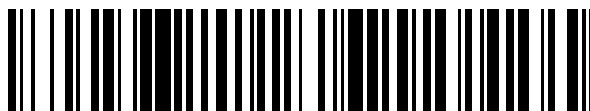


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 901 746**

51 Int. Cl.:

C08J 3/205 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C08J 11/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2018 PCT/EP2018/073447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2019 WO19043145**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2018 E 18759135 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.10.2021 EP 3676316**

54 Título: **Composición líquida que comprende entidades biológicas y usos de la misma**

30 Prioridad:

31.08.2017 EP 17306117

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

23.03.2022

73 Titular/es:

**CARBIOS (100.0%)
Rue Emile Duclaux, Biopôle Clermont-Limagne
63360 Saint-Beauzire, FR**

72 Inventor/es:

**GUEMARD, ELODIE y
DALIBEY, MEDIHA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 901 746 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición líquida que comprende entidades biológicas y usos de la misma

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una nueva composición líquida que comprende tanto entidades biológicas que pueden degradar un polímero como un vehículo que puede proteger y estabilizar tales entidades biológicas durante un proceso de calentamiento, tal como una extrusión. La invención se refiere también al uso de tal composición líquida para la fabricación de artículos de plástico biodegradable, en el que las entidades biológicas se dispersan de manera homogénea en los artículos de plástico.

Antecedentes de la invención

10 Se han desarrollado diferentes composiciones plásticas biodegradables con el fin de responder a las cuestiones medioambientales relacionadas con el plástico y a la acumulación de artículos en los vertederos y en los hábitats naturales y para cumplir con las legislaciones restrictivas relacionadas en particular con los productos de corta duración (como bolsas, envases que incluyen bandejas, recipientes, botellas, películas plásticas para agricultura, etc).

15 Generalmente, estas composiciones plásticas contienen poliésteres, harinas o almidones derivados de diferentes cereales. Recientemente, se ha propuesto una solución novedosa para controlar más la degradación de los artículos de plástico, mediante la inclusión de entidades biológicas capaces de degradar poliésteres en las composiciones plásticas utilizadas para fabricar los artículos de plástico (documentos de las patentes WO 2013/093355, WO 2016/198652, WO 2016/198650, WO 2016/146540, WO 2016/062695). El producto de plástico resultante contiene entidades biológicas, en particular enzimas, dispersadas en un polímero y tiene una biodegradabilidad mejorada cuando se compara con los artículos de plástico desprovistos de tales entidades biológicas.

20 Sin embargo, la inclusión de tales entidades biológicas en un polímero parcial o totalmente fundido durante la fabricación de artículos de plástico puede conducir a problemas técnicos. De hecho, la composición de entidades biológicas puede ser apenas miscible en el polímero, las entidades biológicas se pueden dispersar de manera no homogénea en el polímero y/o pueden perder, al menos de forma parcial, su actividad de degradación.

Resumen de la invención

25 Trabajando con estos problemas, los inventores han desarrollado una composición líquida de entidades biológicas que hace posible dispersar de manera homogénea tales entidades biológicas en un polímero en un estado parcial o totalmente fundido. Los artículos de plástico resultantes muestran propiedades físicas mejoradas cuando se comparan con los productos plásticos fabricados con entidades biológicas en forma sólida. En particular, los inventores han descubierto que la presencia de un vehículo específico en la composición que contiene las entidades biológicas puede conservar la actividad de degradación de las entidades biológicas incluso durante y después de un tratamiento térmico. Los inventores han desarrollado de este modo una composición líquida que contiene al menos entidades biológicas que tienen una actividad de degradación de polímeros, un vehículo protector y estabilizante particular y un disolvente acuoso y han mostrado que tal composición líquida estabilizada conduce a artículos de plástico con una biodegradabilidad mejorada comparada con la de los productos de plástico producidos con composiciones líquidas de la técnica anterior.

30 Es interesante señalar que los inventores han descubierto además que, en ciertos casos, el uso de un proceso en dos etapas para la fabricación de un artículo plástico que contiene entidades biológicas mantiene más la actividad de degradación de las entidades biológicas. Más particularmente, la primera etapa consiste en la introducción de la composición líquida que contiene las entidades biológicas en un primer polímero con un punto de fusión bajo (por debajo de 140°C), seguida de la introducción de tal mezcla en un segundo polímero con un punto de fusión alto (por encima de 140°C).

35 La invención proporciona una nueva composición líquida que comprende entidades biológicas y un vehículo. La composición de la invención es particularmente útil para la producción de artículos de plástico biodegradable que comprenden entidades biológicas que pueden degradar al menos un polímero del artículo de plástico y con propiedades mecánicas mejoradas, tales como la turbidez, la rugosidad superficial, el alargamiento de rotura, el esfuerzo de tracción a la rotura, el coeficiente de rozamiento dinámico o el módulo de Young o coeficiente de elasticidad longitudinal, y el rendimiento de biodegradabilidad, cuando se comparan con las de los artículos de plástico fabricados con entidades biológicas en forma sólida. En particular, el uso de tal composición líquida permite reducir la rugosidad superficial y eventualmente el espesor del artículo de plástico sin tener que pasar por operaciones de molienda pesadas y caras de una composición sólida (por ejemplo, en forma de polvo). Además, se reduce la pulverulencia de los constituyentes de tal composición líquida respecto de la composición sólida (esto es, en forma de polvo), lo que da lugar a riesgos más bajos de inhalación de partículas durante el proceso de producción del artículo de plástico.

40 De esta forma, es un objeto de la invención proporcionar una composición líquida según la reivindicación 1 que es adecuada para incorporarla en un polímero fundido parcial o totalmente, y que comprende entidades biológicas que tienen actividad de degradación de polímeros, un vehículo y un disolvente acuoso, en la que

i) el vehículo es un polisacárido escogido entre derivados de almidón, gomas naturales, extractos marinos, polisacáridos microbianos y polisacáridos animales, y

ii) la composición comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- de 0,01 % a 35 % en peso de entidades biológicas;
- 5 - de 15 % a 95 % en peso de un disolvente acuoso;
- de 3 % a 80 % en peso de un vehículo.

De manera preferente, la composición de la invención comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- de 0,3 % a 30 % en peso de entidades biológicas, escogidas preferiblemente entre proteasas, esterases o lipasas;
- 10 - de 19 % a 60 % en peso de un disolvente acuoso, preferiblemente agua;
- de 15 % a 70 % en peso de un vehículo.

De manera alternativa, la composición de la invención comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- de 0,01 % a 35 % en peso de entidades biológicas, escogidas preferiblemente entre enzimas que degradan el PLA;
- 15 - de 30 % a 75 % de agua;
- de 10 % a 69,99 % de un vehículo, preferiblemente goma arábica.

20 La composición líquida de la invención es particularmente útil para la fabricación de composiciones plásticas y artículos plásticos. De manera ventajosa, las entidades biológicas de la composición pueden degradar al menos un polímero del artículo plástico. Las entidades biológicas se dispersan de manera homogénea en los artículos plásticos resultantes. Es interesante señalar que dichos artículos de plástico tienen grandes propiedades mecánicas y degradabilidad o capacidad de degradación.

De esta forma, es otro objetivo de la invención proporcionar un proceso para fabricar un artículo de plástico mediante el uso de la composición de la invención, preferiblemente mediante extrusión, y un artículo de plástico hecho a partir de dicha composición.

25 Un objetivo adicional de la invención es proporcionar un proceso para la fabricación de un artículo plástico que contiene entidades biológicas que comprende de manera sucesiva una etapa de introducción de la composición líquida de la invención en un primer polímero para obtener una mezcla, y una etapa de introducción de dicha mezcla en un segundo polímero diferente del primer polímero, en el que el primer polímero tiene un punto de fusión inferior a 140°C y el segundo polímero tienen un punto de fusión superior a 140°C.

30 La invención se refiere también a un método para aumentar la homogeneidad de dispersión de entidades biológicas que degradan polímeros en un artículo plástico biodegradable, comprendiendo dicho método introducir la composición líquida de la invención durante el proceso de fabricación del artículo plástico.

35 La invención proporciona también un método para aumentar la biodegradabilidad de un artículo plástico que comprende al menos un polímero, comprendiendo dicho método introducir durante el proceso de producción del artículo plástico la composición líquida de la invención.

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención se refiere a nuevas composiciones líquidas que comprenden entidades biológicas estabilizadas que se pueden usar para fabricar artículos de plástico en las que dichas entidades biológicas se dispersan de manera homogénea. Las composiciones líquidas de la invención comprenden un vehículo, escogido entre derivados de almidón, gomas naturales, extractos marinos, polisacáridos microbianos y polisacáridos animales, el cual permite, solubilizado en un disolvente acuoso, proteger y estabilizar las entidades biológicas durante un proceso de calentamiento, tal como un proceso de extrusión. La composición de la presente invención permite la fabricación de artículos de plástico biodegradable, en el que las entidades biológicas se distribuyen de manera homogénea y tienen actividad de degradación (del plástico). Estos resultados son compatibles con las propiedades físicas y mecánicas y 45 la capacidad de degradación esperadas para artículos de plástico de un solo uso y de vida corta.

Definiciones

La presente descripción se entenderá mejor haciendo referencia a las siguientes definiciones.

En el contexto de la invención, la expresión "artículo de plástico" se refiere a cualquier objeto fabricado a partir de al

menos un polímero, tales como una lámina, película, varilla, perfil, forma, bloque masivo, fibra etc. de plástico. Preferiblemente, el artículo de plástico es un producto manufacturado, tal como un envase rígido o flexible, películas para agricultura, bolsas y sacos, productos desechables o similares. Preferiblemente, el artículo de plástico comprende una mezcla de polímeros semi-cristalinos y/o amorfos, o polímeros semi-cristalinos y aditivos. Los artículos de plástico pueden contener sustancias adicionales o aditivos, tales como plastificantes, cargas o rellenos minerales u orgánicos. De acuerdo con la invención, el artículo de plástico se puede escoger entre una película plástica, un artículo de plástico rígido o un textil no tejido.

Según la invención, la expresión “película plástica” se refiere a una lámina flexible de plástico (es decir, que se puede doblar sin que se rompa) con un espesor inferior a 250 μm . Se considera que las películas delgadas tienen un espesor inferior a 100 μm , preferiblemente inferior a 50 μm y se producen preferiblemente mediante extrusión y soplado de película, mientras que las películas gruesas tienen un espesor superior a 100 μm y se producen preferiblemente mediante extrusión y laminación de película. Ejemplos de películas plásticas incluyen películas para agricultura, bolsas o sacos de plástico, películas para envases flexibles, películas para alimentos, películas para servicios de correos, películas para revestimientos, películas multipack, películas industriales, películas para cuidado personal, redes, etc.

Según la invención, la expresión “artículo de plástico rígido” se refiere a un artículo de plástico que no es una película. Estos artículos se producen preferiblemente mediante calandrado, moldeo por inyección, termoformado, moldeo por soplado o incluso por rotomoldeo e impresión 3D. Ejemplos de artículos de plástico rígido son envases de paredes delgadas tales como los envases de alimentos y bebidas, cajas, bandejas, recipientes, elementos de vajilla, carcasas y elementos para electrónica, envases cosméticos, objetos para jardinería en exteriores como macetas, envases rígidos, depósitos y recipientes, fichas, bastoncillos de algodón, tuberías para riego, etc. Algunos artículos de plástico rígido de pueden producir mediante termoformado de láminas de plástico con un espesor de 250 μm o más, siendo producidas tales láminas de plástico mediante extrusión de película fundida o calandrado. Según la invención, el artículo de plástico rígido tiene un espesor inferior a 5 mm, preferiblemente inferior a 3 mm.

Tal como se usa en este documento, la expresión “composición plástica” designa una mezcla de polímeros y entidades biológicas, y eventualmente compuestos adicionales (por ejemplo, aditivos, rellenos, etc.) antes de cualquier etapa de conformación o etapa de acondicionamiento para producir un artículo de plástico. En una realización particular de la invención la composición plástica es una mezcla madre (“masterbatch”) en forma sólida, antes de introducirla en una matriz de base polimérica.

Una “matriz de base polimérica” es una matriz que comprende, como ingrediente principal, uno o más polímeros. La matriz de base polimérica comprende al menos 51 % en peso de polímero(s), respecto del peso total de la composición, preferiblemente al menos 60 % o 70 %. La matriz de base polimérica puede comprender además compuestos adicionales, como aditivos. De acuerdo con la invención, la matriz de base polimérica no contiene entidades biológicas. Una “matriz de base de poliéster” es una matriz que comprende, como ingrediente principal, uno o más poliésteres.

Tal como se usa en este documento, la expresión mezcla madre (“masterbatch”) designa una mezcla concentrada de ingredientes escogidos (por ejemplo, entidades biológicas, aditivos, etc.) y polímero que se puede usar para introducir dichos ingredientes en artículos o composiciones de plástico con el fin de proporcionar al mismo propiedades deseadas. Las composiciones de mezclas madre permiten al transformador introducir ingredientes escogidos de manera económica durante el proceso de fabricación de plásticos. De forma ventajosa, la mezcla madre se compone de un polímero al que se incorporan los ingredientes escogidos en concentraciones altas. Generalmente, la mezcla madre se destina a mezclarla con polímero(s) o una matriz de base polimérica para producir un plástico final que tiene una cantidad deseada de ingredientes seleccionados. La mezcla madre puede comprender además rellenos orgánicos o minerales. Según la invención, la mezcla madre comprende al menos 5 % de una composición de entidades biológicas de la invención que tienen actividad de degradación de polímeros.

Un “polímero” es un compuesto químico o una mezcla de compuestos cuya estructura está constituida por múltiples unidades de repetición unidas mediante enlaces químicos covalentes. En el contexto de la invención, el término “polímero” incluye polímeros naturales o sintéticos, que comprenden un único tipo de unidad de repetición (es decir, homopolímeros) o diferentes tipos de unidades de repetición (es decir, copolímeros de bloque y copolímeros al azar). Como ejemplo, los polímeros sintéticos incluyen polímeros derivados del petróleo o polímeros biobasados, como poliolefinas, poliésteres alifáticos o aromáticos, poliamidas, poliuretanos y poli (cloruro de vinilo). Entre los polímeros naturales se incluyen la lignina y los polisacáridos, como celulosa, hemi-celulosa, almidón y sus derivados, que pueden o no plastificarse.

Los “polímeros sintéticos” son polímeros derivados del petróleo o polímeros biobasados, y se pueden escoger en el grupo que consiste en poliolefinas, poliésteres alifáticos o semi-aromáticos, poliamidas, poliuretanos, o polímeros vinílicos y derivados de los mismos o mezclas de estos materiales. Poliolefinas preferidas para su uso en la presente invención son, sin que las posibilidades se limiten a ellas, polietileno (PE), polipropileno (PP), polimetilpenteno (PMP), polibuteno-1 (PB-1), poliisobutileno (PIB), caucho de etileno y propileno (EPR), caucho de etileno, propileno y monómero dieno (EDPM), copolímero de olefina cíclica (COC) y derivados y mezclas de ellos. Poliésteres alifáticos preferidos para su uso en la presente invención son, sin que las posibilidades se limiten a ellos, ácido poliláctico (PLA), poli(ácido L-láctico) (PLLA), poli(ácido D-láctico) (PDLA), poli(ácido D,L-láctico) (PDLLA), PLA estéreo complejo (scPLA), ácido poliglicólico (PGA), polihidroxialcanoato (PHA), policaprolactona (PCL), polibutilen succinato (PBS); y

los poliésteres semi-aromáticos se escogen entre poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno isosorbida) (PEIT), polibutilensuccinato adipato (PBSA), polibutilen adipato tereftalato (PBAT), polietilenfuranoato (PEF), polietilenadipato (PEA), polietilennaftalato (PEN) y sus derivados y mezclas. Polímeros preferidos de tipo poliamida (también denominados nailon) para su uso en la presente invención son, sin que las posibilidades se limiten a ellos, poliamida-6 o poli(β -caprolactama) o policaproamida (PA6), poliamida 6,6 o poli(hexametilen adipamida) (PA6,6), poli(11-aminoundecanoamida) (PA11), polidodecanolactama (PA12), poli(tetrametilen adipamida) (PA4,6), poli(pentametilen sebacamida) (PA5,10), poli(hexametilen azelaamida) (PA6,9), poli(hexametilen sebacamida) (PA6,10), poli(hexametilen dodecanoamida) (PA6,12), poli(m-xililén adipamida) (PAMXD6), copolímero polihexametilen adipamida / polihexametilentereftalamida (PA66/6T), copolímero polihexametilen adipamida / polihexametilenisofetalamida (PA66/6I) y derivados y mezclas de ellos. Los polímeros vinílicos preferidos incluyen poliestireno (PS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVdC), etilenvinilacetato (EVA), etileno alcohol vinílico (EVOH), alcohol polivinílico (PVOH) y derivados y mezclas de estos materiales.

En el contexto de la invención, el término “poliéster” se refiere a un polímero que contiene un grupo éster funcional en su cadena principal. El grupo funcional éster se caracteriza por un carbono enlazado a otros tres átomos: con un enlace sencillo a un carbono, un doble enlace a un oxígeno y un enlace sencillo a un oxígeno. El oxígeno con un enlace sencillo está unido a otro carbono. Según la composición de su cadena principal, los poliésteres pueden ser alifáticos, aromáticos o semi-aromáticos. Los poliésteres pueden ser homopolímeros o copolímeros. Como ejemplo, el ácido poliláctico es un homopolímero alifático compuesto de un solo monómero, al ácido láctico; y el poli(tereftalato de etileno) es un copolímero alifático-aromático compuesto por dos monómeros, el ácido tereftálico y el etilenglicol. Tales poliésteres pueden ser originales o modificados químicamente.

En el contexto de la invención, el término “relleno” se refiere a una sustancia que se incorpora a una composición plástica y/o a un artículo de plástico para disminuir los costes de los mismos u, opcionalmente, para mejorar sus propiedades físicas (por ejemplo, su dureza, su rigidez o su resistencia). Los rellenos pueden ser materiales inactivos (es decir, inertes) o activos, y pueden formar enlaces químicos con los componentes de la composición o del artículo plásticos. El relleno puede ser natural, sintético o modificado. El relleno se puede escoger entre materiales de relleno orgánicos o minerales. En una realización particular de la invención, el relleno mineral se escoge en el grupo que consiste en los siguientes materiales, si bien las posibilidades no se limitan a ellos: calcita, sales de tipo carbonato o carbonatos metálicos tales como carbonato de calcio (o piedra caliza), carbonato de potasio, carbonato de magnesio, carbonato de aluminio, carbonato de zinc, carbonato de cobre, tiza, dolomita, sales de tipo silicato tales como silicato de magnesio hidratado, como talco o esteatita, silicato de calcio (wollastonita), silicato de potasio, silicatos de magnesio (talco), silicato de aluminio (caolín), o mezclas de ellos, como mica, esmectitas como la montmorillonita, vermiculita y paligorskita o atapulgita-sepiolita, sales de tipo sulfato como sulfato de bario o sulfato de calcio (yeso), mica, sales de hidróxidos o hidróxidos metálicos como hidróxido de calcio o hidróxido de potasio (potasa) o hidróxido de magnesio o hidróxido de aluminio o hidróxido sódico (sosa cáustica), hidrotalquita, óxidos metálicos o sales de óxidos como óxido de magnesio u óxido de calcio u óxido de aluminio u óxido de hierro u óxido de cobre, arcilla, amianto, sílice, grafito, negro de carbono, fibras metálicas o escamas metálicas, fibras de vidrio, rellenos magnéticos, fibras de aramida, fibras cerámicas y derivados suyos o mezclas de estos materiales. De manera alternativa o adicional, el relleno orgánico se escoge en el grupo que consiste en polvo de madera, polvo de plantas o vegetales como harina de cereales (harina de maíz, harina de trigo, harina de arroz, harina de soja, harina de cáscara de nuez, harina de conchas de almejas, harina de mazorcas de maíz, harina de corcho, harina de cáscara de arroz); serrín; fibras de plantas como fibras de lino, fibras de madera, fibras de cáñamo, fibras de bambú, plumas de pollo y derivados suyos o mezclas de estos materiales. También se pueden usar polímeros naturales como rellenos orgánicos, como lignina, o polisacáridos como celulosa o hemicelulosa, almidón, quitina, quitosano, y derivados o mezclas de estos materiales.

Tal como se usa en este documento, la expresión “entidades biológicas” designa enzimas activas o microorganismos que producen enzimas, tal como microorganismos que producen esporas, así como combinaciones de los mismos. Según la invención, la expresión “entidades biológicas” se refiere preferiblemente a enzimas. Las entidades biológicas pueden estar en forma sólida (por ejemplo, de polvo) o líquida.

Tal como se usa en este documento, el término “polisacáridos” se refiere a moléculas compuestas de cadenas largas de unidades de monosacáridos unidas entre sí mediante enlaces glicosídicos. La estructura de los polisacáridos puede ser lineal o altamente ramificada. Entre los ejemplos se incluyen polisacáridos de almacenamiento como el almidón y el glucógeno, y polisacáridos estructurales como la celulosa y la quitina. Los polisacáridos incluyen polisacáridos originales o modificados químicamente mediante reticulación, oxidación, acetilación, hidrólisis parcial, etc. Los polímeros de carbohidratos se pueden clasificar según su fuente (marina, plantas, microbiana o animal), su estructura (lineal, ramificada) y/o su comportamiento físico (tal como la designación como goma o hidrocoloide que se refiere a la propiedad de que estos polisacáridos se hidraten en agua caliente o fría para formar disoluciones o dispersiones viscosas a bajas concentraciones de goma o hidrocoloide). En el contexto de la invención, los polisacáridos se pueden clasificar según la clasificación descrita en “Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing – Chapter 3 – Materials for Encapsulation - Christine Wandrey, Artur Bartkowiak y Stephen E. Harding”:

- Almidón y derivados, como amilosa, amilopectina, maltodextrina, jarabes de glucosa, dextrina, ciclodextrina.

- Celulosa y derivados, tales como metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, etilcelulosa, etc.
- Exudados y extractos de plantas, también llamados gomas de plantas o gomas naturales, incluyendo las siguientes, aunque sin limitarse a ellas: goma arábica (o goma acacia), goma tragacanto, goma guar, goma de algarrobo o garrofín, goma karaya, goma mezquite, galactomananos, pectina, polisacárido de soja soluble.
- Extractos marinos como carragenano y alginato
- Polisacáridos microbianos y animales como gelan, dextrano, xantana y quitosano

Adicionalmente, los polisacáridos se pueden clasificar según su solubilidad en agua. En particular, la celulosa no es soluble en agua. Según la invención, los polisacáridos usados como vehículo son solubles en agua.

10 Tal como se usa en este documento, la expresión "temperatura ambiente" quiere decir una temperatura entre 10°C y 30°C, en particular entre 20°C y 25°C.

15 Tal como se usa en este documento, el término "soluble" designa la capacidad de un soluto (es decir, un vehículo, enzimas) de disolverse en un disolvente líquido. La solubilidad de una sustancia depende de las propiedades físicas y químicas tanto del soluto como del disolvente, así como de la temperatura, la presión y el pH de la disolución y se puede definir según estándares internacionales como los de la IUPAC. Según la definición IUPAC, la solubilidad es la composición analítica de una disolución saturada expresada como una proporción de un soluto determinado en un disolvente determinado. La solubilidad se puede establecer en diversas unidades de concentración tales como la molaridad, la molalidad, la fracción molar, la relación molar, la masa (de soluto) por volumen (de disolvente) y otras unidades. La solubilidad se define a una temperatura concreta y a una presión atmosférica concreta. La magnitud de la solubilidad varía ampliamente, desde infinitamente soluble (sin límite) o completamente miscible, como el etanol en agua, hasta poco soluble como el cloruro de plata en agua. Con frecuencia, el término insoluble se aplica a solutos poco o muy poco solubles. La expresión "solubilidad máxima" se refiere a la concentración de saturación del soluto en un disolvente, de modo que una cantidad adicional de soluto no aumenta la concentración de la disolución y de modo que la cantidad en exceso de soluto comienza a precipitar. Según la invención, la solubilidad máxima se refiere a la concentración de saturación del vehículo en la composición líquida, en la que otros componentes, tales como las entidades biológicas, pueden influir en la solubilidad del soluto.

Tal y como se usa en este documento, la expresión "en peso" se refiere a una cantidad respecto del peso total de la composición o productos considerados.

30 En el contexto de la invención, el término "aproximadamente" se refiere a un margen de +/- 5 %, preferiblemente +/- 1 %, o dentro de la tolerancia de un dispositivo o instrumento de medida adecuados.

Composición líquida

Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar una composición líquida adecuada para incorporarla en un polímero parcial o totalmente fundido y que comprende entidades biológicas que tienen actividad de degradación de polímeros, un vehículo y un disolvente acuoso, en la cual:

35 i) el vehículo es un polisacárido escogido entre derivados de almidón, gomas naturales, extractos marinos, polisacáridos microbianos y animales, y

ii) la composición comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- de 0,01 % a 35 % de entidades biológicas;
- de 15 % a 95 % de un disolvente acuoso;
- 40 - de 3 % a 80 % de un vehículo

Según la invención, la expresión "adecuadas para incorporarlas en un polímero fundido parcial o totalmente" significa que las entidades biológicas de la composición mantienen su actividad después del tratamiento por calor. En particular, las entidades biológicas mantienen actividad de degradación de polímeros en la composición plástica y/o en el artículo final de plástico.

45 En una realización particular, la composición es adecuada para extruirla con un polímero. Preferiblemente, la composición es adecuada para extruirla con un polímero sintético como poliolefinas, poliésteres alifáticos o aromáticos, poliamidas, poliuretanos y poli(cloruro de vinilo), o un polímero natural como lignina y polisacáridos, como celulosa, hemicelulosa, almidón y sus derivados. En una realización preferida, la composición es adecuada para extruirla con un polímero con una temperatura o punto de fusión bajos (Tf), es decir, con una Tf inferior a 140°C.

50 En una realización preferida, el disolvente acuoso es agua. En tal realización, la composición comprende, respecto del peso total de la composición, de 15 % a 95 % de agua, y de 5 % a 85 % de otros componentes, tales como, al

ES 2 901 746 T3

menos de 0,01 % a 35 % de entidades biológicas y de 3 % a 80 % de un vehículo.

En una realización particular, la composición comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- de 0,3 % a 30 % de entidades biológicas;
- de 19 % a 85 % de un disolvente acuoso;
- 5 - de 4 % a 80 % de un vehículo.

En una realización preferida, la composición comprende de 19 % a 85 % de agua y de 15 % a 81 % de otros componentes, tales como, al menos de 0,01 % a 35 % de entidades biológicas y de 3 % a 80 % de un vehículo, tomando como base el peso total de la composición.

- 10 En una realización particular, la composición comprende menos de 35 % en peso de entidades biológicas. En otra realización particular, la composición comprende menos de 30 % en peso de entidades biológicas. En otra realización particular, la composición comprende menos de 20 % en peso de entidades biológicas.

- 15 En una realización particular preferida, la composición comprende menos de 80 % en peso de disolvente acuoso, preferiblemente menos de 75 %, menos de 70 %, incluso más preferiblemente menos de 60 %, respecto del peso total de la composición. En otra realización preferida, la composición comprende más del 20 % en peso de disolvente acuoso, preferiblemente más de 30 % y menos de 80 %, respecto del peso total de la composición. En otra realización particular, la composición comprende de 20 % a 80 % en peso de disolvente acuoso, preferiblemente de 30 % a 75 %, más preferiblemente de 40 % a 60 %. En otra realización particular, la composición comprende aproximadamente 50 % de disolvente acuoso. En otra realización particular, la composición comprende aproximadamente 40 % de disolvente acuoso.

- 20 En una realización preferida, el disolvente acuoso es agua. En una realización preferida, la composición comprende menos de 75 % en peso de agua, preferiblemente menos de 70 %, más preferiblemente menos de 60 %, tomando como base el peso total de la composición. En otra realización preferida, la composición comprende más de 20 % en peso de agua, preferiblemente más de 30 % y menos de 80 %, sobre la base del peso total de la composición. En particular, la composición comprende de 20 % a 80 % en peso de agua. En otra realización particular, la composición comprende de 30 % a 75 % en peso de agua, preferiblemente de 40 % a 60 %. En otra realización particular, la composición comprende aproximadamente 50 % de agua. En otra realización particular, la composición comprende aproximadamente 40 % de agua.

En una realización particular preferida, la composición comprende más de 5 % en peso de vehículo, preferiblemente más de 10 %, incluso más preferiblemente más de 15 %.

- 30 De este modo, en una realización preferida, la composición comprende, tomando como base el peso total de la composición:
- de 0,3 % a 30 % en peso de entidades biológicas;
 - de 19 % a 60 % en peso de un disolvente acuoso;
 - de 15 % a 70 % en peso de un vehículo.

- 35 En otra realización preferida, la composición comprende menos de 70 % en peso de vehículo, preferiblemente menos de 60 %. En una realización particular, la composición comprende de 5 % a 70 % de vehículo, preferiblemente de 10 % a 60 %. En otra realización particular, la composición comprende de 10 % a 50 % de vehículo.

En otra realización particular, la composición comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- de 0,01 % a 35 % de entidades biológicas;
- 40 - de 30 % a 75 % de agua;
- de 10 % a 69,99 % de un vehículo.

En otra realización particular, la composición comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- de 0,01 % a 35 % de entidades biológicas;
- de 30 % a 60 % de agua;
- 45 - de 20 % a 45 % de un vehículo.

En otra realización particular, la composición comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- de 0,01 % a 35 % de entidades biológicas;
- de 40 % a 60 % de agua;
- de 20 % a 45 % de un vehículo.

5 En otra realización particular, la composición comprende aproximadamente 50 % de agua y de 0,01 % a 35 % de entidades biológicas y de 20 % a 49,99 % de vehículo.

En otra realización particular, la composición comprende aproximadamente 40 % de agua y de 0,01 % a 35 % de entidades biológicas y de 20 % a 59,99 % de vehículo.

En una realización particular, la relación vehículo / disolvente acuosos en peso es inferior a 4.

10 En una realización particular, la cantidad de vehículo en la composición es de 4 % a 100 % de la solubilidad máxima del vehículo en el disolvente acuoso, es decir, de 4 % a 100 % de la concentración de saturación del vehículo en el disolvente acuoso.

De manera alternativa, o adicional, la cantidad de vehículo en la composición es de 4 % a 100 % de la solubilidad máxima del vehículo en la composición, es decir de 4 % a 100 % de la concentración de saturación del vehículo en la composición.

15 Según la invención, la presencia de vehículos particulares en la composición permite proteger y estabilizar las entidades biológicas no solamente en la composición, sino también durante un tratamiento térmico, tal como un proceso de extrusión en el que la composición se introduce en un polímero fundido parcial o totalmente.

20 En una realización particular, el vehículo está en forma sólida a temperatura ambiente. De manera ventajosa, el vehículo es también soluble en un disolvente acuoso como agua a temperatura ambiente. Preferiblemente el vehículo es soluble en la composición líquida, al menos a temperatura ambiente. De manera alternativa, o adicional, el vehículo es soluble en el líquido a la temperatura a la cual se introduce dicha composición en un polímero que está parcial o totalmente en estado fundido.

25 En una realización particular, el vehículo es un derivado de almidón. Preferiblemente, el vehículo es maltodextrina. En tal realización particular, la relación en peso de maltodextrina a disolvente acuoso está preferiblemente entre 3 y 4. En una realización particular, la cantidad de maltodextrina en la composición es de 5 a 100 % de su máxima solubilidad en la composición, preferiblemente de 26 a 100 %, más preferiblemente de 39 a 100 %. De acuerdo con ello, la composición comprende más de 4 % en peso de maltodextrina tomando como base el peso total de la composición, preferiblemente más de 20 %, preferiblemente más de 30 %.

30 En una realización particular, el vehículo es una goma natural. Preferiblemente, el vehículo se escoge entre goma arábica, goma guar, goma tragacanto, goma karaya; más preferiblemente, el vehículo es goma arábica. En una realización particular, la relación en peso goma arábica / disolvente acuoso está entre 0,1 y 1, preferiblemente entre 0,3 y 0,8, más preferiblemente entre 0,35 y 0,6, incluso más preferiblemente entre 0,4 y 0,5. En otra realización preferida, la relación en peso goma arábica / disolvente acuoso es superior a 0,8 y está preferiblemente entre 0,8 y 1.

35 En particular, la cantidad de goma arábica en la composición es de 6 % a 100 % de su solubilidad máxima en la composición, preferiblemente de 40 % a 100 % de su solubilidad máxima, preferiblemente de 60 % a 100 % de su máxima solubilidad. En otra realización particular, la composición comprende más de 4 % en peso de goma arábica, preferiblemente más de 10 %, más preferiblemente más de 15 %, incluso más preferiblemente más de 20 %. En otra realización particular, la composición comprende menos de 70 % en peso de goma arábica, preferiblemente menos de 60 %. En una realización particular, la composición comprende de 5 % a 70 % de goma arábica, preferiblemente de 10 % a 60 %. En otra realización particular, la composición comprende de 10 % a 50 % de goma arábica.

En otra realización particular, el vehículo es un extracto marino. Preferiblemente el vehículo se escoge entre carragenano o alginato.

En otra realización particular, el vehículo es un polisacárido microbiano. Preferiblemente el vehículo es xantana.

45 En otra realización particular, el vehículo es un polisacárido de origen animal. Preferiblemente el vehículo es quitosano.

En una realización particular, la composición comprende al menos dos vehículos escogidos entre derivados de almidón, gomas naturales, extractos marinos, polisacáridos microbianos y de origen animal.

En otra realización particular, la relación en peso vehículo / entidades biológicas está entre 0,8 y 1,2, es preferiblemente aproximadamente 1. En otra realización particular, la relación en peso vehículo / entidades biológicas es superior a 1 y preferiblemente superior a 2.

De acuerdo con la invención, la composición puede comprender además azúcares, proteínas, lípidos, ácidos

orgánicos, sales y vitaminas que se originan en el sobrenadante del cultivo de los microorganismos que degradan polímeros que se usan como entidades biológicas en la composición. Tal sobrenadante se puede tratar previamente (por ejemplo, de forma mecánica o física o química) para aumentar la concentración de enzimas y/o para eliminar otros componentes tales como ADN o restos de células.

5 En una realización particular, la composición puede comprender, además, polioles, como glicerol, sorbitol o propilenglicol. Este es particularmente el caso cuando se produce la composición de la invención con entidades biológicas comerciales, preferiblemente enzimas comerciales, acondicionadas en una disolución estabilizante que comprende polioles. Según una realización particular, la composición comprende como máximo 10 % en peso de polioles, respecto del peso total de la composición, preferiblemente 5 % como máximo. Según otra realización particular, la composición comprende entre 10 % y 20 % en peso de polioles respecto del peso total de la composición.

Según una realización particular, la composición puede comprender componentes no solubles con un tamaño de partículas inferior a 20 µm.

15 De manera alternativa, o adicionalmente, la composición comprende además componentes minerales tales como componentes con calcio que se sabe que aumentan la termoestabilidad de algunas entidades biológicas, como carbonato de calcio, cloruro de calcio u otros minerales de calcio.

De manera ventajosa, la composición de la invención es estable, es decir, química y biológicamente estable. En el contexto de la invención, "químicamente estable" se refiere a una composición en la que las entidades biológicas no presentan ninguna pérdida significativa de actividad durante un período de tiempo definido, a temperatura ambiente, en la oscuridad. Más particularmente, "químicamente estable" se refiere a una composición en la que la pérdida de la actividad de degradación de las entidades biológicas es menor de 50 %, preferiblemente menor de 25 %, más preferiblemente menor de 10 %, cuando se compara con la actividad de degradación de dichas entidades biológicas antes de la introducción en la composición, durante un período de tiempo de al menos 30 días, preferiblemente al menos 90 días, más preferiblemente al menos 1 año. En una realización particular, la composición de la invención es, de manera ventajosa, químicamente estable durante al menos 90 días a 4°C. En particular, la pérdida de actividad de degradación de las entidades biológicas en la composición de la invención es menor de 10 % respecto de la actividad de degradación de dichas entidades biológicas antes de la introducción de la composición, durante un período de tiempo de al menos 90 días.

En el contexto de la invención, el término "biológicamente estable" se refiere a una composición que no muestra ninguna proliferación posterior de bacterias, levaduras u hongos durante un período de tiempo definido, de al menos 30 días, preferiblemente al menos 90 días, más preferiblemente al menos 1 año, a temperatura ambiente, en la oscuridad. En particular, la composición comprende además componentes antifúngicos o antibacterianos, tales como ácido sórbico y/o sus sales, ácido benzoico y sus sales, anhídrido sulfuroso o sulfitos, nitratos o nitritos, ácido propiónico, ácido butírico, natamicina, parabenos, ácido acético, ácido cítrico, ácido bórico, extractos vegetales.

En otra realización particular, la composición comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- 35 - de 0,01 % a 35 % de enzimas que degradan PLA
- de 30 % a 75 % de agua
- de 10 % a 69,99 % de goma arábica

En otra realización particular, la composición comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- 40 - de 0,01 % a 35 % de enzimas que degradan PLA
- de 30 % a 60 % de agua
- de 20 % a 45 % de goma arábica

En otra realización particular, la composición comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- 45 - de 0,01 % a 35 % de enzimas que degradan PLA
- de 40 % a 60 % de agua
- de 20 % a 45 % de goma arábica

En otra realización particular, la composición comprende aproximadamente 50 % de agua y de 0,01 % a 35 % de enzimas que degradan PLA y de 20 % a 49,99 % de goma arábica.

En otra realización particular, la composición comprende aproximadamente 40 % de agua y de 0,01 % a 35 % de enzimas que degradan PLA y de 20 % a 59,99 % de goma arábica.

50 Todas las composiciones descritas previamente pueden comprender, opcionalmente, de 0 % a 20 %, preferiblemente

de 0 % a 5 %, en peso respecto del peso total de la composición, de otros componentes, escogidos preferiblemente entre proteínas, sales, polioles.

En una realización particular, las enzimas que degradan PLA de tales composiciones son preferiblemente proteasas.

5 En una realización particular, la composición de la invención comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- de 20 % a 80 % en peso de agua, preferiblemente de 40 % a 60 % de agua
- de 0,01 % a 30 % en peso de enzimas que degradan PLA, preferiblemente de 5 % a 30 % de enzimas que degradan PLA, como las proteasas
- de 10 % a 50 % en peso de goma arábica, preferiblemente de 15 % a 35 %

10 En una realización particular, la composición de la invención comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- de 20 % a 80 % en peso de agua, preferiblemente de 40 % a 60 % de agua
- de 0,01 % a 30 % en peso de enzimas que degradan PLA, preferiblemente de 5 % a 30 % de enzimas que degradan PLA, como las proteasas

15 - de 10 % a 50 % en peso de goma arábica, preferiblemente de 15 % a 35 %
- de 0 % a 20 % en peso de otros componentes, escogidos preferiblemente entre proteínas, sales, polioles

En una realización particular, la composición de la invención comprende, tomando como base el peso total de la composición:

20 - de 20 % a 80 % en peso de agua, preferiblemente de 40 % a 60 % de agua
- de 0,01 % a 30 % en peso de enzimas que degradan PLA, preferiblemente de 5 % a 30 % de enzimas que degradan PLA, como las proteasas
- de 10 % a 50 % en peso de maltodextrina, preferiblemente de 15 % a 40 %

25 En una realización particular, la composición de la invención comprende, tomando como base el peso total de la composición:

- de 20 % a 80 % en peso de agua, preferiblemente de 40 % a 60 % de agua
- de 0,01 % a 30 % en peso de enzimas que degradan PLA, preferiblemente de 5 % a 20 % de enzimas que degradan PLA, como las proteasas
- de 10 % a 50 % en peso de maltodextrina, preferiblemente de 15 % a 40 %

30 - de 0 % a 20 % de otros componentes, escogidos preferiblemente entre proteínas, sales, polioles

La composición líquida está en forma líquida a temperatura ambiente. Preferiblemente, la composición líquida está en forma líquida a la temperatura a la que se introduce dicha composición en un polímero que está en un estado parcial o totalmente fundido.

35 De manera ventajosa, en todas las composiciones descritas previamente, la cantidad de vehículo y de entidades biológicas se expresa sobre la base de materia seca, es decir, en relación a la cantidad de tal vehículo y entidades biológicas después de su completa deshidratación, evaporación del agua o eliminación del agua. De acuerdo con ello, la cantidad de disolvente acuoso en la composición incluye todas las partes líquidas de los constituyentes de la composición, tal como la parte líquida de las entidades biológicas cuando se introducen en forma líquida y/o el agua residual que puede estar contenida en el depósito (incluso cuando se proporciona en forma de polvo).

40 **Entidades biológicas**

De acuerdo con la invención, la composición comprende entidades biológicas adecuadas para degradar al menos un polímero. En otra realización particular, la composición comprende entidades biológicas adecuadas para degradar al menos dos polímeros.

45 En una realización preferida, las entidades biológicas comprenden al menos una enzima con actividad de degradación de polímeros y/o al menos un microorganismo que expresa y opcionalmente excreta una enzima que tiene actividad de degradación de polímeros. En una realización particular, las entidades biológicas comprenden o consisten en al

5 menos una enzima con capacidad de degradación de polímeros sintéticos y/o al menos un microorganismo que expresa y opcionalmente excreta una enzima que tiene actividad de degradación de polímeros sintéticos. En una realización preferida, las entidades biológicas consisten en al menos una enzima con actividad de degradación de polímeros sintéticos. En otra realización particular, las entidades biológicas comprenden o consisten en al menos dos enzimas con actividad de degradación de polímeros. Ejemplos de enzimas adecuadas que tienen una actividad de degradación de polímeros para su uso en la invención son, sin que las posibilidades se limiten a ellas, depolimerasas, estererasas, lipasas, cutinasas, hidrolasas, proteasas, poliesterasas, carboxilesterasas, oxigenasas y/u oxidasas como lacasas, peroxidadasas u oxigenasas.

10 En una realización particular, las entidades biológicas comprenden o consisten en al menos una enzima con actividad de degradación de poliésteres y/o al menos un microorganismo que expresa y opcionalmente excreta una enzima que tiene actividad de degradación de poliésteres. Ejemplos de enzimas adecuadas que tienen actividad de degradación de poliésteres para usarlas en la invención son, sin que las posibilidades se limiten a ellas, depolimerasas, estererasas, lipasas, cutinasas, hidrolasas, proteasas o poliesterasas. En otra realización particular, las entidades biológicas comprenden o consisten en al menos dos enzimas con actividad de degradación de poliésteres.

15 En una realización preferida, las entidades biológicas comprenden o consisten en una enzima con actividad de degradación de PLA. Más preferiblemente las entidades biológicas consisten en una enzima con actividad de degradación de PLA. Las entidades biológicas son proteasas, preferiblemente escogidas entre *Amycolatopsis sp.*, *Amycolatopsis orientalis*, proteinasa K de *Tritirachium album*, *Actinomadura keratinilytica*, *Laceyella sacchari LP175*, *Thermus sp.*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus thermoproteolyticus* o cualesquiera enzimas comerciales reformuladas
20 (es decir diafiltradas para eliminar el vehículo comercial) conocidas por degradar PLA, tales como Savinase®, Esperase®, Everlase®, Protex®, Optimase®, Multifect® o cualesquiera enzimas de la familia de la subtililina CAS 9014-01-1, o cualquier variante funcional de las mismas.

Las enzimas pueden estar en forma pura o enriquecida, o en mezclas con otros excipientes o diluyentes. Asimismo, también se puede usar una combinación de enzimas.

25 En una realización alternativa, las entidades biológicas comprenden microorganismos que producen tales enzimas, ya sea naturalmente o como resultado de una ingeniería particular (por ejemplo, microorganismos recombinantes). Ejemplos preferidos de microorganismos adecuados son, si bien las posibilidades no están limitadas a ellos, bacterias, hongos y levaduras. En una realización, las entidades biológicas comprenden microorganismos que producen esporas y/o las esporas de los mismos.

30 En una realización particular, las entidades biológicas comprenden enzimas encapsuladas en nanocápsulas, enzimas encapsuladas en moléculas tipo jaula y enzimas agrupadas conjuntamente. El término "molécula jaula" designa una molécula que se puede insertar en la estructura de dichas enzimas para estabilizarlas y hacerlas resistentes a altas temperaturas. Las personas expertas en la técnica conocen bien las técnicas de encapsulación que incluyen, por ejemplo, nanoemulsiones.

35 Las entidades biológicas se pueden proporcionar en forma líquida o sólida. Por ejemplo, las entidades biológicas pueden estar en forma de polvo. De manera alternativa, las entidades biológicas se pueden proporcionar en suspensión o disueltas en un líquido. En tal caso, las cantidades de entidades biológicas descritas en la presente especificación corresponden preferiblemente a las cantidades de entidades biológicas tomando como base la materia seca (esto es, desprovista del líquido).

40 **Producción de la composición de la invención**

Es también otro objeto de la invención proporcionar un método para producir la composición líquida.

Como se ha indicado previamente, las entidades biológicas se pueden proporcionar en forma líquida o sólida.

45 Las entidades biológicas líquidas, incluyendo enzimas comerciales y/o sobrenadantes de cultivos de microorganismos que degradan polímeros, se pueden someter a un pretratamiento con el fin de aumentar la concentración de enzimas y/o de eliminar componentes no deseados. En particular, las entidades biológicas en forma líquida se pueden someter a filtración, ultrafiltración o diafiltración. Esta etapa es particularmente útil para composiciones líquidas comerciales las cuales se venden habitualmente en disoluciones acuosas que contienen polioles. La disolución líquida resultante se mezcla luego con el vehículo en forma de polvo y se ajusta el volumen con disolvente acuoso para obtener la composición de la invención. A continuación, se somete la mezcla a agitación con el fin de homogeneizar la
50 composición de la invención.

Las entidades biológicas en forma sólida, preferiblemente en forma de polvo, se mezclan con el vehículo en forma de polvo y con el disolvente acuoso para obtener la composición de la invención. Luego se somete la mezcla a agitación con el fin de homogeneizar la composición de la invención.

55 La composición de la invención obtenida es una disolución que contiene componentes insolubles con un tamaño de partícula inferior a 20 µm en suspensión en el disolvente acuoso.

Uso de la composición de la invención

Es también otro objeto de la invención proporcionar métodos de uso de la composición de la invención. En particular, la composición de la invención se usa para la producción de una composición de plástico, siendo además usada dicha composición plástica para la producción de artículos de plástico. Según la invención, la composición de la invención es particularmente útil para la producción de artículos de plástico delgados tales como películas plásticas. De hecho, la ausencia de partículas con tamaño superior a 20 µm disminuye la rugosidad de la superficie de la película.

En una realización preferida, la composición de la invención se usa para la producción de un artículo de plástico en el que las entidades biológicas de la composición pueden degradar al menos un polímero del artículo de plástico.

En términos generales, la composición líquida de la invención se introduce en un polímero en una etapa en la que está fundido parcial o totalmente antes o durante la conformación de dicho polímero para producir un artículo de plástico biodegradable. Según la invención, las entidades biológicas de la composición mantienen su actividad después de su introducción en un polímero que está en estado fundido parcial o totalmente.

En una realización particular, la composición líquida se introduce en un primer polímero que tiene una temperatura de fusión (Tf) superior a 140°C. En otra realización particular, la composición líquida se introduce en un primer polímero que tiene una Tf baja (inferior a 140°C, preferiblemente inferior a 120°C), tal como PCL, PBSA, PBAT, PHA o PLA. En lo que se refiere a polímeros amorfos, en el contexto de la invención, la Tf se refiere a la temperatura de transformación a la que el polímero amorfo es lo suficientemente fluido como para ser procesado por extrusión (es decir en un estado reblandecido o gomoso). La mezcla resultante se añade luego a un segundo polímero que tiene un punto de fusión alto, como el PLA. Por ejemplo, la composición líquida se añade a PCL que se ha calentado hasta aproximadamente 70°C para que esté en un estado de fusión parcial. Luego, se añade la mezcla directamente a PLA que se ha calentado hasta aproximadamente 150°C o más para que esté en estado de fusión parcial. De manera alternativa, la mezcla se puede enfriar y opcionalmente acondicionar antes de añadirla al segundo polímero.

De manera ventajosa, el tiempo de estancia de la composición líquida y por lo tanto de las entidades biológicas en el primer polímero a una temperatura superior a 100°C es tan corto como sea posible y está comprendido preferiblemente entre 5 segundos y 10 minutos, más preferiblemente es de menos de 5 minutos, 3 minutos, 2 minutos.

Es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para preparar un artículo de plástico utilizando una mezcla madre.

Por ejemplo, el procedimiento comprende las etapas de:

- a) preparar una mezcla madre que comprende entidades biológicas que degradan polímeros y al menos un primer polímero
 - i) calentando el primer polímero e
 - ii) introduciendo de 5 % a 50 % en peso de la composición tal como se describe precedentemente en el texto, respecto del peso total de la mezcla madre durante el calentamiento del primer polímero; e
- b) introducir la mezcla madre en una matriz de base polimérica durante la producción del artículo de plástico.

en el que la etapa a) se realiza a una temperatura a la cual el primer polímero está en un estado parcial o totalmente fundido y la etapa b) se realiza a una temperatura a la cual tanto el primer polímero como el polímero de la matriz de base polimérica están en un estado parcial o totalmente fundido y en el que las entidades biológicas de la composición pueden degradar un polímero de la matriz de base polimérica.

La etapa (a) de mezcla puede de esta forma realizarse a una temperatura de 40°C o superior, particularmente a o por encima de 45°C, 55°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, o incluso por encima de 150°C, dependiendo de la naturaleza del primer polímero. Típicamente, esta temperatura no supera 300°C. Más particularmente, la temperatura no supera 250°C. En una realización particular, la etapa (a) se realiza utilizando un polímero con una temperatura Tf superior a 140°C. En una realización preferida, la etapa (a) se realiza utilizando un polímero con un punto de fusión bajo, es decir, con un punto de fusión por debajo de 140°C. Por ejemplo, la etapa (a) se lleva a cabo utilizando PCL, PBAT, PLA, PHA o PBSA. Las personas expertas en la técnica pueden adaptar la temperatura de la etapa de mezcla según el tipo de polímero y/o las entidades biológicas usadas para la producción de la mezcla madre. En particular, la temperatura se escoge de acuerdo con el punto de fusión o temperatura de fusión del primer polímero. En una realización particular, la etapa (a) se realiza a la temperatura de fusión del primer polímero. Luego el polímero está en un estado parcial o totalmente fundido. En otra realización, la etapa (a) se realiza a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea de dicho polímero, en particular entre la temperatura de transición vítrea (Tg) y la temperatura de fusión de dicho polímero. En otra realización particular, la etapa (a) de mezcla se realiza a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de dicho polímero.

En una realización particular, el primer polímero tiene una temperatura de fusión por debajo de 140°C. De acuerdo con la invención, el primer polímero se calienta a una temperatura inferior a 140°C, y la composición se introduce en el primer

polímero durante dicha etapa de calentamiento. En otra realización particular, el primer polímero tiene una temperatura de fusión superior a 140°C. Según la invención, el primer polímero se calienta a una temperatura superior a 140°C y la composición se introduce en el primer polímero durante dicha etapa de calentamiento. En términos más generales, la etapa de preparación de la mezcla madre (etapa a) se lleva a cabo a una temperatura a la cual el primer polímero está en un estado parcial o totalmente fundido, de tal forma que las entidades biológicas de la composición están integradas en el primer polímero durante la extrusión. Preferiblemente, la etapa a) se lleva a cabo mediante extrusión.

En una realización preferida, la mezcla madre se prepara mediante (i) extrusión de un primer polímero, en la que dicho primer polímero tiene una temperatura de fusión inferior a 140°C y (ii) introducción de la composición durante la extrusión del primer polímero, antes de introducir dicha mezcla madre en la matriz de base polimérica para preparar el artículo de plástico. En otra realización, la mezcla madre se prepara mediante (i) extrusión de un primer polímero, en la que dicho primer polímero tiene una temperatura de fusión superior a 140°C y (ii) introducción de la composición durante la extrusión del primer polímero, antes de introducir dicha mezcla madre en la matriz de base polimérica para preparar el artículo de plástico.

En una realización particular, el primer polímero es un poléster, escogido preferiblemente entre policaprolactona (PCL), poli(butilen succinato) (PBS), polibutilén succinato adipato (PBSA), polibutilén adipato tereftalato (PBAT), polihidroxialcanoato (PHA), ácido poliláctico (PLA) o copolímeros. En otra realización particular, el primer polímero es un polímero natural, escogido preferiblemente a partir de almidón. En otra realización particular, la mezcla madre comprende un polímero "universal", es decir, un polímero que es compatible con una amplia gama de polímeros, tal como un copolímero (por ejemplo, copolímero EVA, etilvinilacetato).

En una realización particular, la mezcla madre comprende un primer polímero que tiene una temperatura de fusión inferior a 140°C y/o una temperatura de transición vítrea inferior a 70°C. Preferiblemente, el primer polímero de la mezcla madre tiene una temperatura de fusión inferior a 120°C y/o una temperatura de transición vítrea inferior a 30°C. Por ejemplo, tal primer polímero se escoge en el grupo que consiste en PCL, PBS, PBSA, PBAT, PLA y EVA. Preferiblemente, tal primer polímero se escoge en el grupo que consiste en PCL, PBAT, EVA y PLA y sus mezclas. En una realización particular, el primer polímero es PCL. En otra realización particular, el primer polímero es PLA. La ventaja de tal realización es disminuir el calentamiento de las entidades biológicas en la composición durante el proceso de producción de la mezcla madre.

La mezcla madre comprende entre 5 % y 50 % en peso de la composición líquida, respecto del peso total de la mezcla madre. Preferiblemente, la composición de la invención representa entre 10 % y 40 %, más preferiblemente entre 10 % y 30 %. En una realización particular, la mezcla madre comprende aproximadamente 20 % en peso de la composición de la invención, respecto del peso total de la mezcla madre. En otra realización particular, la mezcla madre comprende aproximadamente 10 % en peso de la composición de la invención, respecto del peso total de la mezcla madre. En una realización particular, las entidades biológicas de la composición que degradan polímeros pueden degradar el primer polímero. De manera alternativa, o adicional, las entidades biológicas de la composición que degradan polímeros pueden degradar al menos un polímero del artículo de plástico final que incorpora la mezcla madre.

La mezcla madre puede comprender además uno o varios compuestos adicionales. En particular, la mezcla madre puede comprender adicionalmente uno o más aditivos. En términos generales, los aditivos se usan para mejorar propiedades específicas del producto final. Por ejemplo, los aditivos se pueden escoger en el grupo que consiste en los siguientes, sin que las posibilidades se limiten a ellos: plastificantes, colorantes, productos de ayuda al procesado, agentes reológicos, agentes anti-estática, agentes anti-UV, agentes endurecedores, modificadores de impacto, compatibilizadores, aditivos de deslizamiento, agentes retardantes de llama, antioxidantes, pro-oxidantes, estabilizantes frente a la luz, materiales que atrapan el oxígeno, adhesivos, productos, excipientes, aditivos de deslizamiento. De manera ventajosa, la mezcla madre comprende menos de 20 % en peso de tales aditivos, preferiblemente menos de 10 %, típicamente entre 0,1 % y 10 % en peso de tales aditivos. Preferiblemente, la mezcla madre comprende al menos un aditivo escogido entre plastificantes, aditivos de deslizamiento y estabilizantes frente a la luz. Particularmente, la mezcla madre puede comprender, además, al menos un relleno. El relleno se puede escoger entre cualquier relleno convencional usado en la industria de los plásticos. El tipo y la cantidad exacta de los rellenos se puede adaptar por las personas expertas en la técnica, dependiendo del tipo de composición de la mezcla madre. De manera ventajosa, la mezcla madre comprende al menos un relleno escogido entre rellenos anti-ácidos, como carbonato de calcio, talco o sílice.

En una realización particular, la composición mezcla madre comprende, tomando como base el peso total de la mezcla madre:

- de 50 % a 95 % en peso de un primer polímero;
- de 5 % a 50 % en peso de la composición líquida que comprende entidades biológicas que degradan polímeros; y, opcionalmente,
- al menos un aditivo.

En otra realización particular, la mezcla madre comprende, tomando como base el peso total de la mezcla madre:

- de 70 % a 90 % en peso de un primer polímero;
 - de 10 % a 30 % en peso de la composición líquida que comprende entidades biológicas que degradan polímeros; y, opcionalmente,
 - al menos un aditivo.
- 5 En otra realización particular, la mezcla madre comprende, tomando como base el peso total de la mezcla madre:
- de 70 % a 80 % en peso de un primer polímero;
 - de 10 % a 20 % en peso de la composición líquida que comprende entidades biológicas que degradan polímeros; y, opcionalmente,
 - al menos un aditivo.
- 10 En otra realización particular, la mezcla madre comprende, tomando como base el peso total de la mezcla madre:
- de 70 % a 80 % en peso de PCL;
 - de 10 % a 20 % en peso de la composición líquida que comprende entidades biológicas que degradan PLA; y, opcionalmente,
 - al menos un aditivo.
- 15 En otra realización particular, la mezcla madre comprende, tomando como base el peso total de la mezcla madre:
- de 70 % a 80 % en peso de PLA;
 - de 10 % a 20 % en peso de la composición líquida que comprende entidades biológicas que degradan PLA; y, opcionalmente,
 - al menos un aditivo.
- 20 En una realización particular, la mezcla madre se produce mediante un proceso denominado "composición" (o "compounding"), habitualmente un proceso de extrusión-granulación, en el cual el primer polímero se funde y se mezcla con la composición de la invención. La composición combina técnicas de mezcla y combinación durante un proceso con calor, con el fin de asegurar la uniformidad, homogeneidad y dispersión en la mezcla madre. La composición es una técnica conocida por los expertos. Tales procesos de composición se pueden llevar a cabo con un extrusor, como extrusores de un solo husillo, extrusores multi-husillo tanto de diseño co-rotativo como contrarrotativo, amasadoras de dispersión, extrusores de un solo husillo alternativos (co-amasadoras).
- Más generalmente, la etapa (a) de preparación de la mezcla madre se puede realizar con un extrusor, en el que se calienta, funde y mezcla el primer polímero con la composición. El primer polímero se puede introducir en el extrusor en forma de polvo o de gránulos, preferiblemente en forma granulada.
- 30 En una realización preferida, el extrusor usado para la producción de la mezcla madre de la etapa (a) es un extrusor multi-husillo, preferiblemente un extrusor de dos husillos, más preferiblemente un extrusor de doble husillo co-rotativo. En una realización particular, el extrusor comprende, además, después de los husillos, un mezclador estático. En otra realización, el extrusor se usa con un molde perforado con agujeros, preferiblemente un molde con dos orificios. En otra realización preferida, el extrusor se usa con un molde de un único orificio. Las personas expertas en la técnica adaptarán fácilmente las características del molde (es decir, el número y tamaño de los orificios, etc) a la presión, la producción o la mezcla madre previstos.
- 35 En una realización preferida, el tiempo de estancia de la mezcla del primer polímero y la composición en el extrusor está comprendido entre 5 segundos y 3 minutos, preferiblemente es menor de 2 minutos. Cuando la mezcla madre comprende un polímero con una temperatura de fusión inferior a 120°C, el tiempo de estancia de la mezcla está comprendido entre 5 segundos y 10 minutos en el extrusor, preferiblemente menos de 5 minutos.
- 40 Las personas expertas en la técnica adaptarán fácilmente las características del extrusor (por ejemplo, la longitud y diámetro del o los husillos, el perfil de los husillos, las zonas de desgasificación, etc) y el tiempo de estancia al primer polímero, la composición y el tipo de mezcla madre previstos.
- 45 En particular, tal extrusor puede contener una tolva principal y varias zonas sucesivas de calentamiento, en las que se puede controlar y regular la temperatura de forma independiente y en las que se pueden añadir componentes adicionales en diferentes momentos durante el proceso. Se necesitan zonas de vacío y desgasificación natural durante la extrusión para eliminar los productos volátiles, como el agua.
- La composición líquida se introduce con una bomba. En una realización particular, la composición líquida se introduce en una fase tardía de la etapa de mezcla (es decir, en las últimas zonas de calentamiento) y, más particularmente,

cuando el primer polímero está en un estado parcial o totalmente fundido. De este modo, se reduce la exposición de las entidades biológicas a temperaturas elevadas. Preferiblemente, el tiempo de estancia de la composición líquida en el extrusor es la mitad del tiempo de estancia del primer polímero, o menos. En otra realización particular, la composición líquida de la invención se introduce después del polímero en el extrusor. De esta forma, se aumenta el contacto entre la composición líquida y el polímero.

De acuerdo con la invención, después de la etapa (a) de preparación de la mezcla madre, dicha mezcla madre se puede acondicionar en cualquier forma sólida adecuada. A este respecto, en una realización preferida, la mezcla madre se conforma a través de un molde en forma de barra o varilla. Luego, se enfría la barra, antes de ser cortada en forma de gránulos y/o pastillas de mezcla madre y opcionalmente se seca. También se puede usar un granulador bajo agua. En otra realización, dichos granulados de mezcla madre se pueden pulverizar o micronizar para producir un polvo de dicha mezcla madre. A continuación, es posible someter el polvo a un proceso de extrusión-granulación, preferiblemente en un extrusor, de tal forma que la mezcla está en un estado parcial o totalmente fundido, antes de la etapa (b).

Según el proceso de la invención, la mezcla madre se introduce durante la etapa (b) en una matriz de base polimérica para producir un artículo de plástico. La etapa de introducción de la mezcla madre en la matriz de base polimérica se realiza a una temperatura a la cual tanto el primer polímero como al menos un polímero de la matriz de base polimérica están en un estado parcial o totalmente fundido. Cuando la mezcla madre resultante de la etapa (a) y la matriz de base polimérica están en forma granulada, es posible someter los gránulos a una etapa de mezcla en seco antes de la etapa (b) de introducción de la mezcla madre en la matriz de base polimérica.

La matriz de base polimérica comprende al menos un polímero escogido entre polímeros sintéticos o naturales y/o derivados y/o mezclas suyas. Las personas expertas en la técnica pueden escoger el o los polímeros de la matriz de base polimérica según la naturaleza del artículo de plástico final.

En una realización particular, la etapa (b) se realiza usando un polímero con punto de fusión alto, es decir, con un punto de fusión por encima de 140°C. Por ejemplo, la etapa (b) se realiza usando PLA.

En una realización particular, la matriz de base polimérica comprende al menos un polímero escogido entre polímeros sintéticos.

En una realización particular, la matriz de base polimérica comprende al menos un poliéster escogido entre copolímeros de ácido láctico y/o ácido succínico y/o ácido tereftálico o mezclas de ellos. De manera ventajosa, la matriz de base de poliéster comprende al menos un poliéster escogido entre ácido poliláctico (PLA), ácido poliglicólico (PGA), polihidroxicanoato (PHA), policaprolactona (PCL), polibutilen succinato (PBS), polibutilensuccinato adipato (PBSA), polibutilen adipato tereftalato (PBAT) y sus derivados y mezclas. En una realización preferida, la matriz de base de poliéster comprende al menos un poliéster escogido entre PLA y/o PCL y/o PBAT, más preferiblemente PLA.

Según otra realización particular, la matriz de base polimérica comprende al menos un polímero escogido entre polímeros naturales. Los polímeros naturales se pueden escoger en el grupo formado por lignina, polisacáridos como celulosa o hemicelulosa, almidón, quitina, quitosano y derivados suyos o mezclas y combinaciones suyas. En una realización particular, los polímeros naturales se plastifican (por ejemplo mediante un plastificante como agua o glicerol) antes de usarlos para producir la composición de mezcla madre. Tal etapa de plastificado modifica la estructura química de los polímeros naturales permitiendo su uso en un proceso de producción de plástico.

En particular, la matriz de base polimérica puede comprender además al menos un relleno y/o al menos un aditivo. El relleno se puede escoger entre cualquier relleno convencional de los usados en la industria del plástico. El tipo y la cantidad exacta de rellenos se pueden adaptar por las personas expertas en la técnica, dependiendo del tipo de composición de mezcla madre. De manera ventajosa, el artículo de plástico comprende al menos un relleno escogido entre carbonato de calcio, talco o sílice.

De manera ventajosa, el artículo de plástico comprende menos de 20 % en peso de tales aditivos, preferiblemente menos de 10 %, más preferiblemente menos de 5 %, típicamente entre 0,1 y 4 % en peso de tales aditivos, respecto del peso total del artículo de plástico. De manera alternativa, el artículo de plástico comprende entre 5 % y 10 % en peso de tales aditivos.

Es también objetivo de la invención proporcionar un procedimiento en el que se mezcla la matriz de base polimérica con una mezcla madre que comprende una cantidad alta de entidades biológicas para obtener un artículo de plástico en el cual se añaden de manera precisa y se distribuyen homogéneamente las entidades biológicas.

De acuerdo con la invención, después de la etapa (a) de mezcla, y el acondicionamiento opcional de la mezcla en una forma sólida adecuada, la composición plástica producida se conforma (b) en forma de artículo de plástico.

De manera ventajosa, la etapa (b) se realiza a una temperatura a la cual el polímero de la matriz de base polimérica y el primer polímero están en un estado parcial o totalmente fundido. Por ejemplo, la etapa (b) se puede llevar a cabo a una temperatura de 40°C o superior, en particular a o a más de 45°C, 55°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, o incluso superior a 150°C, dependiendo de la naturaleza del polímero. Típicamente, esta temperatura no supera 300°C. Más particularmente, la temperatura no supera 250°C. Las personas expertas en la técnica pueden adaptar la temperatura

de la etapa (b) según el tipo de mezcla madre y de matriz de base polimérica, y/o de la clase de artículos de plástico previstos. En particular, la temperatura se escoge según el punto de fusión o temperatura de fusión del polímero de la matriz de base polimérica y del primer polímero.

5 En una realización particular, la etapa (b) se realiza a la temperatura de fusión del polímero de la matriz de base polimérica. Luego el polímero está en un estado parcial o totalmente fundido. En otra realización, la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea (Tg) y el punto de fusión de dicho polímero. En otra realización particular, la etapa (b) se realiza a una temperatura superior al punto de fusión de dicho polímero.

10 Típicamente, dicha etapa (b) se puede realizar mediante extrusión, extrusión-composición, moldeo por soplado y extrusión, extrusión pos soplado de películas, extrusión por laminación de películas, calandrado y termoformado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, inflación por extrusión, rotomoldeo, planchado, revestimiento, estratificación, expansión, pultrusión, compresión-granulación o impresión 3D. Tales operaciones son bien conocidas por los expertos en la técnica, que adaptarán fácilmente las condiciones de proceso según la clase de artículos de plástico previstos (es decir, temperatura, tiempo de estancia, etc). Como ejemplo, la extrusión por soplado y por laminación de películas son procesos especialmente adaptados a la producción de películas plásticas. Como otro ejemplo, el proceso de calandrado está particularmente adaptado a la producción de láminas plásticas, y el moldeo por inyección, el termoformado, el moldeo por soplado, el rotomoldeo o la impresión 3D son procedimientos especialmente apropiados para la producción de artículos de plástico rígidos.

En una realización particular, la etapa (b) se realiza con una mezcla madre sólida en forma de polvo o granulada, preferiblemente en forma granulada.

20 En una realización particular, se añade de 0,5 % a 30 % en peso de mezcla madre a la matriz de base polimérica, tomando como base el peso total del artículo de plástico, preferiblemente menos de 20 %, más preferiblemente menos de 15 % e incluso más preferiblemente menos de 10 %. En una realización particular, se introduce aproximadamente 5 % en peso de mezcla madre en la matriz de base polimérica. En una realización particular, se introduce aproximadamente 10 % en peso de mezcla madre en la matriz de base polimérica.

25 En otra realización particular, se incorpora de 1 % a 5 % en peso de mezcla madre y/o se mezcla con de 95 % a 99 % en peso de una matriz de base polimérica en un estado parcial o totalmente fundido.

En otra realización particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un artículo de plástico que comprende al menos PLA, que comprende las etapas de

- a) preparar una mezcla madre que comprende entidades biológicas que degradan el PLA y PCL,
 - 30 i) calentando el PCL e
 - ii) introduciendo de 5 % a 50 % en peso de la composición líquida de la invención que contiene entidades biológicas que degradan PLA, respecto del peso total de la mezcla madre, durante el calentamiento del PCL; e
- b) introducir la mezcla madre en una matriz de base PLA durante la fabricación del artículo de plástico;

35 en el que la etapa a) se realiza a una temperatura a la cual el PCL está en un estado parcial o totalmente fundido, preferiblemente superior a 65°C, más preferiblemente de aproximadamente 70°C y la etapa b) se realiza a una temperatura a la cual tanto el PCL como el PLA están en un estado parcial o totalmente fundido, preferiblemente superior a 120°C, más preferiblemente de aproximadamente 155°C.

En otra realización particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un artículo de plástico que comprende al menos PLA, que comprende las etapas de

- 40 a) preparar una mezcla madre que comprende entidades biológicas que degradan el PLA y PLA,
 - i) calentando el PLA e
 - ii) introduciendo de 5 % a 50 % en peso de la composición líquida de la invención que contiene entidades biológicas que degradan PLA, respecto del peso total de la mezcla madre durante el calentamiento del PLA; e
- b) introducir la mezcla madre en una matriz de base PLA durante la fabricación del artículo de plástico;

45 en el que la etapa a) se realiza a una temperatura a la cual el PLA está en un estado parcial o totalmente fundido, preferiblemente superior a 100°C, más preferiblemente de aproximadamente 130°C y la etapa b) se realiza a una temperatura a la cual tanto el PLA de la mezcla madre como el PLA de la matriz de base PLA están en un estado parcial o totalmente fundido, preferiblemente superior a 120°C, más preferiblemente de aproximadamente 155°C.

50 En otra realización, la composición líquida de la invención se introduce directamente en el polímero o polímeros que componen el artículo de plástico.

Es también un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para preparar un artículo de plástico, que comprende:

- 5 - una etapa (a) de mezcla de menos de 11 %, en particular entre 0,1 % y 10 % en peso de la composición tal como se describe previamente, respecto del peso total de la mezcla, con al menos un polímero, en el que las entidades biológicas de la composición pueden degradar dicho polímero, y
- una etapa (b) de conformación de dicha mezcla de la etapa (a) en un artículo de plástico.

10 En una realización particular, el procedimiento comprende además una etapa de mezcla de al menos un aditivo y/o al menos un segundo polímero sintético y/o un polímero natural con el polímero y las entidades biológicas, antes de la etapa (b). De manera alternativa, tal aditivo y/o polímero(s) se pueden mezclar en la etapa (a) con el polímero y las entidades biológicas.

En una realización particular, el polímero usado en la etapa (a) está en forma granulada. En otra realización, el polímero está en forma de polvo. Con este objetivo, el polímero se puede pre-tratar mecánicamente, antes de la etapa (a) de mezcla, para llegar a a dichas forma de polvo. En particular, el polímero se puede triturar.

15 La etapa (a) de mezcla se realiza a una temperatura a la cual el polímero está en un estado parcial o totalmente fundido. La etapa (a) de mezcla puede, por lo tanto, realizarse a una temperatura de 40°C o superior, en particular a o a más de 45°C, 55°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, o incluso superior a 150°C, dependiendo de la naturaleza del polímero. Típicamente, esta temperatura no supera 300°C. Más particularmente, la temperatura no supera 250°C. Las personas expertas en la técnica pueden adaptar la temperatura de la etapa de mezcla dependiendo del tipo de polímero y/o de la composición usada para la producción del artículo de plástico. En particular, la temperatura se escoge según el punto de fusión o temperatura de fusión del polímero. En una realización particular, la etapa (a) de mezcla se realiza a la temperatura de fusión del polímero del artículo de plástico. Luego el polímero está en un estado parcial o totalmente fundido. En otra realización, la etapa (a) de mezcla se realiza a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea de dicho polímero, en particular entre la temperatura de transición vítrea (Tg) y la temperatura de fusión de dicho polímero. En otra realización particular, la etapa (a) de mezcla se realiza a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de dicho polímero.

20 En una realización particular, la composición plástica de la etapa a) se puede producir mediante un proceso denominado "composición" (o "compounding"), habitualmente un proceso de extrusión-granulación, en el cual el polímero se funde y se mezcla con la composición de la invención. La composición combina técnicas de mezcla y combinación durante un proceso con calor, con el fin de asegurar la uniformidad, homogeneidad y dispersión en el compuesto final. La composición es una técnica conocida por los expertos en la técnica. Tales procesos de composición se pueden llevar a cabo con un extrusor, como extrusores de un solo husillo, extrusores multi-husillo tanto de diseño co-rotativo como contrarrotativo, amasadoras de dispersión, extrusores de un solo husillo alternativos (co-amasadoras).

25 Preferiblemente, la etapa (a) de mezcla del o de los polímeros y la composición líquida se puede llevar a cabo con un extrusor, en el que el polímero se calienta y se mezcla con la composición de la invención. El polímero se puede introducir en el extrusor en forma de polvo o de gránulos, preferiblemente en forma granulada.

30 Según una realización particular, la etapa (a) de mezcla comprende una primera etapa de introducción de la composición líquida en un primer polímero que tiene un punto de fusión bajo (inferior a 140°C, preferiblemente inferior a 120°C), tal como PCL, PBS, PBSA, PLA, PHA, PBAT; y una segunda etapa en la que la matriz de base polimérica que comprende un segundo polímero que tiene un punto de fusión alto, como el PLA, se añade a continuación a la mezcla resultante de la primera etapa. Por ejemplo, la composición líquida se añade a PCL que se ha calentado a aproximadamente 70°C para que esté en un estado parcialmente fundido. Luego, PLA que se ha calentado a aproximadamente 150°C para que esté en estado parcialmente fundido se añade directamente a la mezcla.

35 En una realización preferida, el extrusor usado para la producción de la composición plástica de la etapa a) es un extrusor multi-husillo, preferiblemente un extrusor de dos husillos, más preferiblemente un extrusor de dos husillos co-rotativos. En una realización particular, el extrusor comprende, además, después de los husillos, un mezclador estático. En otra realización, el extrusor se usa con un molde agujereado con orificio(s).

40 En una realización preferida, el tiempo de estancia de la mezcla en el extrusor está comprendido entre 5 segundos y 3 minutos, preferiblemente es menor de 2 minutos. Cuando la composición plástica comprende un polímero con una temperatura de fusión inferior a 120°C, el tiempo de estancia de la mezcla en el extrusor es preferiblemente menor de 5 minutos.

45 Las personas que conocen la técnica adaptarán fácilmente las características del extrusor (es decir, la longitud y el diámetro del o de los husillos, el perfil de los husillos, las zonas de desgasificación, etc) y el tiempo de estancia al polímero, la composición líquida de entidades biológicas y el tipo de composición plástica previstos.

En particular, tal extrusor puede contener una tolva principal y varias zonas sucesivas de calentamiento, en las que se

puede controlar y regular la temperatura de forma independiente y en las que se pueden añadir componentes adicionales en diferentes momentos durante el proceso. Se necesitan zonas de vacío y desgasificación natural durante la extrusión para eliminar los productos volátiles, como el agua.

5 La composición líquida se introduce con una bomba. En una realización particular, la composición líquida que comprende las entidades biológicas se introduce en una fase tardía de la etapa de mezcla (es decir, en las últimas zonas de calentamiento) y, más particularmente, cuando el polímero está en un estado parcial o totalmente fundido. De este modo, se reduce la exposición a temperaturas elevadas. Preferiblemente, el tiempo de estancia de la composición líquida en el extrusor es la mitad del tiempo de estancia del polímero, o menos. En otra realización particular, la composición líquida de la invención se introduce antes del polímero en el extrusor. De esta forma, se aumenta el contacto entre la composición líquida y el polímero.

10 De acuerdo con la invención, después de la etapa (a) de mezcla, la mezcla se puede acondicionar en cualquier forma sólida adecuada. A este respecto, en una realización preferida, la mezcla resultante de la etapa (a) se conforma a través de un molde en forma de barra o varilla. Luego, se enfría la barra, y opcionalmente se seca, antes de ser cortada en forma de gránulos de composición plástica. En otra realización, dichos granulados de composición plástica se pueden pulverizar o micronizar para producir un polvo de dicha composición plástica.

El polímero se puede escoger entre polímeros sintéticos. En una realización particular, el polímero se selecciona entre poliésteres alifáticos, preferiblemente PLA.

20 En otra realización particular, el procedimiento comprende además una etapa de mezcla de al menos un aditivo y/o al menos un segundo polímero y/o al menos un relleno con el polímero y la composición, antes de la etapa (b). De manera alternativa, tal aditivo y/o polímero y/o relleno se pueden mezclar en la etapa (a) con el polímero y la composición de la invención.

25 El segundo polímero se puede escoger entre polímeros naturales o sintéticos. El relleno se puede escoger entre cualesquiera rellenos convencionales usados en la industria del plástico. De manera ventajosa, el artículo de plástico comprende al menos un relleno escogido entre carbonato de calcio, talco o sílice. De manera ventajosa, el artículo de plástico comprende menos de 20 % en peso de tales aditivos, preferiblemente, menos de 10 %, más preferiblemente menos de 5 %, típicamente entre 0,1 y 4 % en peso de tales aditivos.

Según la invención, después de la etapa (a) de mezcla, y el acondicionamiento opcional de la mezcla en una forma sólida adecuada, la composición plástica producida se conforma (b) en forma de un artículo de plástico.

30 De manera ventajosa, la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura a la cual el poliéster de la composición plástica está en un estado parcial o totalmente fundido. Por ejemplo, la etapa (b) de mezcla puede realizarse a una temperatura de 40°C o superior, en particular a o a más de 45°C, 55°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, o incluso superior a 150°C, dependiendo de la naturaleza del polímero en la composición plástica. Típicamente, esta temperatura no supera 300°C. Más particularmente, la temperatura no supera 250°C. Las personas expertas en la técnica pueden adaptar la temperatura de la etapa de mezcla dependiendo del tipo de composición plástica y del polímero que comprende la misma, y/o de la clase de artículos de plástico previstos. En particular, la temperatura se escoge según el punto de fusión o temperatura de fusión del polímero de la composición plástica producida en la etapa (a).

35 En una realización particular, la etapa (b) se realiza a la temperatura de fusión del polímero de la composición plástica. Entonces el polímero está en un estado parcial o totalmente fundido. En otra realización, la etapa (b) se realiza a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y el punto de fusión de dicho polímero. En otra realización particular, la etapa (b) se realiza a una temperatura por encima del punto de fusión de dicho polímero.

40 Típicamente, dicha etapa (b) se puede llevar a cabo mediante extrusión, extrusión-composición, moldeo por soplado y extrusión, extrusión por soplado de películas, extrusión por moldeo (laminación) de películas, calandrado y termoformado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, inflación por extrusión, rotomoldeo, planchado, revestimiento, estratificación, expansión, pultrusión, compresión-granulación o impresión 3D. Tales operaciones son bien conocidas por los expertos en la técnica, que adaptarán fácilmente las condiciones de proceso según la clase de artículos de plástico previstos (es decir, temperatura, tiempo de estancia, etc). Como ejemplo, la extrusión de películas por soplado y por laminación de películas son procesos especialmente adaptados a la producción de películas plásticas. Como otro ejemplo, el proceso de calandrado está particularmente adaptado a la producción de láminas plásticas, y el moldeo por inyección, el termoformado, el moldeo por soplado, el rotomoldeo o la impresión 3D son procedimientos especialmente apropiados para la producción de artículos de plástico rígidos.

45 En una realización preferida, la etapa (b) se realiza con una composición plástica sólida en forma de polvo o granulada, preferiblemente en forma granulada.

50 El artículo de plástico comprende entre 0,1 % y 10 % en peso de la composición plástica, tomando como base el peso total del artículo de plástico. Preferiblemente, la composición representa entre 0,1 % y 5 %, más preferiblemente entre 0,1 % y 3 % del artículo de plástico. De manera alternativa, la composición plástica representa aproximadamente 5 % del artículo de plástico.

En otra realización, la composición líquida de la invención se introduce directamente en la etapa (b) de conformación del artículo de plástico.

En una realización particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un artículo de plástico, que comprende:

- 5
- una etapa (a) de mezcla de entre 0,1 % y 10 % en peso de la composición tal como se describe previamente en el texto con al menos PLA, en el que las entidades biológicas de la composición se escogen entre proteasas que tienen actividad de degradación del PLA, y
 - una etapa (b) de conformación de dicha mezcla de la etapa (a) para darle forma de artículo de plástico,

10 en el que la etapa (a) de mezcla se realiza preferiblemente a una temperatura entre 150 y 180°C y/o en un extrusor, preferiblemente un extrusor de doble husillo y más preferiblemente un extrusor de doble husillo co-rotativo.

De manera más general, los artículos de plástico se pueden producir mediante cualesquiera técnicas que conocen las personas expertas en la materia, utilizando la composición líquida de la invención.

De manera ventajosa, el artículo de plástico de la invención comprende, respecto del peso total del artículo de plástico:

- 15
- de 10 a 98 % de un poliéster tal como se define previamente, en particular ácido poliláctico (PLA);
 - de 0,01 a 10 % de un vehículo de tipo polisacárido, escogido entre derivados de almidón, gomas naturales, extractos marinos, polisacáridos microbianos y animales, tal como se define previamente en el texto;
 - de 0 a 30 % de un primer polímero que tiene una temperatura de fusión inferior a 140°C y/o una
- 20 temperatura de transición vítrea inferior a 70°C, como se define previamente en el texto, y
- de 0,01 % a 10 % de entidades biológicas que tienen actividad de degradación del PLA.

Preferiblemente, el artículo de plástico comprende al menos 3 % de un primer polímero, más preferiblemente al menos 4 % de un primer polímero. En otra realización preferida, el artículo de plástico comprende de 0,1 % a 1 % del vehículo de polisacárido. En otra realización preferida, el artículo de plástico comprende PLA como componente principal y

25 menos de 1 % de entidades biológicas que tienen actividad de degradación del PLA, preferiblemente menos de 0,5 %, preferiblemente aproximadamente 0,25 %. En otra realización particular, el artículo de plástico comprende de 0,1 a 0,5 % de enzimas que tienen actividad de degradación del PLA, preferiblemente aproximadamente 0,25 %.

Artículo de plástico con dispersión homogénea de entidades biológicas

30 Es también un objeto de la invención proporcionar un método para homogeneizar la dispersión de entidades biológicas que degradan polímeros en un artículo de plástico que comprende al menos un polímero y dichas entidades biológicas, comprendiendo dicho método introducir durante el proceso de producción de tal artículo de plástico la composición líquida como se describe previamente en el texto.

Por lo tanto, es otro objeto de la invención proporcionar un artículo de plástico que comprende al menos un polímero y la composición como se describe previamente, en el que las entidades biológicas de la composición pueden degradar dicho polímero y se dispersan homogéneamente en el artículo de plástico.

35

Los inventores han descubierto que producir el artículo de plástico con la composición de la invención conduce al artículo de plástico con un aumento de la homogeneidad de la dispersión de las entidades biológicas en el artículo de plástico, cuando se compara con el artículo de plástico producido con las entidades biológicas en forma sólida, lo que lleva así a un artículo de plástico con propiedades físicas mejoradas. Los inventores han descubierto también que la elección del vehículo es importante de cara a proteger las entidades biológicas durante el proceso de producción y llegar a obtener artículos de plástico con los rendimientos técnico y de degradación esperados.

40

Los inventores han mostrado que es posible mejorar la capacidad de degradación y las características físicas y/o mecánicas de los artículos de plástico que comprenden un polímero y entidades biológicas que tienen actividad de degradación de polímeros mediante el uso de la composición líquida de la invención durante el proceso de producción del artículo de plástico, comparado con el uso de una composición líquida o sólida de entidades biológicas de la técnica actual.

45

Por tanto, es otro objeto de la invención proporcionar un método para homogeneizar la dispersión de las entidades biológicas en un artículo de plástico, que comprende la introducción durante el proceso de producción del artículo de plástico de la composición líquida de la invención.

50 La homogeneidad de la dispersión de las entidades biológicas en el artículo de plástico se puede evaluar por cualquier experto en la técnica según los métodos conocidos por se en la técnica. Por ejemplo, y en el contexto de la invención,

la homogeneidad de la dispersión de las entidades biológicas en el artículo de plástico se puede evaluar mediante la medida de al menos una de las siguientes propiedades: turbidez, rugosidad superficial, coeficiente dinámico de rozamiento, módulo de Young, alargamiento de rotura, resistencia a la tracción, tensión máxima, deformación o esfuerzo a la tensión máxima, resistencia al impacto y biodegradabilidad.

5 La turbidez ("Haze") se define como el porcentaje de luz incidente dispersada más de 2,5° a través del artículo de plástico. La turbidez es causada por las impurezas contenidas en el artículo de plástico (tal como la acumulación de partículas diminutas en el artículo o defectos muy pequeños en la superficie) o por su nivel de cristalinidad. Cuanto más bajo es el valor de turbidez, mayor es la transparencia del artículo. La turbidez no tiene una unidad específica y se expresa en %. Si el valor de turbidez es mayor de 30 %, el artículo es difusor (de la luz). Para medir el nivel de turbidez se pueden usar turbidímetros y espectrofotómetros. La turbidez de los artículos plásticos se puede medir según los estándares ASTM D1003 o NF EN 2155-9. De acuerdo con la invención, la turbidez de un artículo se mide según la norma NF EN 2155-9 (agosto 1989). En particular, el artículo de plástico producido a partir de una composición líquida de entidades biológicas puede presentar un valor de turbidez más bajo que el mismo artículo de plástico producido a partir de una composición sólida de entidades biológicas de la técnica habitual. Típicamente, el artículo de plástico muestra un valor de turbidez reducido en aproximadamente 1 %, 2 %, 3 %, 4 % 5 % o más, cuando se compara con el valor de turbidez de un artículo de plástico producido con una composición sólida o líquida de entidades biológicas de la técnica anterior.

20 El alargamiento de rotura o tensión de rotura del artículo de plástico está relacionado con la capacidad del artículo de plástico de resistir cambios de forma sin romperse o fisurarse. El alargamiento de rotura también se conoce como tensión de rotura o alargamiento de rotura por tracción. Se mide en % y se puede calcular dividiendo la extensión del artículo de plástico en el momento de rotura por la medida de longitud inicial del artículo de plástico y multiplicando por 100.

25 La resistencia a la tracción también denominada resistencia a rotura o tensión de rotura del artículo de plástico se define como la resistencia a la tracción a la cual la muestra de ensayo se rompe. La resistencia a la tracción también denominada resistencia a la tracción máxima o resistencia máxima corresponde a la máxima resistencia a la tracción que soporta la muestra de ensayo durante el ensayo de tracción. Se calcula dividiendo la carga máxima por el área de la sección transversal mínima original de la muestra. El resultado se expresará en unidades de fuerza por unidad de superficie, habitualmente megapascuales (MPa).

30 El esfuerzo a la tensión máxima o esfuerzo de tracción a la resistencia a la tracción es el esfuerzo de tracción en el punto que corresponde a la resistencia de tracción. Se mide en % y se puede calcular dividiendo la extensión a la tensión máxima del artículo de plástico por la medida de la longitud inicial del artículo de plástico y multiplicando por 100.

El módulo de Young del artículo de plástico, también conocido como módulo de elasticidad longitudinal es una medida de la rigidez de un material sólido. Es una propiedad mecánica de los materiales sólidos elásticos lineales. Define la relación entre la tensión (fuerza por unidad de área) y el esfuerzo (deformación proporcional) en un material. El resultado se expresará en pascuales o megapascuales (MPa).

35 El módulo de Young, el alargamiento de rotura, la resistencia a la tracción, la tensión máxima y la deformación o esfuerzo a la tensión máxima de los artículos de plástico se pueden medir según los estándares ASTM D882-12 o NF EN ISO 527-3 para artículos de plástico con un espesor inferior a 1 mm. En particular, se puede medir en dos direcciones diferentes: la dirección de la máquina o la dirección transversal. La determinación de estos criterios para artículos de plástico con un espesor de 1 mm a 14 mm se realiza con los estándares ASTM D638-14 o NF EN ISO 527-2.

40 El alargamiento de rotura, la resistencia a la tracción (o resistencia de rotura), la tensión máxima, el esfuerzo a tensión máxima y el módulo de Young de los artículos de plástico se pueden medir según los estándares ASTM D882-12 o NF EN ISO 527-3 para artículos de plástico con un espesor inferior a 1 mm. Se pueden medir en dos direcciones diferentes: la dirección de la máquina o la dirección transversal con los parámetros siguientes (velocidad de separación de las sujeciones para el módulo de Young: 10 mm/min; velocidad de separación de las sujeciones para las otras propiedades: 50 mm/min; separación inicial de las sujeciones 100 mm; dimensión del artículo de plástico: longitud 150 mm, anchura: 15 mm, espesor promedio 17 µm) u otras condiciones tal como se establezcan en los estándares. La determinación de estos criterios para artículos de plástico con un espesor de 1 mm a 14 mm se realiza con los estándares ASTM D638-14 o NF EN ISO 527-2.

50 En particular, el artículo de plástico, obtenido mediante el uso de la composición líquida tal como se ha expuesto previamente en el texto, puede presentar un alargamiento de rotura mayor que el del mismo artículo de plástico producido a partir de una composición sólida de entidades biológicas. Típicamente, el artículo de plástico muestra un alargamiento de rotura, en al menos una dirección escogida entre la dirección de la máquina o la dirección transversal, 10 % mayor, preferiblemente 20 %, 50 %, 100 % mayor, o más, que el alargamiento de rotura de un artículo de plástico producido con una composición sólida de entidades biológicas.

55 En particular, el artículo de plástico producido con una composición líquida de la invención puede presentar una resistencia a la tracción de rotura mayor que la del mismo artículo de plástico producido a partir de una composición sólida de entidades biológicas. Típicamente, el artículo de plástico muestra una resistencia a la tracción de rotura 20 % mayor, preferiblemente 30 %, 40 %, 50 % mayor, o más, que la resistencia a la tracción de rotura de un artículo de

plástico producido con una composición sólida de entidades biológicas. Típicamente el artículo de plástico muestra una resistencia a la tracción de rotura 5 MPa mayor, preferiblemente 7 MPa, 10 MPa, 15 MPa mayor, o más, que la resistencia a la tracción de rotura de un artículo de plástico producido con una composición sólida de entidades biológicas, en al menos una dirección escogida entre la dirección de la máquina o la dirección transversal.

- 5 En particular, el artículo de plástico producido con una composición líquida de la invención puede presentar un módulo de Young mayor que el del mismo artículo de plástico producido a partir de una composición sólida de entidades biológicas. Típicamente, el artículo de plástico muestra un módulo de Young 20 % mayor, preferiblemente 30 %, 40 % , 50 % mayor, o más, que el módulo de Young de un artículo de plástico producido con una composición sólida de entidades biológicas en al menos una dirección escogida entre la dirección de la máquina o la dirección transversal.
- 10 Típicamente el artículo de plástico muestra un módulo de Young que es aproximadamente 20 MPa mayor, preferiblemente 30 MPa, 50 MPa, 100 MPa mayor, o más, que el módulo de Young de un artículo de plástico producido con una composición sólida de entidades biológicas, en al menos una dirección escogida entre la dirección de la máquina o la dirección transversal.

- 15 El coeficiente de rozamiento dinámico o coeficiente de fricción por deslizamiento o coeficiente de rozamiento cinético (también abreviado como μ_D) se puede definir cuando dos objetos se mueven uno respecto del otro y se friccionan entre si (como una masa sobre el suelo). De acuerdo con la invención, μ_D se mide cuando un artículo de plástico se desliza sobre otro artículo del mismo plástico. El coeficiente de fricción por deslizamiento se define como la relación entre la fuerza de rozamiento dinámica enfrentada por el artículo de plástico (fuerza necesaria para superar el rozamiento) y la fuerza normal N que actúa perpendicularmente a ambos artículos de plástico. El coeficiente no tiene unidades. Las superficies a ensayar se colocan en contacto plano y bajo una presión de contacto uniforme (fuerza normal N). Se registra la fuerza necesaria para mover las superficies relativamente entre sí (fuerza de rozamiento dinámica). De acuerdo con la invención, μ_D se mide según el estándar NF EN ISO-8295 (diciembre 2004), que es adecuado para películas de plástico o láminas de plástico con un espesor inferior a 0,5 mm. El aparato comprende una mesa horizontal de ensayos sobre la cual se coloca el artículo de plástico, una masa que genera la fuerza de presión (1,96 N) y a la cual se une el artículo de plástico, y un mecanismo de tracción para producir un movimiento relativo entre la masa y la mesa de ensayos. De acuerdo con la invención, se tira de la masa y se mueve sobre la mesa de ensayos (velocidad de ensayo = 500 mm/min). La precisión de la medida es del 0,01 %. En particular, el artículo de plástico producido a partir de la composición líquida de entidades biológicas puede mostrar un coeficiente de rozamiento dinámico menor que el del mismo artículo de plástico producido con una composición sólida de entidades biológicas. Típicamente, el artículo de plástico presenta un coeficiente de rozamiento dinámico 5 % más bajo, preferiblemente 10 %, 15 %, 20 % más bajo, o más, que el coeficiente de rozamiento dinámico de un artículo de plástico producido con una composición sólida de entidades biológicas.
- 20
- 25
- 30

- La rugosidad superficial del artículo de plástico se puede evaluar mediante un ensayo visual con un grupo de usuarios. El artículo de plástico no presenta defectos visibles en su superficie, que es suave. El artículo de plástico producido a partir de una composición sólida muestra irregularidad en su superficie debido a los agregados de partículas que se pueden sentir al tacto y que son visibles a simple vista. Esto se evalúa también mediante la medida del espesor utilizando un medidor de espesores Mitutoyo para demostrar la presencia de agregados en el artículo de plástico.
- 35

- La resistencia al impacto se define como la resistencia de un material a fracturarse bajo una tensión aplicada a alta velocidad, definida mediante la cantidad de energía absorbida antes de la fractura. Para artículos de plástico rígidos, la resistencia al impacto se puede medir de acuerdo con el estándar NF EN ISO 179 usando muestras de plástico producidas con el mismo material de tal artículo de plástico y que tienen espesores de 4 mm y una longitud total de 80 mm. La determinación de la resistencia al impacto de artículos de plástico rígido con un espesor inferior a 4 mm se puede realizar directamente en tales artículos de plástico de acuerdo con el estándar NF EN ISO 6603-1. En particular, el artículo de plástico obtenido usando la composición líquida de entidades biológicas de la invención puede presentar una mayor resistencia al impacto que el mismo artículo de plástico producido a partir de una composición sólida de entidades biológicas. Típicamente, el artículo de plástico de la invención presenta una resistencia al impacto que es aproximadamente 20 % más alta, preferiblemente 25 %, 30 %, 40 % más alta que la resistencia al impacto de un artículo de plástico producido a partir de una composición sólida de entidades biológicas.
- 40
- 45

- Los inventores han mostrado también que la introducción de entidades biológicas mediante la composición líquida de la invención durante el proceso de producción de un artículo de plástico no produce impacto en el rendimiento técnico de tales artículos de plástico comparados con los artículos de plástico que no contienen entidades biológicas.
- 50

La invención proporciona también un método para aumentar la biodegradabilidad de un artículo de plástico que comprende al menos un polímero; dicho método comprende introducir la composición líquida de la invención durante el proceso de producción del artículo de plástico.

- 55 La biodegradabilidad del artículo de plástico se define como la liberación de monómeros, dímeros o agua y dióxido de carbono durante un período de tiempo definido en condiciones acuosas. En particular, de acuerdo con la invención, la biodegradabilidad de un artículo de plástico que contiene PLA se mide según la liberación de ácido láctico y dímeros de ácido láctico. En particular, el artículo de plástico obtenido mediante el uso de una composición líquida de la invención puede mostrar una mayor biodegradabilidad que el mismo artículo de plástico producido a partir de una composición sólida o líquida de entidades biológicas de la técnica. Típicamente, el artículo de plástico de la invención
- 60

muestra una biodegradabilidad que es aproximadamente 25 %, 30 %, 40 % o 100 % mayor que la biodegradabilidad de un artículo de plástico producido a partir de una composición sólida o líquida de entidades biológicas de la técnica anterior, después de 2 días.

5 En una realización particular, el artículo de plástico es una película plástica, que comprende al menos un poliéster y entidades biológicas que pueden degradar dicho poliéster.

De manera alternativa, o adicional, la película plástica de la invención es una película con un espesor inferior a 100 µm, preferiblemente inferior a 50 µm, más preferiblemente inferior a 30 µm, incluso más preferiblemente inferior a 20 µm.

10 En particular, la película plástica producida a partir de la composición de la invención muestra un valor de turbidez más bajo en aproximadamente 3 %, 4 %, 5 % o más, cuando se compara con el valor de turbidez de una película plástica producida a partir de una composición sólida de entidades biológicas. De acuerdo con ello, el valor de turbidez de la película plástica está comprendido entre 80 % y 95 %, preferiblemente entre 85 % y 93 %. De manera alternativa, el valor de turbidez de la película plástica es superior a 30 %, preferiblemente superior a 50 %, más preferiblemente superior a 70 %, incluso más preferiblemente superior a 85 %. Por otra parte, el valor de turbidez de la película plástica es inferior a 98 %, preferiblemente inferior a 96 %, más preferiblemente inferior a 95 %, incluso más preferiblemente inferior a 94 %. En otra realización, el valor de turbidez de la película plástica es inferior a 60 %.

20 En otra realización particular, el módulo de Young de la película es preferiblemente superior a 200 MPa en ambas direcciones (de la máquina y transversal) y/o la resistencia a la tracción de rotura es preferiblemente superior a 15 MPa en ambas direcciones (de la máquina y transversal) y/ o el alargamiento de rotura de la película es preferiblemente superior a 130 % en la dirección de la máquina y superior a 300 % en la dirección transversal. En otra realización particular, la película según la invención tiene una elongación de rotura mayor de 130 %, en la dirección longitudinal y mayor de 240 % transversalmente, medidas según la norma EN ISO 527-3 y/o una resistencia al rasgado mayor de 30 N/mm en la dirección transversal de la película, medida según la norma EN ISO 6383-1 y ello teniendo a la vez un alto contenido de PLA. Tiene también un módulo elástico mayor de 200 MPa en la dirección longitudinal y mayor de 150 MPa en la dirección transversal, medido según el estándar EN ISO 527-3 y/o una tensión máxima mayor de 15 MPa en la dirección longitudinal y mayor de 13 MPa en la dirección transversal, medida según la norma EN ISO 527-3.

25 En otra realización particular, el artículo de plástico es un artículo de plástico rígido, que comprende al menos un poliéster y entidades biológicas que tienen actividad de degradación del poliéster.

En una realización particular, el artículo de plástico rígido de la invención muestra una resistencia al impacto superior a 17 kJ/m², preferiblemente superior a 20 kJ/m², según la norma NF EN ISO 179.

30 En otra realización particular, el artículo de plástico rígido de la invención muestra, según la norma NF EN ISO 527-2 un módulo de tracción inferior a 4 GPa, preferiblemente inferior a 3 GPa y la resistencia de tracción de rotura es superior a 40 MPa, preferiblemente superior a 55 MPa.

35 Según una realización particular, el artículo de plástico rígido de la invención es una lámina con un espesor inferior a 800 µm, preferiblemente inferior a 450 µm. La lámina de la invención muestra una resistencia al impacto superior a 1 J, preferiblemente superior a 1,5 J, más preferiblemente superior a 2 J, de acuerdo con la norma NF EN ISO 7765-1. El módulo elástico de la lámina es inferior a 2 GPa en ambas direcciones (de la máquina y transversal) manteniendo a la vez suficiente rigidez para la aplicación a la que está destinada, y la deformación a la máxima tensión es superior a 3 %, preferiblemente superior a 4 % en ambas direcciones.

40 En otra realización particular, el artículo de plástico en una tela no tejida, que comprende al menos un poliéster y entidades biológicas que tienen actividad de degradación del poliéster.

De manera ventajosa, el artículo de plástico resultante es un artículo de plástico biodegradable que cumple al menos uno de los estándares y/o etiquetas pertinentes conocidos por los expertos en la técnica, como los estándares EN 13432, NFT51800, ASTM D6400, OK Biodegradation Soil (Label TÜV Austria), OK Biodegradation Water (Label TÜV Austria), OK Compost (Label TÜV Austria), OK Compost Home (Label TÜV Austria).

45 Un artículo de plástico biodegradable se refiere a un plástico que se transforma al menos parcialmente en condiciones medioambientales en oligómeros y/o monómeros de al menos un poliéster del artículo de plástico, agua, dióxido de carbono o metano y biomasa. Por ejemplo, el artículo de plástico es biodegradable en agua. Preferiblemente, aproximadamente 90 % en peso del artículo de plástico se biodegrada en agua en menos de 90 días, más preferiblemente en menos de 60 días, incluso más preferiblemente en menos de 30 días. Más preferiblemente, el artículo de plástico se puede biodegradar cuando se expone a la humedad y a condiciones de temperatura que se producen en el medio ambiente. Preferiblemente, aproximadamente 90 % en peso del artículo de plástico se biodegrada en menos de 3 años en el medio ambiente, más preferiblemente en menos de 2 años, incluso más preferiblemente en menos de 1 año. De manera alternativa, el artículo de plástico se puede biodegradar en condiciones industriales de compostado, en las que la temperatura se mantiene por encima de 50°C.

55

Ejemplos

Ejemplo 1. Preparación de composiciones líquidas de la invención y usos de las mismas para la fabricación de películas que comprenden PCL y PLA

1.1. Preparación de las composiciones líquidas de la invención

5 Se han preparado diferentes composiciones líquidas utilizando una proteasa comercial, Savinase® 16L (Novozymes), que se vende en forma líquida (conteniendo más de 50 % en peso de polioles tomando como base el peso total de la composición líquida y agua). Tal enzima es conocida por su capacidad para degradar el ácido poliláctico (“Degradation of Polylactide by commercial proteases; Y. Oda, A. Yonetsu, T. Urakami y K. Tonomura, 2000).

10 La composición líquida A (LC-A) se ha obtenido mediante ultrafiltración y diafiltración de Savinase® 16L comercial a través de membranas 3,5Kd (factor de diafiltración de aproximadamente 50) usando CaCl₂ 5 mM. Tal proceso permite eliminar los polioles contenidos en la Savinase® comercial. Puesto que no se ha añadido ningún vehículo en la composición líquida A, esta composición corresponde al control negativo.

15 Las composiciones líquidas B y C (LC-B y LC-C) se obtuvieron también a partir de la forma líquida comercial de Savinase® mediante ultrafiltración y diafiltración sobre membrana de 3,5 kd utilizando CaCl₂ 5 mM (factor de diafiltración de aproximadamente 50). Respectivamente, se añadieron al filtrado maltodextrina (Maldex – TEREOS) y goma arábiga (INSTANT GUM AA – NEXIRA) en forma de polvo, al mismo porcentaje, aproximadamente 23 % en peso respecto del peso total de la composición líquida, para comparar el efecto protector de estos dos vehículos. La descripción de las diferentes composiciones líquidas se resume en la tabla 1.

Tabla 1: Descripción de las composiciones líquidas de la invención (LC-B y LC-C) y de la de control negativo (LC-A)

	LC-A sin vehículo (control negativo)	LC-B (Maltodextrina)	LC-C (Goma arábiga)
Vehículo	0,0 %	23,2 %	23,1 %
Entidades biológicas	31,4 %	23,3 %	23,3 %
Disolvente acuoso (agua)	67,0 %	52,3 %	52,1 %
Otros (polioles, sales)	1,6 %	1,2 %	1,5 %
Total	100 %	100 %	100 %

20 Los % se dan en peso, respecto del peso total de la composición líquida final

1.2. Preparación de una mezcla madre utilizando la composición de la invención

Se han preparado composiciones de mezclas madre a partir de granulados (“pellets”) de polímeros de policaprolactona (PCL) (Capa™ 6500 de Perstorp) y de las composiciones de la invención descritas en el ejemplo 1.1. Posteriormente, se ha determinado la actividad enzimática de dichas mezclas madres.

25 Se ha usado una máquina para hacer la composición, o extrusor de doble husillo co-rotativo (Leistritz ZSE 18MAXX). Esta máquina de composición comprende nueve zonas de calentamiento sucesivas, Z1 a Z9, en las cuales se puede controlar y regular la temperatura de manera independiente. Había una zona adicional Z10, después de la zona Z9, correspondiente al cabezal del doble husillo (Z10), que es también una parte calentada. Se uso un perfil de husillos adecuado para mezclar de manera eficiente la composición líquida de la invención con el polímero fundido. En la tabla 30 2 se han resumido los parámetros usados para cada mezcla madre extruida.

El polímero fundido llegaba a la zona Z10 del husillo que comprendía una placa molde con un orificio de 3,5 mm y se sumergía inmediatamente en un baño de agua fría de 2 m de largo relleno con una mezcla de agua y hielo machacado. El material extruido resultante se granulaba en gránulos sólidos menores de 3 mm.

De acuerdo con este experimento, se ha extruido 80 % en peso del PCL con 20 % en peso de la composición líquida.

35 Tabla 2: Perfil de temperaturas y parámetros del proceso de composición

Composición mezcla madre (“masterbatch”)		Perfil de temperatura (°C) Z1 a Z10	Polímero		Composición líquida		Velocidad de giro del husillo (rpm)
			Zona de introducción	Caudal (kg/h)	Zona de introducción	Caudal (kg/h)	
MB1 (control negativo)	PCL/ LC-A (80/20)	70-70-70-70-70-65-65-65-65-65	Z2	2.6	Z0	0.66	150
MB2	PCL/ LC-B (80/20)	70-70-70-70-70-65-65-65-65-65	Z2	2.8	Z0	0.7	175
MB3	PCL/ LC-C (80/20)	70-70-70-70-70-65-65-65-65-65	Z2	2.4	Z0	0.6	150

- Se determinó la actividad enzimática de las mezclas madre según el protocolo descrito a continuación. Se mezclaron 50 mg de gránulos con 10 ml de diclorometano (Sigma Aldrich, CAS 75-09-2) en un tubo Falcon de 50 ml. La disolución se mezcló utilizando un agitador tipo vórtex (Genie2 – Scientific Industrie) hasta que el compuesto se disolvió totalmente. Luego se añadieron 5 ml de disolución tampón 0,1 M de Tris con pH 9,5. Cada tubo se agitó manualmente con el fin de crear una emulsión. A continuación, se separaron las fases orgánica y acuosa mediante centrifugación a 10000G durante 5 minutos (Heraeus Multifuge X302-Thermoscientific). Se retiró la fase acuosa y se guardó por separado. Se añadieron otros 5 ml de tampón de pH 9,5 de Tris 0,1 M a la fase orgánica y se repitió el protocolo hasta eliminar la fase acuosa. Se mezclaron ambas fases acuosas de 5 ml. Para eliminar las trazas de diclorometano en los 10 ml de fase acuosa, se burbujeó oxígeno en la muestra durante 20 minutos. Se determinó la actividad de proteasa de cada muestra utilizando un ensayo colorimétrico: se mezclaron 20 μ l de muestra a la dilución adecuada con 180 μ l de una disolución 5 mM de pNA (N-succinil-Ala-Ala-Ala-p-nitroanilida, Sigma-Aldrich, CAS 52299-14-6). Se midió la densidad óptica a 30°C – 420 nm usando un espectrofotómetro de absorción (Clariostar-BMG Labtech). Se determinó de este modo la masa de enzima activa utilizando una curva de calibración.
- La comparación entre la masa de enzima activa y la masa teórica de enzima en el compuesto permitió determinar el porcentaje de actividad residual en las mezclas madre.

Las actividades residuales de las mezclas madre producidas se resumen en la tabla 3.

Tabla 3: Actividades residuales de las mezclas madre que contienen composiciones líquidas de la invención

	MB1 (control negativo)	MB2 (maltodextrina)	MB3 (goma arábica)
	PCL/LC-A	PCL/LC-B	PCL/LC-C
Actividad residual (%)	8 %	32 %	78 %

- Las mezclas madre producidas con las composiciones líquidas de la invención (LC-B y LC-C) demuestran una actividad residual mayor que la de la mezcla madre producida con una composición líquida que no contiene vehículo (LC-A, control negativo), cuando se comparan con ella, lo que indica una mayor protección de la enzima durante el proceso de extrusión. La mezcla madre producida con la composición de la invención que contiene goma arábica muestra incluso una actividad residual mejor que la de la mezcla madre producida con la composición de la invención que contiene maltodextrina.

1.3. Fabricación de películas plásticas biodegradables

Las composiciones de mezclas madre granuladas del ejemplo 1.2 se usaron para producir artículos de plástico a base de ácido poliláctico biodegradables mediante un proceso de extrusión. Además, se realizó un ensayo de biodegradabilidad de dichos artículos de plástico.

30 Preparación de la matriz de base de PLA

La matriz de base de PLA se extruyó utilizando el extrusor de doble husillo descrito en el ejemplo 1.2. La composición de esta matriz es: 42,3 % en peso de PLA 4043D de NatureWorks, 51,7 % en peso de PBAT PBE006 de NaturePlast y 6 % en peso de CaCO₃ de OMYA.

- Todos los materiales se secaron antes de la extrusión. El PLA y el PBAT se secaron durante aproximadamente 16 horas en un desecador a 60 y 40°C, respectivamente. Para el carbonato de calcio se usó un horno de vacío a 40°C - 40 mb durante 16 horas.

- Se fijó la temperatura a 185°C en las diez zonas del extrusor. La velocidad de giro del husillo fue de 175 rpm, y el caudal de entrada total fue aproximadamente de 7 kg/h. El CaCO₃ se introdujo en la zona 7 para añadirlo a los polímeros fundidos utilizando un alimentador gravimétrico para obtener la matriz. El extruido resultante se enfrió en un baño de agua fría antes de transformarlo en gránulos (“peletizarlo”).

Mezclas madre: para producir las películas de plástico se usaron las mezclas madre MB1 – MB2 – MB3 descritas en el ejemplo 1.2

Etapa de soplado de la película

- Antes de la extrusión y soplado de la película, se secaron las mezclas madre y la matriz de base de PLA en un desecador durante 40 horas a 50°C. Se prepararon las muestras para introducir la misma cantidad de enzima en todas las películas, tomando como base la masa teórica de enzima en la mezcla madre, de acuerdo con la tabla 4:

Tabla 4: Composición de las películas fabricadas

Referencia de la película	Matriz de base de PLA	MB 1(control negativo) PCL/LC-A	MB2 PCL/LC-B	MB3 PCL/LC-C
Película A	97 %	3 %	-	-
Película B	95 %	-	5 %	-
Película C	95 %	-	-	5 %

5 Para producir las películas se usó una línea de soplado de películas compacta LabTech tipo LF-250 con un extrusor de 20 mm 30 L/D tipo LBE20-30/C. La velocidad de rotación del husillo fue de 50 rpm. Las temperaturas programadas se detallan en la tabla 5.

Tabla 5: Ajustes de temperatura del extrusor y del molde

Zona	Z1	Z2	Z3	Z4	Molde #1	Molde #2
T°C	150 °C	150 °C	150 °C	150 °C	155 °C	155 °C

1.4. Ensayos de despolimerización.

10 Se han realizado ensayos de despolimerización, utilizando las películas plásticas producidas en el ejemplo 1.3. según el protocolo que se establece a continuación.

15 Se pesaron 100 mg de cada película y se introdujeron en una botella de plástico que contenía 50 ml de tampón Tris 0,1 M de pH 8. Se inició la despolimerización incubando cada muestra a 28°C, 150 rpm en un agitador de incubación Infors HT Multitron Pro. Se tomaron muestras alícuotas de 1 ml de tampón regularmente y se filtraron sobre un filtro de jeringa de 0,22 µm; las muestras se analizaron mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés) con una columna Aminex HPX-87H para controlar la liberación de ácido láctico (LA, por sus siglas en inglés) y dímero de ácido láctico. El sistema de cromatografía usado era un sistema Ultimate 3000 UHPLC (Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, Massachusetts, Estados Unidos de América), que incluía un módulo de bombeo, un automuestreador, un horno columna termostático a 50°C y un detector UV a 220 nm. El eluyente era H₂SO₄ 5 mM. La inyección de muestra era de 20 µl. Se midió el LA según curvas estándar preparadas a partir de LA comercial.

20 Se calculó la hidrólisis de las películas plásticas tomando como base el LA y el dímero de LA liberados. El porcentaje de degradación se calcula en relación con el porcentaje de PLA en las películas.

Los resultados de la despolimerización de las películas, tras 2 días, se muestran en la tabla 6.

Tabla 6: Comparación de la despolimerización de las películas producidas con las composiciones de la invención (B y C) y el control negativo

	Tasa de despolimerización después de 2 días
Película A (control negativo) - Comprende MB1 (PCL/LC-A)	0,002 %
Película B - Comprende MB2 (PCL/LC-B - maltodextrina)	9,6 %
Película C - Comprende MB3 (PCL/LC-C- goma arábica)	11,6 %

25 Las películas producidas con las composiciones de la invención (MB2/LC-B y MB3/LC-C) muestran una tasa de despolimerización mayor, debido a la mayor actividad residual, comparada con la de la película de control producida con una composición líquida que no tiene vehículo (MB1/LC-A, control negativo). Estos resultados confirman que el uso de la composición líquida de la invención lleva a una mayor protección de la enzima durante el proceso de extrusión. La película producida con la composición que comprende goma arábica muestra una degradabilidad incluso mejor que la película producida con la composición que comprende maltodextrina.

Ejemplo 2. Preparación de una composición líquida de la invención, uso de tal composición para la producción de películas y evaluación de las propiedades mecánicas y de degradación de las películas.

2.1. Preparación de las composiciones que comprenden entidades biológicas.

35 Se ha preparado una composición líquida ("LC") a partir de la proteasa comercial Savinase® 16L (Novozymes).

Se ha obtenido la LC mediante ultrafiltración y diafiltración de la Savinase® 16L comercial (factor de diafiltración de

aproximadamente 100) sobre membrana de 3,5 Kd usando CaCl₂ para obtener una composición líquida concentrada y para eliminar los polioles presentes en la disolución comercial. A continuación, se añadió aproximadamente 23 % de goma arábica (INSTANT GUM AA – NEXIRA), respecto del peso total de la composición líquida, como vehículo en la composición líquida.

- 5 También se preparó una composición sólida según el mismo protocolo usando una proteasa comercial, Savinase® 16L y el protocolo descrito previamente. La composición líquida obtenida se concentró, y luego se secó mediante liofilización para obtener una composición sólida, denominada “SC”.

En la tabla 7 se resumen las comparaciones entre las diferentes composiciones.

Tabla 7: Composiciones líquida y sólida

Composición de enzimas	Composición líquida (LC)	Composición sólida (SC)
Disolvente acuoso (agua)	51,3 %	0,5 %
Vehículo (goma arábica)	23,3 %	15,7 %
Entidades biológicas	23,0 %	33 %
Otros componentes incluyendo polioles (glicerol, propilenglicol) y otros aditivos	2,4 %	50,8 %
Los % se dan en peso, respecto del peso total de la composición final		

10

2.2. Preparación de las mezclas madre

Se han preparado mezclas madre con gránulos de polímero de policaprolactona (PCL – Capa™ 6500, de Perstorp) y las composiciones líquida o sólida de 2.1., usando la misma máquina de composición que en el ejemplo 1.2.

- 15 Más particularmente, se produjo una mezcla madre que comprende PCL y la composición de enzimas líquida LC del ejemplo 2.1. El PCL y la LC se introdujeron por separado en el extrusor en la zona de alimentación que es una zona no calentada. Para la alimentación, se utilizó un alimentador gravimétrico para el polímero y una bomba peristáltica para la composición líquida. La mezcla madre obtenida se denominó MB-L.

- 20 En paralelo, se produjo una mezcla madre que comprende PCL y la composición de enzimas sólida SC del ejemplo 2.1. La SC se introdujo en la zona 7 usando un alimentador gravimétrico adecuado para dosificar sólidos en forma de polvo. La mezcla madre obtenida se denominó “MB-S”.

Los parámetros usados para la extrusión de las mezclas madre se detallan en las tablas 8 y 9. Se empleó un perfil de husillo adecuado para mezclar de forma eficiente las composiciones correspondientes con el polímero.

Tabla 8: Ajustes de temperatura del extrusor

	Zona	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10 (molde)
MB-L	Temperatura (°C)	70	70	70	70	70	65	65	65	65	65
MB-S	Temperatura (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70

25

Tabla 9: Parámetros de extrusión usados para las mezclas madre

	Composición	Velocidad de rotación del husillo (rpm)	Caudal de entrada total (kg/h)
MB-L	72 % Capa™ 6500 + 28 % LC	150	3
MB-S	70 % Capa™ 6500 + 30 % SC	150	3,5

El polímero fundido llegaba en el husillo a la zona Z10 que comprendía una placa de molde con un orificio de 3,5 mm y se sumergía inmediatamente en un baño de agua fría de 2 m de largo, lleno de una mezcla de agua y hielo picado. El extruido resultante se granulaba en forma de gránulos de tamaño inferior a 3 mm.

- 30 **2.3. Producción de películas**

A-Preparación de la matriz de base PLA

Se usaron tres diferentes matrices de base de PLA para la producción de las películas: dos compuestos comerciales:

ecovio® F2332 y ecovio® F2223, de BASF, y una matriz compuesta por los autores denominada “matriz 1”.

La matriz 1 se fabricó utilizando un extrusor de doble husillo CLEXTRAL EV25HT que comprende doce zonas Z1 a Z12, en las que la temperatura se regula y controla de manera independiente. La matriz 1 está compuesta de 33 % de PLA pre-plastificado que contiene 10 % en peso de citrato de tributilacetilo (CITROFOL® BII de Jungbunzlauer), 32 % de PBAT Ecoflex C1200 suministrado por BASF, 30 % de almidón termoplástico en el que el almidón es almidón de maíz estándar 171111 suministrado por Roquette y 5 % de carbonato de calcio de OMYA.

Tabla 10: Ajustes de temperatura del extrusor

	Zona	Z 1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11	Z12
Matriz 1	Temperatura (°C)	50	70	70	80	90	150	150	150	150	150	150	150

B - Producción de las películas con composición líquida (MB-L)

10 Para el soplado de la película se usó una línea de soplado de películas compacta LabTech tipo LF-250 con un extrusor de 20 mm 30 L/D tipo LBE20-30/C. La velocidad de rotación del husillo fue de 60 rpm. La relación de soplado de la película era aproximadamente de 5 para un objetivo de 17 µm.

15 Antes del soplado de la película, la MB-L (ejemplo 2.2) y las diferentes matrices de base de PLA se secaron en un desecador durante 40 horas a 50°C. Luego, se mezcló la MB-L con la matriz de base de PLA con una relación de peso PLA a mezcla madre de 93/7.

Las películas obtenidas con las matrices de base de PLA ecovio® F2332 y ecovio® F2223 se denominaron Película 1 y Película 2, respectivamente y la tabla 11 muestra los parámetros usados para la extrusión.

Tabla 11: Ajustes de temperatura del extrusor y del molde

Película	Zona	Z1	Z2	Z3	Z4	Molde #1	Molde #2
Película 1 (ecovio® F2332)	T°C	145	150	150	150	155	155
Película 2 (ecovio® F2223)	T°C	150	151	151	153	155	157

20 La película producida con la matriz 1 se denominó Película 3 y la tabla 12 muestra los parámetros usados para su extrusión.

Tabla 12: Ajustes de temperatura del extrusor y del molde

Muestra	Zona	Z1	Z2	Z3	Z4	Molde #1	Molde #2
Película 3 (Matriz 1)	T°C	145	147	148	148	148	150

C - Producción de las películas de control con la composición sólida (MB-S)

25 Se usaron como matrices de base de PLA ecovio® F2332 y ecovio® F2223 y la matriz 1 para producir películas con la mezcla madre que comprende la composición sólida de entidades biológicas y se denominaron, respectivamente, Película 4, Película 5 y película 6.

30 Antes del soplado de la película, la MB-S y la matriz de base de PLA se secaron en un desecador durante 40 horas a 50°C. A la mezcla MB-S / matriz de base de PLA se añadió una mezcla madre adicional que comprendía solamente PCL y goma arábica 70/30 peso/peso, con el fin de obtener la misma concentración de entidades biológicas en todas las películas de la invención.

Finalmente, se fabricaron las películas usando 93 % en peso de matriz de base de PLA y 7 % en peso de una mezcla de ambas mezclas madres (MB-S y la mezcla madre adicional).

Luego, se mezcló en seco la MB-S L con la matriz de base de PLA y se introdujo en el extrusor de soplado de películas.

35 Se usó el mismo procedimiento que en las películas 1, 2 y 3, excepto por el hecho de que el perfil de temperaturas era como se muestra en la tabla 13:

Tabla 13: Ajustes de temperatura del extrusor y del molde

Película	Zona	Z1	Z2	Z3	Z4	Molde #1	Molde #2
Películas 4, 5 y 6	T°C	135	147	147	150	152	150

Las Películas 1 y 4, las Películas 2 y 5 y las Películas 3 y 6 tienen, respectivamente, las mismas composiciones, excepto por la naturaleza de la mezcla madre (sólida en vez de líquida).

5 **2.4 - Evaluación de las propiedades mecánicas y de las propiedades de degradación de las películas plásticas**

Se analizaron los siguientes parámetros de las películas producidas en el ejemplo 2.3:

A. Turbidez

10 La turbidez se determinó usando un espectrómetro UV-Visible Perkin Elmer 650S equipado con una esfera integradora de 150 mm de acuerdo con la norma NF EN 2155-9 (agosto 1989). Los valores se determinaron sobre una muestra de 50 x 30 mm². En cada película, las medidas se repiten 3 veces en 3 partes diferentes de la película.

B. Rugosidad superficial (coeficiente de rozamiento dinámico)

15 El coeficiente de rozamiento dinámico (μ_D) se midió según el estándar NF EN ISO-8295 (diciembre 2004), que es adecuado para películas de plástico o para láminas de plástico con un espesor inferior a 0,5 mm. Se determina usando una máquina de ensayos Lloyd Instruments LS5 equipada con una capacidad de sensor de 20 N. El aparato comprende una mesa horizontal de ensayos sobre la cual se coloca la primera muestra, una masa que genera la fuerza de presión (1,96 N) y a la cual se une la segunda muestra, y un mecanismo de tracción para producir un movimiento relativo entre la masa y la mesa de ensayos. Se tira de la masa y se mueve sobre la mesa de ensayos (velocidad de ensayo = 500 mm/min). La precisión de la medida es del 0,01 %. Las dimensiones de la muestra son las siguientes: 80 mm x 200 mm.

20 La fuerza de rozamiento dinámico F_D es la fuerza promedio en los 6 primeros centímetros de movimiento relativo.

C. Propiedades de tracción mecánica y espesor

25 Se determinaron las propiedades mecánicas de tracción (alargamiento de rotura, resistencia a la tracción o resistencia a rotura, módulo de Young) utilizando una máquina de ensayos Zwick equipada con una capacidad de sensor de 50 N, según el estándar ASTM D882-12 (a 23°C y con 55 % de humedad relativa). Se analizaron dos direcciones de la película: la dirección de la máquina y la dirección transversal, con los parámetros siguientes:

- Velocidad de separación de las sujeciones para el módulo de Young = 10 mm/min
- Velocidad de separación de las sujeciones para otras propiedades = 50 mm/min
- Separación inicial de las sujeciones: 100 mm
- Dimensiones de la muestra: 150 mm x 15 mm
- 30 - Espesor promedio: 17 μ m

El espesor usado para los análisis de tracción se determinó sobre la base de los pesos, dimensiones y densidades de las películas. Se hizo esta elección para sortear las sobreestimaciones del espesor debidas a la presencia de agregados de partículas en la superficie de la película especialmente cuando se usan composiciones sólidas.

35 No obstante, la medida del espesor se puede realizar utilizando una sonda de espesores Mitutoyo para evidenciar la rugosidad superficial observada en las películas que contienen agregados.

D. Ensayo de despolimerización

El protocolo fue el mismo que el usado en el ejemplo 1.4.

E. Resultados y comparación

40 Los resultados obtenidos para la película producida con la composición líquida de la invención se compararon con los resultados obtenidos para la película producida con la composición sólida: Película 1 frente a Película 4, Película 2 frente a Película 5, Película 3 frente a Película 6.

- Propiedades mecánicas

La tabla 14 muestra los resultados de la turbidez medidos en las películas 1, 2, 4 y 5. Los valores de turbidez de las

5 películas 1 y 2 son respectivamente más bajas que los de las películas 4 y 5. La turbidez está causada por las impurezas contenidas en el artículo de plástico (tales como acumulaciones de partículas diminutas en el artículo o defectos muy pequeños sobre la superficie). Cuanto más bajo es el valor de turbidez, mayor es la transparencia del artículo. Usar una composición líquida de la invención durante el proceso de producción de un artículo de plástico permite reducir la turbidez de la película en comparación con usar una composición sólida de entidades biológicas, lo que indica que la composición líquida de la invención hace posible aumentar la dispersión de las entidades biológicas en la película.

Tabla 14: Resultados de turbidez determinados para películas producidas a partir de composiciones de enzimas sólidas o líquidas

Característica	Unidad	Película 1	Película 4	Película 2	Película 5
Composición		ecovio® F2332 + MB-L	ecovio® F2332 + MB-S	ecovio® F2223 + MB-L	ecovio® F2223 + MB-S
Turbidez	%	86,6	92,4	85,5	88,1
	Base 100	93,3	100	97	100

10

Las tablas 15 y 16 muestran el coeficiente de rozamiento dinámico, las propiedades de tracción y el espesor medido con la sonda de espesores Mitutoyo de las películas producidas en 2.3. En la tabla, “s” se refiere a la desviación estándar en la misma unidad que la característica medida

Tabla 15: Coeficiente de rozamiento dinámico, propiedades de tracción y espesor de las películas

Característica	Dirección del ensayo	Unidad	Película 1	Película 4	Película 2	Película 5	Película 3	Película 6
Composición			ecovio® F2332 + MB-L	ecovio® F2332 + MB-S	ecovio® F2223 + MB-L	ecovio® F2223 + MB-S	Matriz 1 + MB-L	Matriz 1 + MB-S
Espesor (Mitutoyo)		µm	20	55	21	43	25	60
Coeficiente dinámico de rozamiento	DM	N	0,352	0,376	0,266	0,357	0,241	0,287
		s	0,09	0,009	0,007	0,005	0,01	0,007
Módulo de Young	DM	MPa	220	285	992	708	1020	645
		s	8	5	59	62	91	66
	DT	MPa	145	139	297	218	618	394
		s	2	6	5	10	82	14
Deformación de rotura por tracción	DM	%	250	210	220	120	140	33
		s	21	11	3	8	11	8
	DT	%	480	310	200	65	46	12
		s	7	6	22	9	10	2
Resistencia a la rotura por tracción	DM	MPa	23,9	24,1	33,5	16,1	18,1	9,5
		s	0,9	0,8	1,2	1,3	1	0,6
	DT	MPa	21,4	15,4	14,7	9,1	13	6
		s	1	0,8	1,1	0,3	1,5	0,7

15

En la tabla 16, las películas producidas a partir de MB-S se usan como referencia y se considera que representan el 100 % del parámetro definido.

Tabla 16: Coeficiente de rozamiento dinámico y propiedades de tracción de las películas sobre base 100.

Característica	Dirección del ensayo	Unidad	Película 1	Película 4	Película 2	Película 5	Película 3	Película 6
Composición			ecovio® F2332 + MB-L	ecovio® F2332 + MB-S	ecovio® F2223 + MB-L	ecovio® F2223 + MB-S	Matriz 1 + MB-L	Matriz 1 + MB-S
Coefficiente dinámico de rozamiento	DM	N	93,6	100	74,5	100	84	100
Módulo de Young	DM	MPa	77	100	140	100	158	100
	DT	MPa	104	100	136	100	156	100
Deformación de rotura por tracción	DM	%	119	100	183	100	424	100
	DT	%	154	100	307	100	383	100
Resistencia a la rotura por tracción	DM	MPa	99	100	208	100	191	100
	DT	MPa	139	100	161	100	218	100

5 El coeficiente de rozamiento o coeficiente de fricción es la relación entre la fuerza de deslizamiento y la fuerza de sujeción de dos superficies en contacto. Este coeficiente caracteriza la dificultad de deslizamiento entre si de dos materiales. Esta dificultad puede aumentar en caso de rugosidad superficial. Los valores de los coeficientes dinámicos de rozamiento de las películas 1, 2 y 3 son más bajos que los de las películas 4, 5 y 6, respectivamente, lo que indica menor rugosidad superficial. El uso de una composición líquida de la invención durante el proceso de producción permite reducir el coeficiente dinámico de rozamiento y disminuir de este modo la rugosidad superficial en comparación con el uso de una composición sólida de entidades biológicas.

10 Esta característica resultó también visible a simple vista: las películas 4, 5 y 6 muestran irregularidades sobre la superficie debido a los agregados de partículas.

Las medidas de espesor usando una sonda de espesores Mitutoyo prueban también esta rugosidad superficial observada en las películas producidas a partir de la composición sólida de entidades biológicas que conduce a la formación de agregados en la película.

15 Los valores del módulo de Young, la deformación de rotura por tracción y la resistencia a la rotura por tracción medidos para las películas son significativamente más altos con la composición líquida de la invención que con la composición sólida. La composición líquida de la invención tiene un tamaño de partículas más pequeño lo que lleva a una dispersión de las partículas en la película más fina y homogénea y, como consecuencia, a una mejora de las propiedades mecánicas.

20 - Ensayo de despolimerización

25 El ensayo de despolimerización mostró que las películas obtenidas a partir de la composición líquida de la invención tienen un porcentaje de tasa de despolimerización significativamente más alto que aquellas obtenidas con composiciones sólidas de enzimas, como se muestra en la tabla 17 (películas a partir de ecovio® F2332), la tabla 18 (películas a partir de ecovio® F2223) y la tabla 19 (películas a partir de la matriz 1). Las películas producidas a partir de MB-S se usan como referencia y su nivel de despolimerización se considera 100.

Tabla 17: Caso del ecovio® F2332 – Nivel de despolimerización después de 16 días

	Composición de enzimas	Nivel de despolimerización
Película 4	ecovio® F2332 + MB-S	Sólida 100
Película 1	ecovio® F2332 + MB-L	Líquida 775

Tabla 18: Caso del ecovio® F2223 – Nivel de despolimerización después de 16 días

	Composición de enzimas	Nivel de despolimerización
Película 5	ecovio® F2223 + MB-S	Sólida 100
Película 2	ecovio® F2223 + MB-L	Líquida 3000

Tabla 19: Caso de la Matriz 1– Nivel de despolimerización después de 2 días

		Composición de enzimas	Nivel de despolimerización
Película 6	Matriz 1 + MB-S	Sólida	100
Película 3	Matriz 1 + MB-L	Líquida	776

2.5 – Producción de artículos de plástico rígido

5 Para la producción de artículos de plástico rígido se usó una máquina de moldeo por inyección: tipo KM 50t/380 CX ClassiX con un sistema de controlador por ordenador MC6.

Los artículos de plástico rígido se produjeron incorporando la mezcla madre MB-L del ejemplo 2.2 en dos tipos de matriz de base de poliéster. Se escogieron las matrices a partir de dos calidades de polímeros de ácido poliláctico cuyas características se muestran en la tabla 20.

10 Tabla 20: Características de las matrices de base de poliéster usadas para la producción de artículos de plástico rígidos.

Matriz de base de poliéster	Peso específico (g/cm ³)	Índice de fluidez, MFI (g/10 min)	Temperatura de fusión (°C)
PLI 003 NaturePlast	1,25	35 (190°C/2,16 kg)	155 - 170
PLA 4043D Ingeo Natureworks	1,24	6 (210°C/2,16 kg)	145 - 160

Antes de la mezcla en seco, la matriz de base de poliéster y la mezcla madre se secaron en un desecador a 50°C durante 40 horas. A continuación, se añadió 10 % de MB-L a la matriz de base de poliéster. También se produjeron artículos con 100 % de matriz de base de poliéster, para comparación.

15 Se fabricaron piezas de 60 mm x 60 mm con 1 mm de espesor mediante el procedimiento de moldeo por inyección. Se fijaron los parámetros según la calidad de la matriz de base de poliéster usada.

Los parámetros fijados para el moldeo por inyección se resumen en la tabla 21.

Tabla 21: Parámetros de extrusión usados para la producción de artículos rígidos por inyección

	Composición	Temperaturas establecidas en las zonas del tambor, desde la zona de alimentación a la zona frontal (°C)	Presión de inyección (bar)	Presión de mantenimiento (bar)	Ciclo de moldeo (s)	Temperatura del molde (°C)
PA1 (control respecto de PA2)	PLI 003 NaturePlast	35/160/160/165/170	1040	1000	41,6	30
PA2	PLI 003 NaturePlast + 10 % MB-L	35/160/160/165/170	1035	900	43	30
PA3 (control respecto de PA4)	PLA 4043D Ingeo Natureworks	35/155/155/160/160	2300	800	32,6	30
PA4	PLA 4043D Ingeo Natureworks+10 % MB-L	35/155/155/160/160	1900	800	32,6	30

20 Se midió el tiempo de estancia total de la composición en el tambor y es aproximadamente de 12 minutos para PA1 y PA2 y de 13 min para PA3 y PA4.

25 Los artículos rígidos producidos se sometieron a un ensayo de despolimerización, de acuerdo con el protocolo descrito en el ejemplo 1.4. Los resultados se muestran en la tabla 22; PA1 y PA3 se usan como referencia y su nivel de despolimerización se considera 100. Ellos demuestran que el uso de la composición de la invención permite producir artículos de plástico rígido biodegradables.

Tabla 22: Ensayo de despolimerización para los artículos de plástico de moldeo por inyección

Muestra	Nivel de despolimerización a los 10 días
PA1 (control)	100
PA2	1500

Tabla 23: Ensayo de despolimerización para los artículos de plástico de moldeo por inyección

Muestra	Nivel de despolimerización a los 10 días
PA3 (control)	100
PA4	4267

5

Ejemplo 3 – Preparación de una mezcla madre usando una composición líquida de la invención, uso de tal mezcla madre para la producción de un artículo rígido de base de PLA y evaluación de las propiedades de tracción, de impacto y de degradación de tal artículo

3.1 – Preparación de una mezcla madre utilizando una composición líquida de la invención

10 Se prepararon las mezclas madre utilizando gránulos de polímero de policaprolactona (PCL) (Capa™ 6500 de Perstorp) y las composiciones enzimáticas sólida y líquida descritas en la tabla 24. Se prepararon la composición líquida LC-1 y la composición sólida SC-1 de la misma forma que se detalla en el ejemplo 2.1.

Tabla 24: Composiciones enzimáticas usadas para producir las mezclas madre

Composición de enzimas	Composición líquida LC-1	Composición sólida SC-1
Disolvente acuoso (agua)	53,8 %	3,2 %
Materia seca que incluye	46,2 % incluyendo	96,8 % incluyendo
- vehículo (goma arábica)	- 22,4 %	- 77,4 %
- entidades biológicas	- 19,8 %	- 19,4 %
- otros incluyendo polioles y sales	- 4 %	
Los % se dan en peso, tomando como referencia el peso total de la composición final		

15 La mezcla madre MB-LC1 que comprende PCL y la composición líquida de la invención LC-1 se prepararon usando un extrusor de doble husillo Ciextral Evolum 25 HT que comprende doce zonas Z1 a Z12, en las que se puede controlar y regular la temperatura de manera independiente. Los parámetros usados para el proceso son los siguientes: perfil de temperatura 65°C-65°C-65°C-65°C-65°C-65°C-65°C-65°C-65°C-65°C-50°C, velocidad de giro de los husillos de 450 rpm, y caudal total de 40 kg/h. El PCL se introduce en la zona 1 a 32 kg/h y la composición líquida LC-1 en la zona 5 a 8 kg/h usando una bomba volumétrica. Se incorporó 20% de la composición enzimática líquida al PCL, sobre la base del peso total de la mezcla madre extruida.

20 En paralelo, se preparó una mezcla madre MB-SC1 que comprendía PCL y la composición sólida SC-1 en un extrusor de doble husillo co-rotativo (Leistritz ZSE 18MAXX) con los siguientes parámetros: perfil de temperatura de 70°C-70°C-70°C-70°C-65°C-65°C-65°C-65°C-65°C, velocidad de giro de los husillos de 150 rpm, y un caudal total de 2 kg/h. Se incorporó 22% de la composición enzimática sólida al PCL, sobre la base del peso total de la mezcla madre extruida utilizando un alimentador gravimétrico en la zona 7. El sistema de enfriamiento y granulación de ambas mezclas madre fue el mismo que el que se detalla en el ejemplo 1.2

Ambas mezclas madre MB-LC1 y MB-SC1 tienen, por lo tanto, la misma concentración de entidades biológicas.

3.2 – Producción de plástico rígido mediante moldeo por inyección

30 Se produjeron mangueras de plástico que tenían un espesor de 4 mm y una longitud total de 170 mm utilizando una máquina de moldeo por inyección (KM 50t/380 CX ClassiX).

Las mangueras se produjeron a partir de un PLA de calidad de inyección NatureWorks® Ingeo™ 3251D y la mezcla madre MB-LC1 descrita en el párrafo 3.1. Se produjeron mangueras de control a partir de PLA de la misma calidad y de la mezcla madre MB-SC1 descrita en 3.1. También se fabricaron mangueras de PLA 100 % para caracterización mecánica estandarizada.

35

Antes de fabricar los artículos rígidos, el PLA y la MB-LC1 se secaron utilizando un desecador durante 40 horas a 50°C y la MB-SC1 se secó en un horno de vacío a 50°C durante 48h. Los artículos de plástico rígido se hicieron utilizando 95 % en peso de la matriz de base de PLA y 5 % en peso de una mezcla madre.

Los parámetros de moldeo por inyección para cada artículo se detallan en la tabla 25:

5 Tabla 25: Parámetros de moldeo por inyección para la producción de las mancuernas

	Composición	Temperaturas establecidas en las zonas del tambor, desde la zona de alimentación a la zona frontal (°C)	Presión de inyección (bar)	Presión de mantenimiento (bar)	Ciclo de moldeo (s)	Temperatura del molde (°C)
RA-LC1	95 % PLA + 5 % MB-LC1	40/145/150/150/160/160	1000	850	70	30
RA-SC1	95 % PLA + 5 % MB-SC1	40/145/150/150/160/160	1005	900	70	30

3.3 – Caracterización por tracción y al impacto de los artículos de plástico

10 Se caracterizaron las propiedades de tracción y de impacto de los artículos de plástico rígidos producidos a partir de la composición líquida de la invención y de los artículos de plástico de control fabricados a partir de una composición sólida.

• Ensayo de tracción

15 Se realizaron ensayos de tracción utilizando una máquina de ensayos Zwick Roell equipada con un sensor de 20 kN de fuerza. Los ensayos se llevaron a cabo de acuerdo con la norma ISO 527-1 y los resultados de los tests se muestran en la tabla 26.

Tabla 26: Propiedades de tracción de los artículos de plástico rígido producidos a partir de la composición líquida de la invención (RA-LC1) y del control (RA-SC1)

Muestra	Módulo elástico (GPa)	Tensión máxima σ_m (MPa)	Deformación a la tensión máxima ϵ_m (%)	Tensión de rotura σ_b (MPa)	Deformación de rotura ϵ_b (%)
RA-LC1	2,2	55	3	55	3
RA-SC1	2,2	56	3	57	3

20 Los artículos rígidos producidos a partir de una mezcla madre de una composición líquida no muestran una diferencia significativa en cuanto a sus características mecánicas medidas demostrando que el uso de una composición líquida de la invención no tiene un impacto importante en el módulo elástico, la tensión máxima, la deformación a la tensión máxima, la tensión de rotura y la deformación de rotura del artículo rígido producido a partir de dicha composición de la invención.

• Ensayo de impacto Charpy

25 Las pruebas se realizaron según la norma NF EN ISO 179-1 utilizando un péndulo de impacto de ensayos Zwick. Se cortaron barras de ensayo de las muestras inyectadas usando unos alicates de corte calentados. Las dimensiones de las barras eran 4 mm * 10 mm * 80 mm. Los resultados del ensayo se muestran en la tabla 27.

Tabla 27: Propiedades de impacto de los artículos de plástico rígido producidos a partir de la composición líquida de la invención (RA-LC1) y del control (RA-SC1)

Muestra	Resistencia al impacto (KJ/m ²)
RA-LC1	21,81
RA-SC1	15,19

30 Los artículos rígidos de la invención producidos a partir de una composición líquida de la invención muestran una resistencia al impacto mejor que aquellos producidos a partir de una composición sólida de entidades biológicas. Esto ciertamente se debe a la excelente distribución de las entidades biológicas en el artículo de plástico.

3.4- Ensayo de despolimerización

Se han realizado ensayos de despolimerización, en artículos rígidos inyectados con RA-LC1 producidos a partir de la composición líquida de la invención. En primer lugar, el artículo rígido se molió en trozos grandes, se sumergió en nitrógeno líquido y luego se trituró usando un molino ultra-centrífugo ZM 200 RETSCH equipado con una rejilla de 500 μm . Se pesaron 100 mg de este polvo, se introdujeron en un tubo de diálisis. El tubo se colocó en 50 mL de tampón Tris 0,1 M a pH 9.5. Se inició la despolimerización incubando cada muestra a 45°C, 150 rpm en un agitador de incubación Infors HT Multitron Pro. Se tomaron muestras alícuotas de 1 ml de tampón regularmente y se filtraron sobre un filtro de jeringa de 0,22 μm ; las muestras se analizaron mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés) con una columna Aminex HPX-87H para controlar la liberación de ácido láctico (LA, por sus siglas en inglés) y dímero de ácido láctico. El sistema de cromatografía usado era un sistema Ultimate 3000 UHPLC (Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, Massachusetts, Estados Unidos de América), que incluía un módulo de bombeo, un automuestreador, un horno columna termostaticado a 50°C y un detector UV a 220 nm.

El eluyente era H_2SO_4 5 mM. La inyección de muestra era de 20 μl . Se midió el LA según 20 curvas estándar preparadas a partir de LA comercial

El nivel de despolimerización del artículo rígido alcanzó aproximadamente el 10 % después de 48 h mostrando que las entidades biológicas conservan una actividad de degradación de poliéster en el artículo de plástico final producido a partir de la composición líquida de la invención.

Ejemplo 4 - – Preparación de una mezcla madre utilizando una composición líquida de la invención, uso de tal mezcla madre para la producción de láminas rígidas y evaluación de las propiedades de tracción, de impacto y de degradación de tales láminas

4.1 – Preparación de una mezcla madre utilizando una composición líquida

Se preparó la mezcla madre utilizando gránulos de polímero de policaprolactona (PCL) (Capa™ 6500 de Perstorp) y la composición enzimática líquida de la invención LC-1 descrita en el ejemplo 3.1 Se fabricó la mezcla madre utilizando un extrusor de doble husillo co-rotativo CLEXTRAL EV25HT que comprende doce zonas Z1 a Z12, en las que se controla y regula la temperatura de manera independiente. El PCL se introduce en la zona 1 a 16 kg/h y la composición líquida en la zona 5 a 4 kg/h utilizando una bomba peristáltica; las zonas se calientan según la tabla 27. Se añadió 20 % de la composición líquida LC al PCL, tomando como base el peso total de la mezcla madre. Esta mezcla madre se denomina MB-LC2.

Tabla 27: Ajustes de temperatura del extrusor para la producción de la mezcla madre

	Zona	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11	Z12
MB-LC2	Temperatura	90	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65

Se determinó la actividad enzimática de la mezcla madre según el protocolo descrito en el ejemplo 1.2. La comparación de la masa de enzima activa y de la masa de enzima teórica en la mezcla madre permitió determinar el porcentaje de actividad residual en las mezclas madre. La actividad residual de la mezcla madre MB-LC2 es 60 %.

4.2 – Fabricación de láminas plásticas biodegradables de la invención

Se usó un PLA de calidad de termoformado Total Corbion Luminy® LX175 para fabricar láminas de plástico de espesor de 450 μm para someterlas a ensayos adicionales de impacto estandarizados y caracterización por tracción y ensayos de biodegradabilidad.

Para la fabricación de las láminas de plástico se usó un extrusor FAIREX que comprende cuatro zonas Z1 a Z4, en las que se controla y se regula la temperatura de manera independiente, con un diámetro de 45, un molde plano de 220 mm equipado con una boca ajustable de 1,5 mm de abertura nominal y una calandra de tres cilindros. Antes de la extrusión y el calandrado, se secaron la MB-LC2 y el PLA y se mezclaron juntos. La MB-LC2 se secó durante 20 horas a 40 °C en un horno de vacío y el PLA se secó durante 4 horas a 40°C en secadores. Las láminas obtenidas con 0 % (control negativo), 5 % o 10 % de MB-LC2 añadido al PLA se denominaron, respectivamente, S0, S5 y S10. Los parámetros de extrusión y calandrado se detallan en la tabla 28.

45

Tabla 28: Ajustes del extrusor y de la calandra para la producción de láminas

	S0	S5	S10
Composición	100 % PLA	95 % PLA + 5 % MB-LC	90 % PLA + 10 % MB-LC
Temperaturas fijadas en las zonas del extrusor, desde Z1 a Z4 (°C)	165 - 165 - 180 - 180	160 -170 -175 - 175	160 - 165 - 170 - 170
Velocidad de giro del husillo (rpm)	50	50	49
Presión (bar)	150,5	154	150,5
Temperatura del molde (°C)	175	170	165
Apertura de la boca (mm)	0,6	0,6	0,6
Temperatura del cilindro (°C)	40	40	40
Caudal (kg/h)	24,5	23	23

4.3 – Evaluación de la despolimerización de las láminas de plástico

5 Con el fin de evaluar la tasa de despolimerización de las láminas de plástico, se realizó un ensayo de despolimerización siguiendo el protocolo ya descrito en el ejemplo 3.4.

Después de 8 días, el polvo de las láminas S0, S5 y S10 mostró, respectivamente, una tasa de despolimerización del PLA de 0,08 %, 0,77% y 13,0 %, mostrando que las entidades biológicas conservan la actividad de degradación de poliéster en el artículo final de plástico producido a partir de la composición líquida de la invención (S5 y S10).

4.4 – Caracterización de las láminas de plástico mediante el ensayo de resistencia al impacto con dardo

10 Se realizaron ensayos de impacto según la norma NF EN ISO 7765-1, utilizando el método de las etapas. De acuerdo con este estándar, se cortó la muestra directamente sobre la lámina de plástico. Los ensayos se realizaron utilizando una máquina de ensayos de impacto con dardo Labthink BMC-B1 y los resultados se presentan en la tabla 29.

Tabla 29: Propiedades de impacto de las láminas de plástico

	m50 (kg)	E50 (J)
S0	0,158	1,0
S5	0,293	1,9
S10	0,353	2,3

15 Los resultados del ensayo de impacto muestran que las láminas producidas a partir de la composición líquida de la invención (S5 y S10) presentan una mejora en la resistencia al impacto comparada con la de control S0 fabricada con 100 % de PLA.

4.5 – Caracterización de las láminas de plástico mediante ensayos de tracción

20 Se realizaron ensayos de tracción utilizando una máquina de ensayos Zwick Roell equipada con un sensor de 20 kN de fuerza. Los ensayos se realizaron según el estándar NF EN ISO 527-1. Las propiedades de tracción medidas se presentan en la tabla 30.

Tabla 30: Propiedades de tracción de las láminas de plástico

	Dirección del ensayo - espesor	Módulo elástico (GPa)	Tensión máxima σ_m (MPa)	Deformación a la tensión máxima ϵ_m (%)	Tensión de rotura σ_b (MPa)	Deformación de rotura ϵ_b (%)
S0	DM – 452 μm	1,91	68	4	60	6
	DT – 452 μm	1,89	66	3,6	66	3,6
S5	DM – 462 μm	1,79	61	3,9	56	4,5
	DT – 464 μm	1,70	58	3,7	56	3,8
S10	DM – 485 μm	1,94	63	4	60	4,3
	DT – 474 μm	1,65	45	3	18,3	17

5 Cuando se comparan con una lámina de PLA puro (S0), las láminas producidas a partir de una mezcla madre producida a partir de una composición líquida de la invención y PCL muestran una flexibilidad mejorada con el aumento de la incorporación de tal mezcla madre en las láminas de base de PLA, conservando la rigidez suficiente requerida para la aplicación prevista.

Ejemplo 5 – Preparación de composiciones líquidas de la invención y uso de tales composiciones para la fabricación de películas que comprenden PCL y PLA

5.1 – Preparación de composiciones líquidas de la invención

10 Se han preparado diferentes composiciones líquidas de la invención utilizando una proteasa comercial, Savinase® 16L (Novozymes), vendida en forma líquida.

Las composiciones líquidas D, E, F y G se obtuvieron según el método descrito en el ejemplo 1.1.: ultrafiltración y diafiltración de la Savinase® 16L comercial sobre membrana de 3,5 Kd y goma arábiga añadida como vehículo.

La Savinase® 16L comercial corresponde a la composición líquida H y se usa como control negativo. Tal composición comprende más de 50 % en peso de polioles, tomando como base el peso total de la composición líquida y agua.

15 La descripción de las diferentes composiciones líquidas se resume en la tabla 31.

Tabla 31: Descripción de composiciones líquidas de la invención (LC-D, LC-E, LC-F y LC-G) y de una de control negativo (LC-H).

	LC-D	LC-E	LC-F	LC-G	LC-H Savinase 16L comercial (control negativo)
Materia seca (%) incluyendo	25,4 % incluyendo	46,9 % incluyendo	66,0 % incluyendo	48,7 % incluyendo	75 % incluyendo
• Entidades biológicas que tienen actividad depolimerasa de PLA	• 10,9 %	• 21,9 %	• 31,7 %	• 6,9 %	• 4,5 %
• Disolvente	• 12,3 %	• 23,1 %	• 31,8 %	• 40,3 %	• 0 %
• Otros componentes incluyendo polioles y sales	• 2,2 %	• 1,9 %	• 2,5 %	• 1,5 %	• 70,5 %
Disolvente acuoso (agua)	74,6 %	53,1 %	34 %	51,3 %	25 %
Total	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Los % se dan en peso, respecto del peso total de la composición líquida final					

5.2 – Preparación de una mezcla madre, utilizando la composición de la invención

20 Se han preparado composiciones de mezcla madre con gránulos de polímero de policaprolactona (PCL) (Capa™ 6500 de Perstorp) y composiciones de la invención descritas en el ejemplo 3.1, usando la misma máquina de composición que en el ejemplo 1.2.

Según este experimento, se ha extruido 80% en peso de PCL con 20% en peso de la composición líquida. En la tabla 32 se resumen los parámetros usados en cada mezcla madre.

25

Tabla 32: Perfil de temperatura y parámetros de proceso del proceso de composición

Composición de mezcla madre		Perfil de temperatura (°C) Z1 a Z10	Polímero		Composición líquida		Velocidad del husillo (rpm)
			Zona de introducción	Caudal (kg/h)	Zona de introducción	Caudal (kg/h)	
MB4	PCL/ LC-D (80/20)	70-70-70-70-70-65-65-65-65-65	Z2	1,99	Z0	0,51	150
MB5	PCL/ LC-E (80/20)	70-70-70-70-70-65-65-65-65-65	Z2	2,64	Z0	0,66	150
MB6	PCL/ LC-F (80/20)	70-70-70-70-70-65-65-65-65-65	Z2	1,28	Z0	0,32	150
MB7	PCL/ LC-G (80/20)	70-70-70-70-70-65-65-65-65-65	Z2	2,32	Z0	0,58	150
MB 8 (control negativo)	PCL/ LC-H (80/20)	70-70-70-70-70-65-65-65-65-65	Z2	2,16	Z0	0,54	150

Adicionalmente, se ha determinado la actividad enzimática de dicha mezcla madre utilizando el protocolo descrito en el ejemplo 1.2. La comparación entre la masa de enzima activa y la masa de enzima teórica en la mezcla madre permite determinar el porcentaje de actividad residual en las mezclas madre. Las actividades residuales de las mezclas madre se resumen en la tabla 33.

Tabla 33. Actividades residuales de las mezclas madre que contienen la composición líquida de la invención.

	MB4	MB 5	MB6	MB7	MB8 (control negativo)
	PCL/LC- D	PCL/LC-E	PCL/LC-F	PCL/LC-G	PCL/ LC-H
Actividad residual (%)	22,8 % +/-0,2 %	85,1 % +/-9,5 %	67,3 % +/-6,3 %	71,7 % +/-9,0 %	0%

10 Todas las mezclas madre producidas con las composiciones líquidas de la invención (LC-D a LC-G) presentan una actividad residual alta. Por el contrario, la mezcla madre MB8 que contiene Savinase® 16L y que corresponde al control negativo, no presenta ninguna actividad residual. Este resultado confirma el interés en el procedimiento de extrusión de las composiciones líquidas de la invención que comprenden un vehículo específico comparadas con la formulación comercial ya descrita.

15 Las mezclas madre MB5 y MB7, que tienen un contenido de agua similar (o un contenido similar de materia seca) pero contenidos diferentes de entidades biológicas, muestran una actividad residual equivalente. Este resultado tiende a indicar que la protección de las entidades biológicas es equivalente, cualquiera que sea el porcentaje de entidades biológicas involucrado.

20 Adicionalmente, la mezcla madre MB4, producida a partir de la composición que contiene la mayor cantidad de agua comparada con las composiciones usadas para producir MB5, MB6 o MB7, muestra la actividad residual más baja. Este resultado tiende a indicar que la protección de las entidades biológicas aumenta cuando la cantidad de disolvente acuoso es inferior a 70 %, preferiblemente inferior al 60 % y/o cuando la cantidad de materia seca es superior al 30 %, preferiblemente superior al 40 %, independientemente de la cantidad de entidades biológicas introducidas en la composición líquida de la invención.

25 5.3. Fabricación de películas plásticas biodegradables

Se usaron las composiciones de mezclas madre granuladas MB4, MB5 y MB6 del ejemplo 5.2 para producir artículos de plástico biodegradables a base de ácido poliláctico, mediante un procedimiento de extrusión. Adicionalmente, se probó la biodegradabilidad de dichos artículos de plástico.

Preparación de la matriz de base de PLA

30 La matriz de base de PLA se extruyó usando un extrusor de doble husillo descrito en el ejemplo 1.2. La composición de esta matriz es 42,3 % en peso de PLA 4043D de NatureWorks, 51,7 % en peso de PBAT PBE006 de NaturePlast y 6 % en peso de CaCO₃ de OMYA. Todos los materiales se secaron antes de la extrusión. El PLA y el PBAT se secaron durante aproximadamente 5 horas en un desecador a 60 y 40°C respectivamente. Para el carbonato de calcio se usó un horno de vacío a 40°C y 40 mb durante 16 horas.

35 Se fijó la temperatura a 185°C en las diez zonas del extrusor. La velocidad de giro de los husillos fue de 175 rpm, y el caudal másico de entrada fue de aproximadamente 5 kg/h. El CaCO₃ se introdujo en la zona 7 añadiéndolo a los

polímeros fundidos, utilizando un alimentador gravimétrico para obtener la matriz de base de PLA. El extruido resultante se enfrió en un baño de agua fría antes de granularlo.

Mezclas madre

Para producir las películas de plástico se usaron las mezclas madre MB4 – MB5 – MB6 descritas en el ejemplo 5.2.

5 **Etapa de soplado de las películas**

Antes de la extrusión por soplado de las películas, se secaron las mezclas madre y la matriz de base PLA en un horno de vacío a 50°C – 40 mb durante 15 horas. Se prepararon mezclas para introducir la misma cantidad de enzima en todas las películas, tomando como base la masa de enzima teórica en la mezcla madre y según la tabla 34. Para las películas E y F fue necesario añadir PCL 6500 (también secado siguiendo las mismas condiciones) con el fin de obtener una composición idéntica en todas las películas.

10

Tabla 34: Composición de las películas fabricadas

Referencia de la película	Matriz de base de PLA	MB4 PCL/LC-D	MB5 PCL/LC-E	MB6 PCL/LC-F	PCL 6500
Película D (P1340/Fi-01)	90 %	10 %	-	-	-
Película E (P1341/Fi-01)	90 %	-	4,2 %	-	5,8 %
Película F (P1342/Fi-01)	90 %	-	-	4,8 %	5,2 %

El soplado se realizó utilizando la misma máquina y parámetros descritos en el ejemplo 1.3.

5.4 – Ensayos de despolimerización

15 Se han realizado ensayos de despolimerización con las películas plásticas producidas en el ejemplo 5.3, según el protocolo descrito en el ejemplo 1.4.

Se calculó la hidrólisis de las películas de plástico sobre la base del LA y el dímero de LA liberados. El porcentaje de degradación se calcula en relación con el porcentaje de PLA en las películas.

En la tabla 35 se muestran los resultados de la despolimerización de las películas después de 4 días.

20 Tabla 35: Comparación de la despolimerización de las películas producidas a partir de las composiciones de la invención (LC-D, LC-E y LC-F)

	Despolimerización después de 4 días
Película D - Comprende MB4 (PCL/LC-D)	15,3 %
Película E - Comprende MB5 (PCL/LC-E)	23,7 %
Película F - Comprende MB6 (PCL/LC-F)	44,7 %

25 Todas las películas producidas con las composiciones de la invención muestran una alta tasa de despolimerización, lo que indica la presencia de enzima activa. Cuanta más materia seca contiene la formulación líquida de la invención, mayor rendimiento de degradación se alcanza. Este resultado confirma que una mayor cantidad de materia seca en la composición de la invención da como resultado una mayor protección de las entidades biológicas durante ambos procesos de extrusión (producción de la mezcla madre y producción del artículo de plástico)

Ejemplo 6 – Uso de una composición de la invención para la fabricación de películas que comprende PLA

30 **6.1 – Preparación de mezclas madre utilizando la composición de la invención y PLA y evaluación de la actividad residual de tales mezclas madre**

Se usaron las composiciones líquidas de la invención LC-1 del ejemplo 3.1 y dos calidades de ácido poliláctico (PLA) para fabricar mezclas madre: una calidad amorfa Luminy LX930U de Total Corbion (temperatura de fusión inferior a 140°C) y una calidad semi-cristalina Ingeo™ Biopolymer 4043D de NatureWorks (temperatura de fusión superior a 140°C).

35 Se prepararon mezclas madres de base de ácido poliláctico denominadas MB-PLA1, MB-PLA2 y MB-PLA3 en un extrusor de doble husillo co-rotativo (Leistritz ZSE 18MAXX) con velocidades de rotación de 150 rpm y un caudal total de 2 kg/h. Las temperaturas de extrusión se detallan en la tabla 36 que va a continuación. El PLA se introdujo en la zona no calentada (Z0), y la LC-1 se introdujo en la zona Z6 usando una bomba Brabender. El sistema de enfriamiento y granulación de ambas mezclas madre fue el mismo que el que se detalla en el ejemplo 1.2. La composición de las

mezclas madre se muestra también en la tabla 36.

Tabla 36: Perfil de temperatura y parámetros de proceso del proceso de composición y mezcla

	Composición	Zona	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10 (molde)
MB PLA1	80 % PLA LX930U + 20 % LC-1	T°C	135	135	135	135	135	120	120	120	120	120
MB-PLA2	90 % PLA LX930U + 10 % LC-1	T°C	135	135	135	135	135	120	120	120	120	120
MB-PLA3	90 % PLA 4043D + 10 % LC-1	T°C	145	145	145	145	145	130	130	130	130	130

5 Se han realizado ensayos de despolimerización, usando las mezclas madre producidas previamente según el protocolo establecido en el ejemplo 3.4 y el nivel de despolimerización después de 24 horas se muestra en la tabla 37.

Tabla 37: Nivel de despolimerización de las mezclas madre

	Nivel de despolimerización después de 24 h
MB-PLA1	92,70 %
MB-PLA2	84,60 %
MB-PLA3	10,50 %

10 Las mezclas madre de base PLA LX930U con punto de fusión más bajo (MB-PLA1 y MB-PLA2) presentaron niveles de despolimerización mayores que los de la mezcla madre MB-PLA3 de base PLA4043D para la cual se han empleado temperaturas de extrusión más altas (incluso a cantidades equivalentes de entidades biológicas). La actividad de la enzima en la composición líquida LC-1 se mantiene por tanto mejor, de manera significativa, en un proceso de temperatura más baja usando un PLA con una temperatura de fusión inferior a 140°C. Sin embargo, los resultados muestran que la composición líquida de la invención es también adecuada para introducirla en un polímero fundido parcial o totalmente que tiene un punto de fusión superior a 140°C y que las entidades biológicas conservan todavía una actividad de degradación de polímeros en la mezcla madre.

15 **6.2 – Producción de las películas y evaluación de despolimerización**

20 Para la producción de las películas se usaron las mezclas madre MB-PLA1 o MB-PLA2 y la matriz de base de PLA del ejemplo 1.3 (42.3 % en peso de PLA 4043D de NatureWorks, 51.7 % en peso de PBAT PBE006 de NaturePlast y 6 % en peso de CaCO₃ de OMYA). Antes de la extrusión soplado de las películas, las mezclas madre y la matriz de base de PLA se secaron en horno de vacío a 60°C durante 5 horas. Las composiciones de las mezclas preparadas se presentan en la tabla 38.

Tabla 38: Composición de las películas fabricadas

Películas	Matriz de base de PLA	MB-PLA1	MB-PLA2
Película 7	90 %	10	-
Película 8	90 %	-	10
Película 9	80 %	-	20

25 La línea de soplado usada y las temperaturas fijadas son las mismas que las del ejemplo 1.3. La velocidad de rotación del husillo era de 60 rpm. Se ajustaron la amplitud de aire de enfriamiento y la velocidad de estirado para obtener una anchura de burbuja de 200 mm y un espesor de película entre 15 y 20 µm.

Se han realizado ensayos de despolimerización con las películas producidas de acuerdo con el protocolo establecido en el ejemplo 1.4 y el nivel de despolimerización después de 26 días se muestra en la tabla 39.

Tabla 39: Nivel de despolimerización de las películas

Película	Porcentaje de despolimerización después de 26 días
Película 7	13,4 %
Película 8	5,5 %
Película 9	8,6 %

Todas las películas producidas a partir de una mezcla madre que comprende PLA con una temperatura de fusión inferior a 140°C y la composición de la invención mostraron degradación en medios acuosos. Se supone que las películas 7 y 9 contienen la misma cantidad de entidades biológicas, pero la película 7 basada en la mezcla madre más concentrada (MB-PLA1 producida con 20% de LC-1) muestra un nivel más alto de degradación que la película 9 basada en la MB-PLA2 producida con 10% de LC-1.

Ejemplo 7 – Uso de una composición de la invención para la fabricación de un artículo de plástico rígido que comprende PLA y PCL mediante impresión 3D

7.1 - Preparación de mezcla madre usando la composición de la invención y evaluación de la actividad residual de tal mezcla madre

Para la preparación de la mezcla madre se ha usado la composición líquida de la invención LC-1 del ejemplo 3.1. Se usaron el mismo extrusor y los mismos parámetros que en el ejemplo 1.2. para preparar la mezcla madre compuesta de 90 % de PCL (Capa™ 6500 de Perstorp) y 10% de composición líquida LC-1, denominada MB9; la velocidad del husillo se estableció en 150 rpm y el caudal total, en 2 kg/h.

La actividad enzimática en la mezcla madre se determinó según el protocolo descrito en el ejemplo 1.2. La actividad residual de la MB9 es 87 %.

7.2 Fabricación del filamento e impresión 3D de artículos de plástico rígidos que comprenden PLA y PCL

Se fabricó un filamento de base de PLA utilizando Ingeo™ Biopolymer 4043D de NatureWorks. Antes de la extrusión del filamento, se secaron la MB9 y el PLA durante 15 horas a 50°C en un horno de vacío. La mezcla madre se mezcló en seco con el PLA en una proporción 30 % / 70 % en peso y luego se extruyó en un extrusor de un husillo (Scamex - Rheoscam, Ø 20 - 11 L/D) a temperaturas fijadas a 100 °C-170 °C-190 °C en las tres zonas del extrusor y 180°C en el molde. Se uso una velocidad de rotación de 47 rpm. El extruido se enfrió con aire presurizado y el diámetro final del filamento era de aproximadamente 1,75 mm.

Se usó una impresora de tipo cartesiano. La impresora, modelo Neocore, tiene una plataforma de basalto de 30 x 30 cm que se puede calentar hasta 200 ° C y un único inyector E3D equipado con un sistema de filamento BondTech que se puede calentar hasta 400°C. Los ensayos de impresión 3D se realizaron utilizando una geometría de muestra de tracción 5A de acuerdo con la norma ISO 537-2. Los parámetros 3D se detallan en la tabla 40

Tabla 40: Parámetros de impresión 3D

Diámetro del inyector	0,4 mm
Espesor de capa	0,2 mm
Temperatura del inyector	170 °C
Temperatura de la plataforma	40 °C
Velocidad de impresión	65 a 70 mm/s
Dimensiones de la muestra	75 x 12,5 x 2 mm (volumen = 1,203 cm ³)

7.3 Ensayo de despolimerización

Se realizaron ensayos de despolimerización con 100 mg de la muestra de tracción 5A micronizada (malla de 1 mm) usando el mismo protocolo que en el ejemplo 3.4. La despolimerización de la muestra alcanzó 11 % en tampón de pH 9,5 a 45°C después de 8 días (sistema de diálisis).

Los resultados de despolimerización confirman que las entidades biológicas mantienen la actividad de degradación de polímeros en un artículo de plástico impreso en 3D producido con la composición de la invención, incluso después de un segundo calentamiento a alta temperatura durante la impresión 3D.

REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida adecuada para incorporarla a un polímero parcial o totalmente fundido, que comprende enzimas que tienen actividad de degradación de polímeros, un vehículo y un disolvente acuoso, en la que
- 5 i) el vehículo es un polisacárido escogido entre derivados de almidón, gomas naturales, extractos marinos, polisacáridos microbianos y polisacáridos animales, y
- ii) la composición comprende, tomando como base el peso total de la composición:
- de 0,01 % a 35 % en peso de enzimas que tienen actividad de degradación de polímeros;
 - de 15 % a 95 % en peso de un disolvente acuoso;
 - de 3 % a 80 % en peso de un vehículo.
- 10 en la que la composición líquida está en forma líquida al menos a temperatura ambiente.
2. La composición de la reivindicación 1, que comprende, tomando como base el peso total de la composición:
- de 0,3 % a 30 % en peso de enzimas, que tienen actividad de degradación de polímeros;
 - de 19 % a 85 % en peso del disolvente acuoso;
 - de 4 % a 80 % en peso del vehículo;
- 15 preferiblemente
- de 0,3 % a 30 % en peso de enzimas, que tienen actividad de degradación de polímeros;
 - de 19 % a 60 % en peso del disolvente acuoso;
 - de 15 % a 70 % en peso del vehículo.
- 20 3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el disolvente acuoso es agua, y en la que la composición comprende más de 20 % en peso de disolvente acuoso, preferiblemente más de 30 % y menos de 80 % en peso de agua, tomando como base el peso total de la composición.
- 25 4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las enzimas que tienen actividad de degradación de polímeros se escogen entre enzimas que tienen actividad de degradación de poliésteres, más preferiblemente escogidas entre proteasas, esterasas, o lipasas, incluso más preferiblemente escogidas entre enzimas que tienen actividad de degradación del PLA, preferiblemente escogidas entre proteasas.
5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende menos de 70 % en peso de vehículo, preferiblemente menos de 60 %.
- 30 6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el vehículo es una goma natural, escogida preferiblemente entre goma arábica, goma guar, goma tragacanto, goma karaya, más preferiblemente goma arábica.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende, tomando como base el peso total de la composición:
- de 0,01 % a 35 % de enzimas que tienen actividad de degradación de polímeros, preferiblemente enzimas que degradan PLA,
- 35 - de 30 % a 75 % de agua,
- de 10 % a 69,99 % de un vehículo, preferiblemente goma arábica;
- preferiblemente
- de 0,01 % a 35 % de enzimas que tienen actividad de degradación de polímeros, preferiblemente enzimas que degradan PLA,
- 40 - de 30 % a 60 % de agua,
- de 20 % a 45 % de un vehículo, preferiblemente goma arábica;
- más preferiblemente

- de 0,01 % a 35 % de enzimas que tienen actividad de degradación de polímeros, preferiblemente enzimas que degradan PLA,

- de 40 % a 60 % de agua,

- de 20 % a 45 % de un vehículo, preferiblemente goma arábica.

5 8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende, respecto del peso total de la composición, aproximadamente 50 % de agua, y de 0,01 % a 35 % de enzimas que degradan PLA, y de 20 % a 49,99 % de goma arábica.

9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el vehículo es un derivado de almidón, preferiblemente una maltodextrina.

10 10. Uso de la composición líquida según las reivindicaciones 1 a 9, para la fabricación de una composición plástica, en la que las enzimas de la composición líquida que tienen actividad de degradación de polímeros pueden, opcionalmente, degradar al menos un polímero del artículo de plástico.

11. Un artículo de plástico que comprende al menos un polímero y la composición tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las enzimas de la composición que tienen actividad de degradación de polímeros pueden degradar dicho polímero.

15 12. Un procedimiento para preparar un artículo de plástico, que comprende las etapas de:

a) preparar una mezcla madre que comprende enzimas que tienen actividad de degradación de polímeros y al menos un primer polímero

i) calentando dicho primer polímero e

20 ii) introduciendo de 5 % a 50 % en peso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, respecto del peso total de la mezcla madre durante el calentamiento del primer polímero; e

b) introducir la mezcla madre en una matriz de base polimérica durante la producción del artículo de plástico.

25 en el que la etapa a) se realiza a una temperatura a la cual el primer polímero está en un estado parcial o totalmente fundido preferiblemente por extrusión y la etapa b) se realiza a una temperatura a la cual tanto el primer polímero como el polímero de la matriz de base polimérica están en un estado parcial o totalmente fundido y en el que las enzimas de la composición que tienen actividad de degradación de polímeros pueden degradar un polímero de la matriz de base polimérica.

30 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que el primer polímero es un polímero que tiene una temperatura de fusión inferior a 140°C y/o una temperatura de transición vítrea inferior a 70°C escogido entre: un poliéster, almidón EVA y mezclas de ellos, y/o en el que el primer polímero se escoge entre PCL, EVA, PBAT, PLA y sus mezclas.

35 14. Un procedimiento para la fabricación de un artículo de plástico que comprende una etapa (a) de mezcla de entre 0,01 % y 10 % en peso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, con al menos un polímero, en el que las enzimas de la composición que tienen actividad de degradación de polímeros pueden degradar dicho polímero y una etapa (b) de conformar dicha mezcla de la etapa (a) en forma de artículo de plástico, en el que la etapa (a) de mezcla se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura a la cual el polímero está en un estado parcial o totalmente fundido.

15. Un procedimiento para preparar una mezcla madre que comprende

(i) extrudir un primer polímero, que tiene una temperatura de fusión inferior a 140°C e

40 (ii) introducir la composición líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1-9 durante la extrusión del primer polímero.

16. Un procedimiento para preparar una mezcla madre según la reivindicación 15, en el que el primer polímero se escoge en el grupo que consiste en PCL, PBS, PBSA, PBAT, PLA y EVA.

45 17. Un método para aumentar la biodegradabilidad de un artículo de plástico que comprende al menos un polímero y enzimas que tienen actividad de degradación de polímeros, comprendiendo dicho método introducir durante el proceso de producción del artículo de plástico la composición líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

50 18. Un procedimiento para la fabricación de un artículo de plástico que contiene enzimas que tienen actividad de degradación de polímeros que comprenden, de manera sucesiva, una etapa de introducción de la composición líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en un primer polímero para obtener una mezcla, y una etapa de introducción de dicha mezcla en un segundo polímero diferente del primer polímero, en el que el primer polímero tiene un punto de fusión inferior a 140°C y el segundo polímero tiene un punto de fusión superior a 140°C.