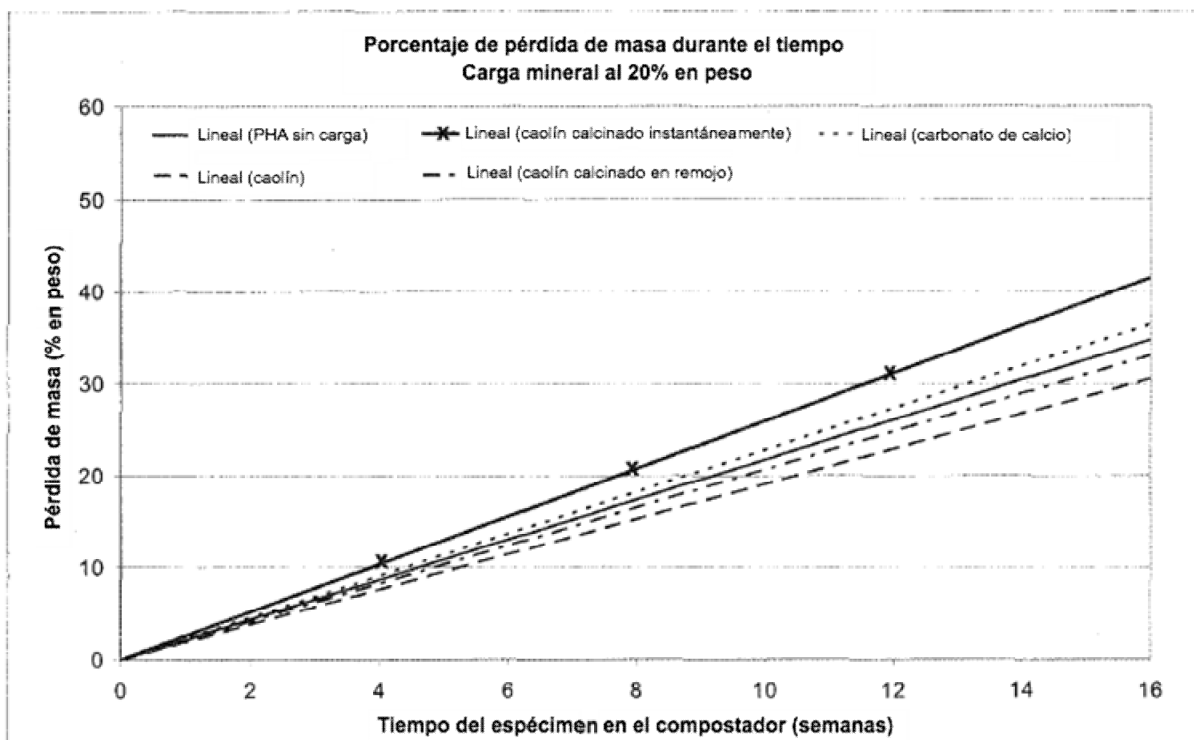


Figura 2

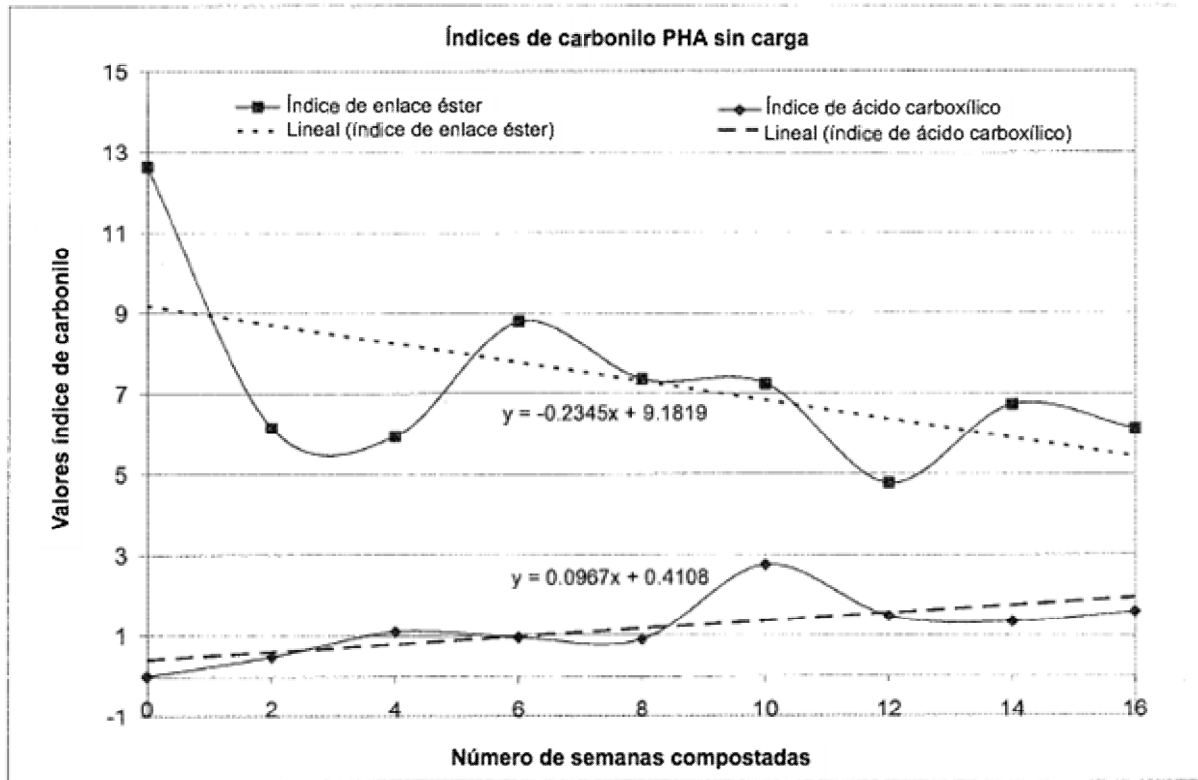


Figura 3

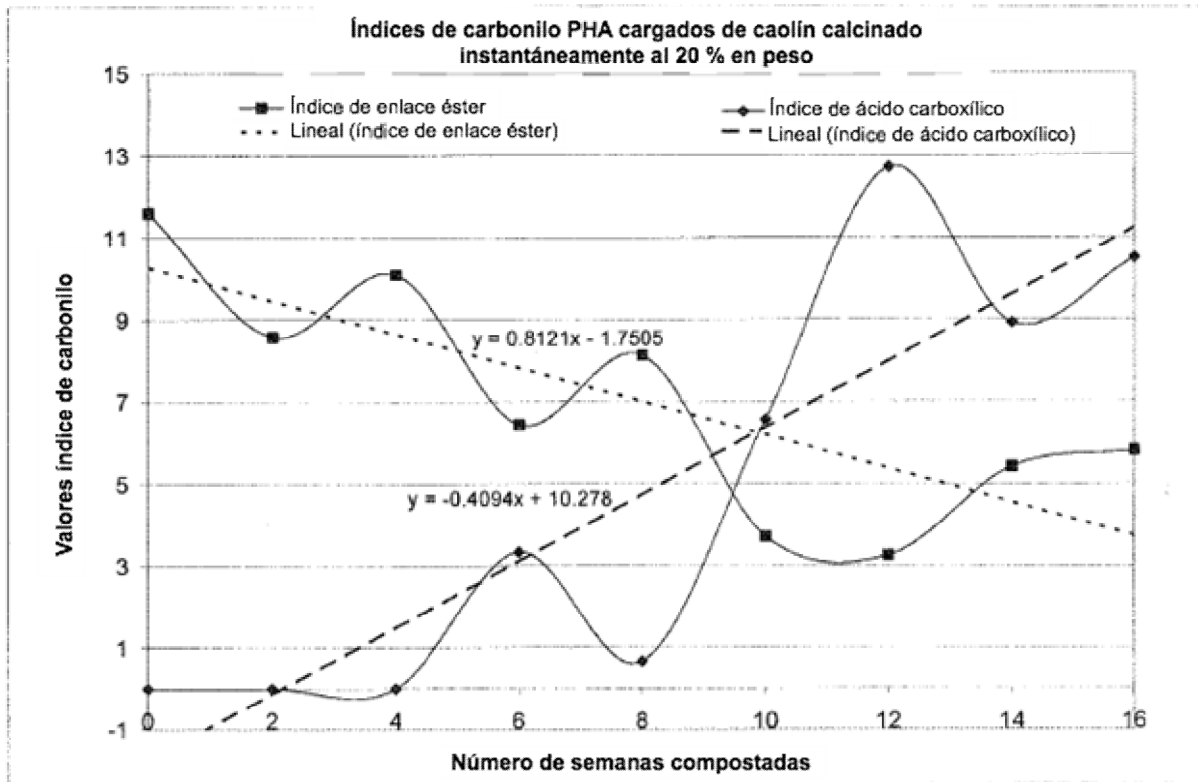


Figura 4

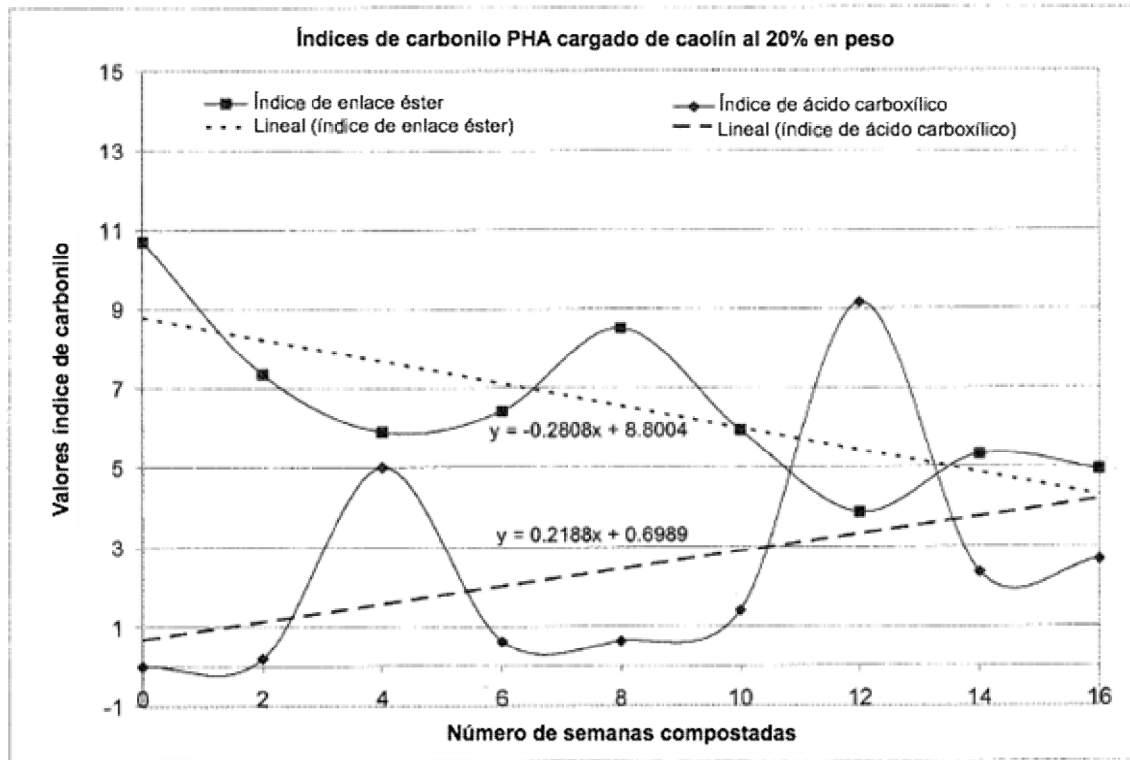


Figura 5

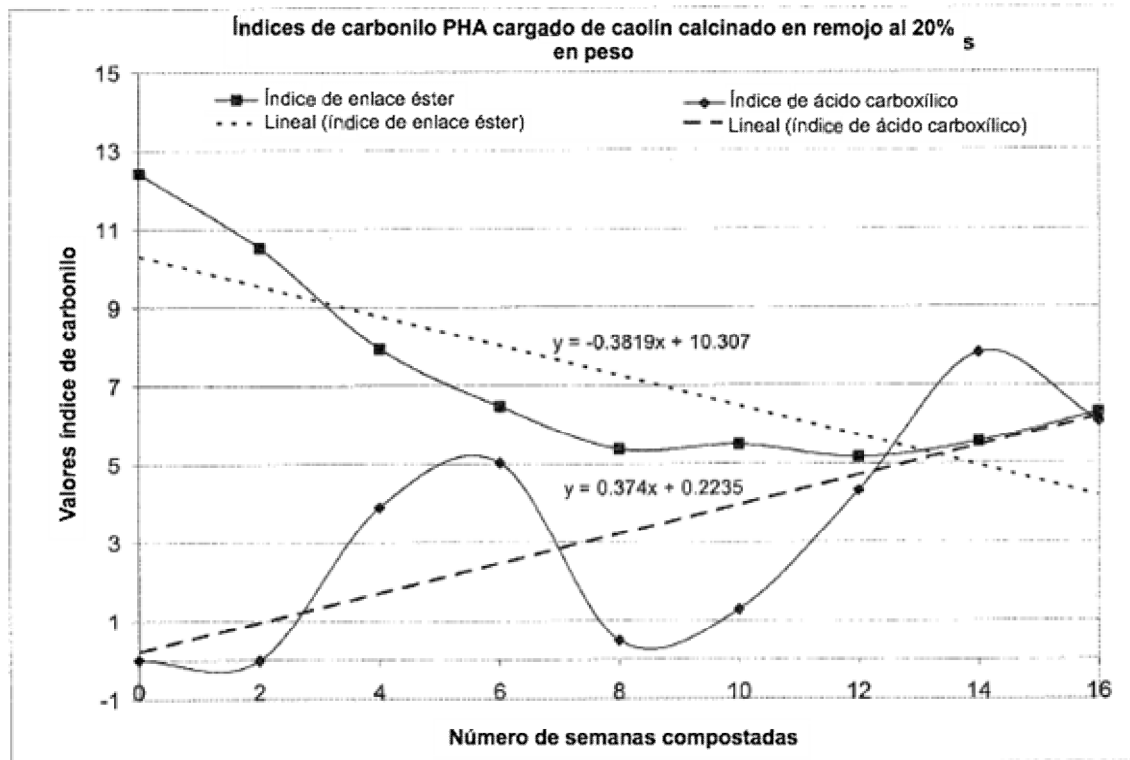


Figura 6

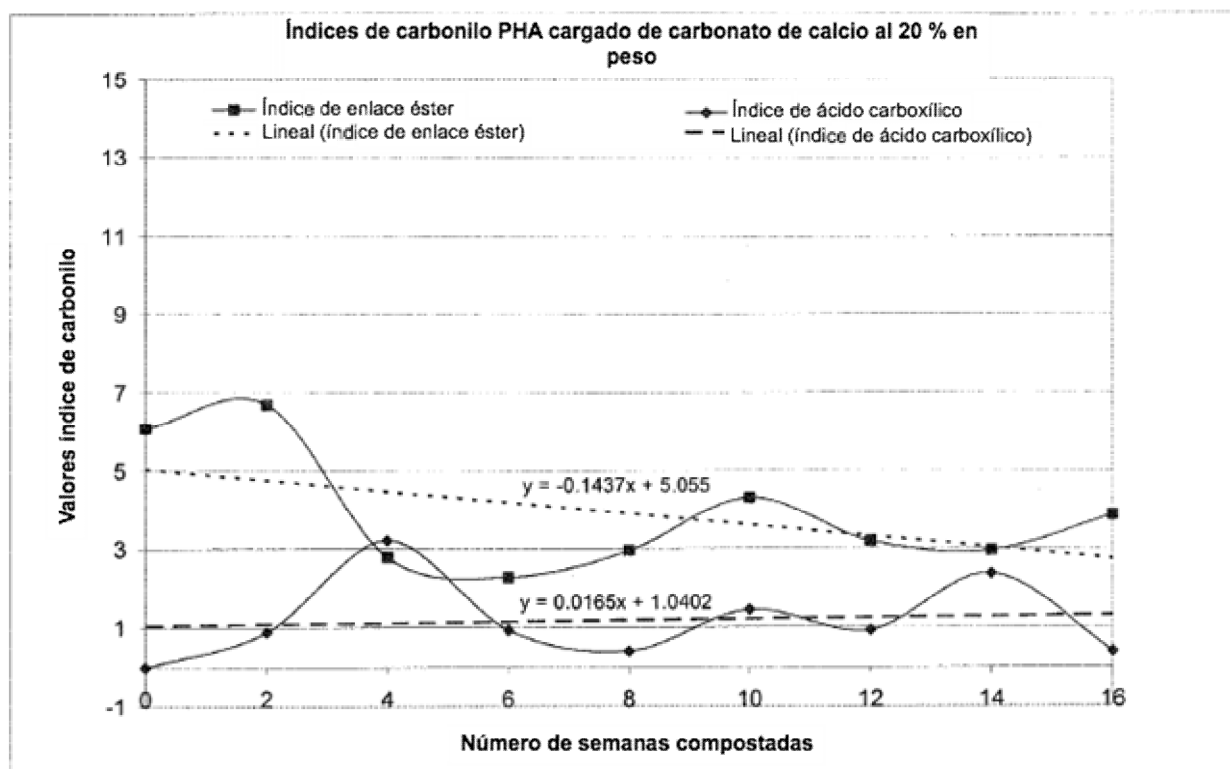


Figura 7

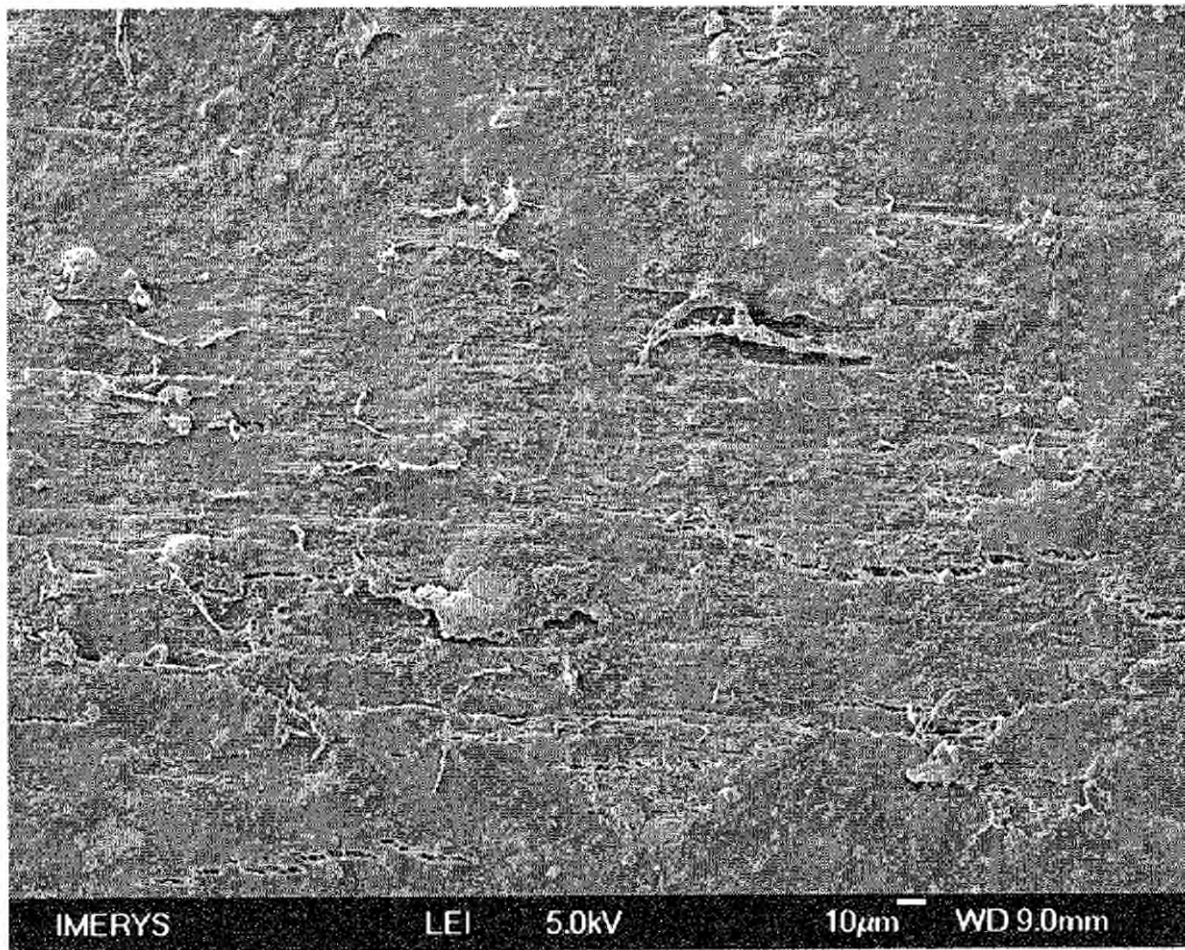


Figura 8

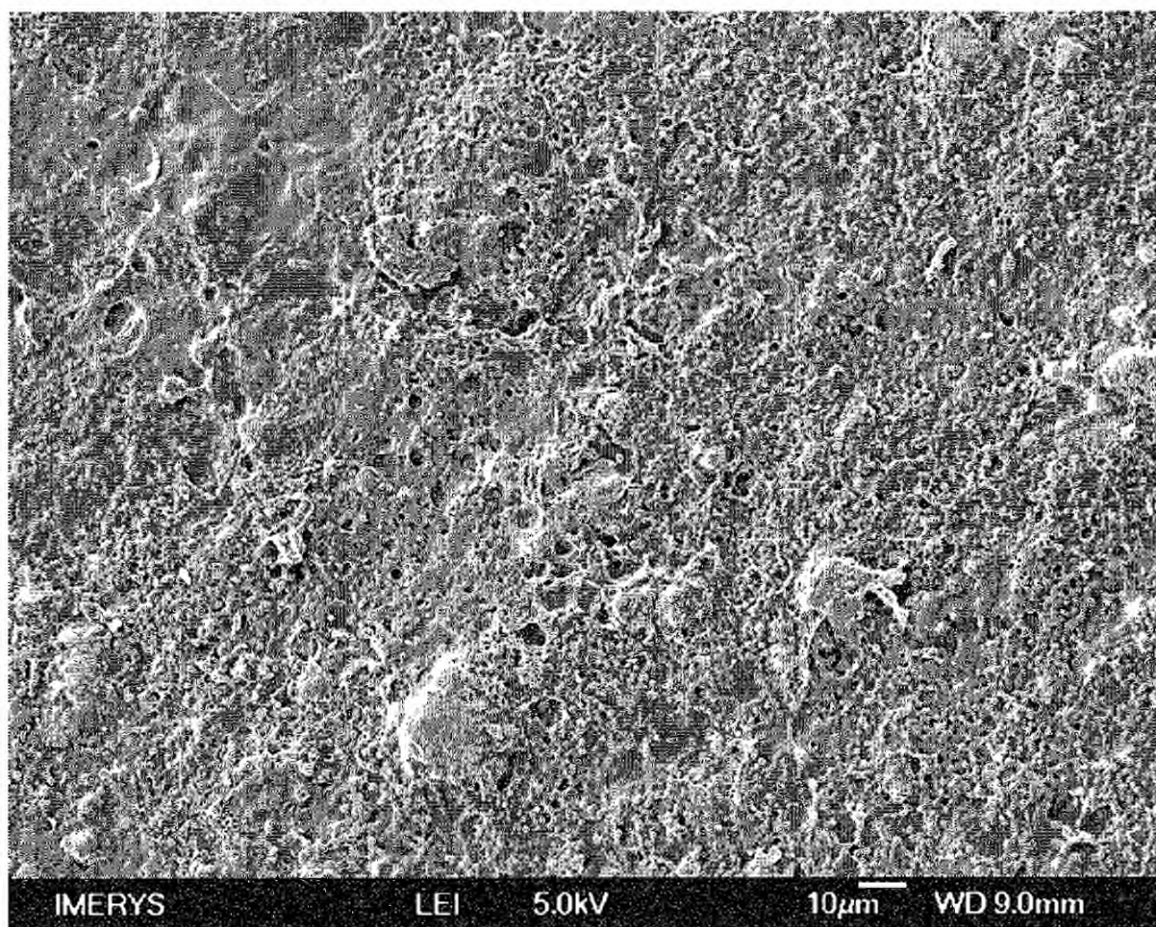


Figura 9