

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 923 121**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2019** **PCT/EP2019/056947**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2019** **WO19180074**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2019** **E 19710719 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2022** **EP 3768777**

54 Título: **Composición de poli(ácido láctico) que comprende dipentaeritritol**

30 Prioridad:

21.03.2018 EP 18382189

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

23.09.2022

73 Titular/es:

ERCROS, S.A. (100.0%)
Avda. Diagonal 593-595, 10ª planta
08014 Barcelona, ES

72 Inventor/es:

HORTÓS LOBERA, MARTÍ;
BOU SERRA, JORDI y
ESPINO SOSA, SEBASTIÁN

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 923 121 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 de poli(ácido láctico) que comprende dipentaeritritol

- 5 La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente europea 18382189.1 presentada el 21 de marzo de 2018.

Campo técnico

- 10 La invención se refiere al campo de las composiciones de poli(ácido láctico) y agentes nucleantes para mejorar sus propiedades de cristalización. También se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de artículos moldeados fabricados a partir de poli(ácido láctico) y un aditivo, y a los artículos moldeados por inyección fabricados a partir a partir del mismo.

15 Estado de la técnica

- Los polímeros naturales, los biopolímeros y los polímeros sintéticos basados en recursos renovables son la base de los plásticos ecoeficientes. Estos biomateriales tendrán poco a poco un lugar junto a los polímeros derivados del petróleo, si no llegan a reemplazarlos en ciertas aplicaciones a medida que se vuelven técnica y económicamente competitivos. La poli(láctida) o poli(ácido láctico) (PLA) es uno de los biopolímeros líderes en el mercado de los bioplásticos debido a su disponibilidad industrial y su atractiva estructura de costes.

- El PLA es un poliéster alifático que se puede obtener a partir de diferentes recursos naturales como el azúcar o el maíz, entre otros. La mayoría de las rutas de síntesis de PLA utilizan lactida (dímero de ácido láctico cíclico) para producir poli(ácido láctico) de alto peso molecular mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) por medio de catálisis basada en estaño (II).

- El PLA se utiliza en aplicaciones como termoconformado, moldeo por inyección o moldeo por soplado y su consumo está aumentando. Sin embargo, las malas propiedades del PLA a temperaturas elevadas son una desventaja que limita el uso de este biopolímero en algunas aplicaciones. Por ejemplo, el poli(ácido láctico) tiene una estabilidad térmica moderada y a temperaturas superiores a su temperatura de transición vítrea (55-60 °C) el PLA pierde drásticamente su rigidez si no está muy cristalizado. Por esta razón, para fabricar un artículo de plástico a partir de PLA mediante moldeo por inyección con un alto grado de cristalinidad del PLA, son necesarios largos tiempos de enfriamiento y altas temperaturas del molde antes de que el artículo de plástico pueda extraerse del molde sin deformarse. Esto da como resultado tiempos de ciclo elevados, es decir, el tiempo total para fabricar un artículo mediante moldeo por inyección como se describe posteriormente, y, por lo tanto, una disminución de la productividad y un aumento en los costes de producción.

- Una forma de mejorar la estabilidad térmica del poli(ácido láctico) es mezclarlo con agentes de relleno inorgánicos como talco, nanoarcillas, carbonato de calcio, caolín, etc. Las mezclas de PLA con dichas cargas tienen temperaturas de reblandecimiento notablemente más altas que las del polímero puro y pueden ser una opción para materiales basados en PLA con alta estabilidad térmica. Adicionalmente, hay agentes de relleno como el talco que pueden actuar como agentes nucleantes eficaces para PLA. Sin embargo, la adición de estos agentes de relleno inorgánicos puede implicar una disminución de las propiedades de dureza o impacto del material.

- Otro agente nucleante que puede promover eficientemente la cristalización del poli(ácido L-láctico) o PLLA es su enantiómero, el poli(ácido D-láctico) o PDLA. Por ejemplo, en el documento de patente EP2748256 se añadió PDLA a una resina de PLLA en un porcentaje en masa de entre el 1 y el 10% para acelerar la cristalización del PLLA durante todo el proceso de moldeo por inyección. Aunque los artículos de PLA pudieron extraerse del molde en tiempos de enfriamiento razonables, la temperatura mínima del molde para evitar que los artículos de PLA tuvieran problemas de eyección fue de 90 °C.

- También es bien conocido en el estado de la técnica que el agente nucleante LAK-301® (dimetil 5-sulfoisofthalato de potasio) de Takemoto Oil puede acelerar de manera eficaz el proceso de cristalización del PLA. Sin embargo, se recomienda utilizar este aditivo con una temperatura de molde de 110 °C en aplicaciones de moldeo por inyección.

- En la solicitud de patente EP3088467 se describió que el pentaeritritol actúa como agente nucleante para polímeros de poli(hidroxialcanoato) (PHA). Sin embargo, en el mismo documento se describió que el dipentaeritritol no tenía el efecto de cristalizar el poli(hidroxialcanoato).

- Lin Z. et al (Polymer-Plastics Technology and Engineering 2012, 51, 991-7) describieron materiales semibiocompuestos de polipropileno/poli(ácido láctico) modificados con dos tipos de retardadores de llama intumescentes (IFR) que contienen dipentaeritritol. Este documento no divulga el PLA cristalino ni el efecto de nucleación del dipentaeritritol sobre el PLA. Aparte, el contenido de PLA en las composiciones divulgadas por Lin Z. et al es como máximo del 15% en peso con respecto a la composición total.

El documento EP3 030 616 A1 describe composiciones poliméricas biodegradables que comprenden: (i) 40-70% en peso de un poliéster de ácido láctico; (ii) 30-60% en peso de al menos un poliéster alifático aromático (AAPE) que comprende un componente de dicarboxilo y un componente de diol que comprende las unidades estructurales (A) y (B); (iii) 0-1% en peso de fibras de celulosa; y (iv) 1-10% en peso de talco como agente nucleante.

A pesar de que se han hecho varios esfuerzos, aún existe la necesidad de encontrar otros aditivos capaces de inducir el proceso de cristalización del PLA y aumentar su tasa de cristalización, sin tener un impacto negativo en las propiedades del producto final. Es decir, obteniendo un artículo con PLA altamente cristalizado y con estabilidad térmica mejorada al mismo tiempo reduciendo el tiempo de ciclo y la temperatura de transformación del material plástico.

Resumen de la invención

Los inventores han descubierto que el dipentaeritritol se puede utilizar como agente nucleante para poli(ácido láctico) (PLA) y mejora su tasa de cristalización general, cuando se compara con otros agentes nucleantes tales como talco como se ilustra en los ejemplos.

Asimismo, una composición que contiene poli(ácido láctico), en particular, como matriz polimérica, y un aditivo que contiene dipentaeritritol o una mezcla de pentaeritritol y sus oligómeros que contienen específicamente dipentaeritritol (también mencionado en el presente documento como MPO) como se describe en el presente documento permite reducir el tiempo de ciclo y la temperatura de enfriamiento en el molde durante la transformación de la composición en un artículo por moldeo por inyección. Esto da como resultado una composición de PLA que proporciona ventajas de productividad.

Adicionalmente, como se muestra en el ejemplo 7, las propiedades mecánicas que caracterizan las composiciones de PLA y las hacen atractivas para su uso industrial no se ven afectadas por la adición del aditivo que comprende dipentaeritritol.

Por tanto, un primer aspecto de la invención proporciona una composición que comprende:

- a) un polímero que comprende poli(ácido láctico), y
- b) un aditivo que comprende dipentaeritritol,

en donde:

- el porcentaje en peso de poli(ácido láctico) en el polímero es del 60 al 100%,
- el porcentaje en peso del polímero es del 80 al 99,5%, y
- el porcentaje en peso del aditivo es del 0,5 al 20%,

en donde los porcentajes se expresan con respecto al peso total de la composición, siempre que la suma de las cantidades de los componentes sea igual al 100%.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de la composición como se define anteriormente, que comprende mezclar un polímero que comprende poli(ácido láctico) y un aditivo que comprende dipentaeritritol, en donde el polímero está en estado fluido.

Otro aspecto de la invención se refiere a una composición que comprende:

- a) un polímero que comprende poli(ácido láctico), y
- b) un aditivo que comprende dipentaeritritol,

en donde:

- el porcentaje en peso de poli(ácido láctico) en el polímero es del 60 al 100%,
- el porcentaje en peso del polímero es del 80 al 99,5%, y
- el porcentaje en peso del aditivo es del 0,5 al 20%,

en donde los porcentajes se expresan con respecto al peso total de la composición, siempre que la suma de las cantidades de los componentes sea igual al 100%; en donde la composición es obtenible mediante un procedimiento que comprende mezclar el polímero y el aditivo, en donde el polímero está en estado fluido.

Otro aspecto de la invención es el uso de dipentaeritritol como agente nucleante para polímeros que comprenden PLA.

Otro aspecto de la invención es un procedimiento para la preparación de un artículo moldeado, que comprende las

etapas de:

- a) calentar la composición como se define anteriormente a una temperatura de 180 a 220 °C;
- b) añadir la composición obtenida en la etapa a) a un molde;
- 5 c) enfriar la composición dentro del molde; y
- d) extraer el artículo moldeado del molde;

en donde las etapas a) y b) se llevan a cabo en cualquier orden.

- 10 Por último, otro aspecto de la invención es el artículo moldeado por inyección fabricado a partir de la composición definida anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

- 15 La figura 1 muestra el difractograma de rayos X (XRPD) de una composición que comprende PLA y un 5% de dipentaeritritol (D) en peso. El espectro expresa intensidad (I; cuentas) frente a grados 2 theta (°) (Ejemplo 2).

Descripción detallada de la invención

- 20 Todos los términos del presente documento como se utilizan en la presente solicitud, a menos que se indique de otro modo, se entenderán en su significado habitual, como se conoce en la técnica. Otras definiciones más específicas para determinados términos como se usan en la presente solicitud son como se exponen a continuación y tienen por objeto aplicarse de manera uniforme a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones a menos que una definición expuesta expresamente de otro modo proporcione una definición más amplia.

- 25 Para los fines de la presente invención, cualquier intervalo proporcionado incluye los extremos tanto inferior como superior del intervalo. Los intervalos proporcionados, tales como las temperaturas, tiempos, relaciones de composiciones y similares, se deben considerar aproximados, a menos que se indiquen específicamente.

- 30 Tal como se ha comentado anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición que comprende un polímero que comprende poli(ácido láctico) y un aditivo que comprende un agente nucleante que se puede extraer del molde con tiempos de ciclo y temperaturas de transformación aceptables industrialmente en aplicaciones tales como termoconformado y moldeo por inyección.

- 35 Como se ilustra por los ejemplos siguientes, los presentes inventores han descubierto que una composición de poli(ácido láctico) con al menos un 0,5% o aproximadamente un 0,5% en peso de dipentaeritritol sobre el total tiene una tasa de cristalización general de PLA significativamente más alta que una composición de PLA que comprende talco, y una tasa de cristalización global de PLA similar o incluso superior que una composición de PLA que comprende PDLA como agente nucleante (véase el Ejemplo 1). Por ejemplo, en la Tabla 1 se muestra una composición de PLA
- 40 que comprende un 1% en peso de dipentaeritritol que tiene una temperatura de cristalización máxima de 123,8 °C y un grado de cristalinidad del 47,1%, mientras que el mismo PLA en una composición que comprende un 5% de talco tiene una temperatura de cristalización máxima de 113,4 °C y un grado de cristalinidad del 36,9%. Por último, el mismo PLA en una composición que comprende un 5% de PDLA obtuvo una temperatura máxima de cristalización de 124,1 °C y un grado de cristalinidad del 39,7%.

- 45 Adicionalmente, llevando a cabo la cristalización en condiciones isotérmicas, como por ejemplo a 120 °C, el tiempo medio de cristalización de la composición de PLA que comprende un 1% en peso de dipentaeritritol es aproximadamente la mitad que la composición de PLA que comprende un 5% en peso de talco o la mitad de la composición de PLA que comprende un 5% en peso de PDLA. Por lo tanto, el dipentaeritritol es un agente nucleante
- 50 más eficaz que el talco y el PDLA, incluso en concentraciones más bajas, y puede ser una alternativa para producir artículos a base de PLA altamente cristalizado con aplicabilidad industrial.

- En la presente invención, los términos "poli(ácido láctico)", "poli(lactida)" y "PLA" son intercambiables. Como se ha mencionado anteriormente, el PLA es un nombre genérico usado para polímeros basados en el ácido láctico o en la
- 55 lactida, que es un dímero cíclico del ácido láctico, como monómeros. El ácido láctico existe en dos formas (dos enantiómeros) que solo difieren, en términos de propiedades físicas, en la dirección en la que se desvía la luz polarizada. El dímero L-lactida, o (S,S)-lactida, se obtiene a partir de dos moléculas de ácido L-láctico, o ácido S-láctico; y la D-lactida, o (R,R)-lactida, se obtiene a partir de dos moléculas de ácido D-láctico, o ácido R-láctico. La combinación de una molécula de ácido L-láctico y una de ácido D-láctico da como resultado el dímero cíclico meso-
 - 60 lactida (R,S)-lactida, que tiene una temperatura de fusión más baja que la L-lactida o la D-lactida. Por consiguiente, ambos enantiómeros del ácido láctico se pueden encontrar como monómeros en el PLA independientemente de si el PLA se obtuvo directamente del ácido láctico o de su dímero, la lactida; y la cantidad de cada enantiómero en el PLA dependerá de la pureza del ácido láctico o lactida de partida en términos del contenido de enantiómeros. Si el componente mayoritario del PLA es el enantiómero L-láctico entonces se le conoce como poli(L-ácido láctico) o poli(L-
 - 65 lactida) y la pureza se expresa por el porcentaje del contenido del enantiómero L sobre el total. Por el contrario, cuando

el componente mayoritario del PLA es el enantiómero D-láctico entonces se le conoce como poli(D-ácido láctico) o poli(D-lactida) y la pureza se expresa por el porcentaje del contenido del enantiómero D sobre el total. El término "pureza" como se usa en el presente documento aplicado a PLA se refiere a la fracción de monómero de ácido L-láctico en un PLA rico en monómero L-láctico, o PLLA; y también a la fracción de monómero de ácido D-láctico en un PLA rico en monómero D-láctico, o PDLA; expresada como un porcentaje. La pureza del PLA determina claramente sus propiedades. Dependiendo de la pureza, el PLA puede ser amorfo o semicristalino. Cuanto mayor sea la pureza, más y más rápidamente cristaliza el polímero. Cuando el poli(ácido L-láctico) tiene una pureza inferior al 88%, el polímero no puede cristalizar y es amorfo; y, por el contrario, cuando su pureza es superior al 88%, el PLA puede cristalizar y es semicristalino. El poli(ácido L-láctico) también se conoce como PLLA y el poli(ácido D-láctico) como PDLA.

En una realización particular del primer aspecto, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el poli(ácido láctico) comprendido en el polímero se selecciona de poli(ácido L-láctico), poli(ácido D-láctico), poli(ácido D,L-láctico) y combinaciones de los mismos, más particularmente, el poli(ácido láctico) es PLLA. En otra realización particular, el poli(ácido láctico) comprendido en el polímero se selecciona de poli(ácido L-láctico), poli(ácido D-láctico) y combinaciones de los mismos.

Al caracterizar los polímeros, es importante considerar el índice de polidispersidad (PDI) así como el peso molecular. Los polímeros se pueden caracterizar por una variedad de definiciones de peso molecular, incluido el peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w), el peso molecular promedio por tamaño (M_z) o el peso molecular por viscosidad (M_v). La cromatografía de permeación en gel (GPC) permite la determinación de PDI y M_v y, basándose en otros datos, se pueden determinar los valores de M_n , M_w y M_z .

El peso molecular en número (M_n) del poli(ácido láctico) (PLA) se midió mediante la técnica de GPC basada en patrones estándar de poli(metacrilato de metilo), usando hexafluoro-2-propanol como disolvente a temperatura ambiente.

La GPC es un tipo de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), que separa los analitos en función de su tamaño o volumen hidrodinámico (radio de giro). La separación se produce mediante el uso de perlas porosas empaquetadas en una columna. Los analitos más pequeños pueden entrar en los poros más fácilmente y, por lo tanto, pasar más tiempo en estos poros, aumentando su tiempo de retención. Estas moléculas más pequeñas pasan más tiempo en la columna y, por lo tanto, serán las últimas en eluirse. Por el contrario, los analitos más grandes pasan poco tiempo, si pasan, en los poros y se eluyen rápidamente. Todas las columnas tienen un intervalo de pesos moleculares que se pueden separar. Si un analito es demasiado grande o demasiado pequeño, no se retendrá o se retendrá por completo, respectivamente. Los analitos que no se retienen se eluyen con el volumen libre fuera de las partículas (V_o), mientras que los analitos que se retienen por completo se eluyen con el volumen de disolvente retenido en los poros (V_i). El volumen total puede ser considerado por la siguiente ecuación, donde V_g es el volumen del gel polimérico y V_t es el volumen total: $V_t = V_g + V_i + V_o$.

La GPC mide el volumen molecular y la función de forma definida por la viscosidad intrínseca. Si se utilizan estándares comparables, estos datos relativos se pueden utilizar para determinar los pesos moleculares con una precisión de $\pm 5\%$.

En otra realización del primer aspecto, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el peso molecular en número (M_n) del poli(ácido láctico) es de 40 a 400 kg/mol en particular medido por la técnica de GPC. Más particularmente, en una realización adicional, el peso molecular del poli(ácido láctico) es de 70 a 300 kg/mol, más particularmente de 100 a 200 kg/mol, medido por la técnica de GPC.

El poli(ácido láctico) (PLA) como se usa en el presente documento también se refiere a una mezcla en cualquier proporción de polímeros (ácido L-láctico) (PLLA) y poli(ácido D-láctico) (PDLA) cada uno con una pureza de al menos 95%. El término PLLA también se refiere a una mezcla de moléculas de PLLA de diferentes pesos moleculares con una polidispersidad (PD) de entre 1,5 y 3. El término PDLA también se refiere a una mezcla de moléculas de PDLA que tienen diferentes pesos moleculares con una polidispersidad (PD) entre 1,5 y 3. En una realización particular de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la pureza del PLA comprendida en el polímero de la composición de la invención es igual o superior al 95%, o está comprendida entre el 95 y el 100%. Particularmente, la pureza del PLA es de aproximadamente el 95%, aproximadamente el 96%, aproximadamente el 97%, aproximadamente el 98%, aproximadamente el 99% o el 100%, que se puede medir por polarimetría.

Los términos "aproximadamente" o "alrededor de" como se utilizan en el presente documento se refieren a un intervalo de valores de $\pm 10\%$ de un valor especificado. Por ejemplo, la expresión "aproximadamente 10" o "alrededor de 10" incluye $\pm 10\%$ de 10, es decir, de 9 a 11.

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de la invención comprende un polímero que comprende poli(ácido láctico). El polímero que comprende el poli(ácido láctico) también puede denominarse matriz polimérica y

es el componente principal de la composición, siendo el porcentaje en peso del polímero o matriz polimérica en la composición del 80 al 99,5%. Para los fines de la invención, los términos "polímero" o "matriz polimérica" tal como se usan en el presente documento se definen como cualquier polímero o cualquier mezcla de polímeros que son la parte esencial y principal de las composiciones mencionadas en el presente documento. Como es evidente para un experto en la materia, los aditivos poliméricos (por ejemplo, plastificantes), este tipo de aditivos, aunque sean polímeros, no deben considerarse en el presente documento como parte del polímero o matriz polimérica como parte principal o esencial de las composiciones.

En una realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la composición de la invención comprende un polímero o mezcla de polímeros en una cantidad del 80 al 99,5% en peso con respecto al peso total de la composición. Más particularmente, la composición comprende un polímero o mezcla de polímeros en una cantidad del 85 al 99,5%, aún más particularmente del 95 al 99%, en peso con respecto al peso total de la composición. En otra realización, la cantidad de polímero o mezcla de polímeros es de aproximadamente el 80%, aproximadamente el 81%, aproximadamente el 82%, aproximadamente el 83%, aproximadamente el 84%, aproximadamente el 85%, aproximadamente el 86%, aproximadamente el 87%, aproximadamente el 88%, aproximadamente el 89%, aproximadamente el 90%, aproximadamente el 91%, aproximadamente el 92%, aproximadamente el 93%, aproximadamente el 94%, aproximadamente el 95%, aproximadamente el 96%, aproximadamente el 97%, aproximadamente el 98%, o aproximadamente el 99% en peso con respecto al peso total de la composición.

La expresión "porcentaje (%) en peso" se refiere a la cantidad de un componente en peso en relación con el peso total de la composición, o polímero o aditivo total comprendido en la composición de la invención.

Como se ha mencionado anteriormente, la composición del polímero o matriz polimérica comprende poli(ácido láctico) en una cantidad del 60 al 100% en peso con respecto al peso total del polímero o matriz polimérica.

Cuando la cantidad de poli(ácido láctico) sea del 100% en peso con respecto al peso total del polímero o matriz polimérica, el polímero o matriz polimérica consiste en poli(ácido láctico). Por tanto, en otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la composición de la invención comprende un polímero que consiste en poli(ácido láctico). Más particularmente, el polímero consiste en poli(ácido láctico) en una cantidad del 80 al 99,5% en peso con respecto al peso total de la composición. Más particularmente, el polímero que consiste en poli(ácido láctico) está presente en la composición en una cantidad del 90 al 99,5%, aún más particularmente del 97 al 99%, en peso con respecto al peso total de la composición. En otra realización, el polímero que consiste en poli(ácido láctico) es de aproximadamente el 80%, aproximadamente el 81%, aproximadamente el 82%, aproximadamente el 83%, aproximadamente el 84%, aproximadamente el 85%, aproximadamente el 86%, aproximadamente el 87%, aproximadamente el 88%, aproximadamente el 89%, aproximadamente el 90%, aproximadamente el 91%, aproximadamente el 92%, aproximadamente el 93%, aproximadamente el 94%, aproximadamente el 95%, aproximadamente el 96%, aproximadamente el 97%, aproximadamente el 98%, o aproximadamente el 99% en peso con respecto al peso total de la composición.

El polímero o matriz polimérica puede comprender uno o más polímeros además del poli(ácido láctico). Por tanto, en una realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el polímero o la matriz polimérica comprende uno o más polímeros además del poli(ácido láctico), en donde el porcentaje en peso de cada uno del uno o más polímeros adicionales es del 0 al 40%, más particularmente del 20 al 40%, o del 30 al 40%, con respecto al peso total del polímero o de la matriz polimérica.

En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el porcentaje en peso de poli(ácido láctico) en el polímero o matriz polimérica es del 70 al 100%, del 75 al 100%, del 80 al 100%, del 85 al 100%, del 90 al 100%, o del 95 al 100%. En otra realización, la cantidad de poli(ácido láctico) en el polímero es de aproximadamente el 60%, aproximadamente el 65%, aproximadamente el 70%, aproximadamente el 75%, aproximadamente el 80%, aproximadamente el 81%, aproximadamente el 82%, aproximadamente el 83%, aproximadamente el 84%, aproximadamente el 85%, aproximadamente el 86%, aproximadamente el 87%, aproximadamente el 88%, aproximadamente el 89%, aproximadamente el 90%, aproximadamente el 91%, aproximadamente el 92%, aproximadamente el 93%, aproximadamente el 94%, aproximadamente el 95%, aproximadamente el 96%, aproximadamente el 97%, aproximadamente el 98%, o aproximadamente el 99% en peso con respecto al peso total del polímero o de la matriz polimérica.

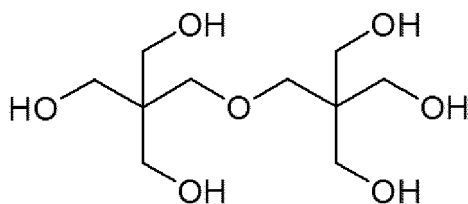
Los inventores también han encontrado que la cristalización también se mejora utilizando el aditivo de la invención cuando el polímero utilizado para preparar la composición comprende PLA y otros polímeros como el policarbonato (PC). Como ejemplo, los policarbonatos se pueden usar en ingeniería ya que son materiales fuertes y duros y algunos grados son ópticamente transparentes. Un PC típico utilizado en el estado de la técnica del moldeo de termoplásticos que se puede utilizar en la invención es el PC Makrolon® 2207, que tiene una temperatura de fusión de 280 a 320 °C, una temperatura de transición vítrea de 145 °C y una MVR (300 °C/1,2 kg) de 35 cm³/10 minutos. Los termoplásticos alternativos que también se pueden usar en combinación con PLA incluyen, sin limitación, poli(acrilonitrilo butadieno estireno) (ABS), poli(butilensuccinato) (PBS), o poli(hidroxialcanoatos) (PHA).

Por lo tanto, en otra realización del primer aspecto de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el polímero de la invención comprende además otro termoplástico. Más particularmente, el termoplástico comprendido además en la composición se selecciona del grupo que consiste en policarbonato (PC), poli(acrilonitrilo butadieno estireno) (ABS), poli(butilensuccinato) (PBS) y poli(hidroxialcanoatos) (PHA). En otra realización, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el polímero de la invención comprende además PC. Particularmente, el polímero comprende del 60 al 70% de PLA y del 40 al 30% de PC. Más particularmente, el polímero consiste en del 60 al 70% de PLA y del 40 al 30% de PC. En una realización adicional, el polímero de la invención comprende aproximadamente el 60%, aproximadamente el 61%, aproximadamente el 62%, aproximadamente el 63%, aproximadamente el 64%, aproximadamente el 65%, aproximadamente el 66%, aproximadamente el 67%, aproximadamente el 68%, aproximadamente el 69% o aproximadamente el 70% de PLA en peso del polímero comprendido en la composición. En otra realización adicional, el polímero de la invención comprende aproximadamente el 30%, aproximadamente el 31%, aproximadamente el 32%, aproximadamente el 33%, aproximadamente el 34%, aproximadamente el 35%, aproximadamente el 36%, aproximadamente el 37%, aproximadamente el 38%, aproximadamente el 39% o aproximadamente el 40% de PC en peso del polímero comprendido en la composición.

En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el polímero o matriz polimérica se compone de poli(ácido láctico) y otro termoplástico seleccionado del grupo formado por policarbonato (PC), poli(acrilonitrilo butadieno estireno) (ABS), poli(butilensuccinato) (PBS) y poli(hidroxialcanoatos) (PHA).

Como se describe a continuación, los inventores han proporcionado datos que confirman que un aditivo que comprende dipentaeritritol es útil para inducir la cristalización del PLA.

El dipentaeritritol es un alcohol polihídrico representado por la siguiente fórmula química (I).



(I)

En su estado sólido, se presenta como un polvo blanco cristalino. Tiene un punto de fusión de 218,6 °C. El dipentaeritritol está disponible comercialmente. Puede obtenerse como subproducto en la síntesis de pentaeritritol mediante la reacción entre acetaldehído y formaldehído con un catalizador básico.

Teniendo en cuenta las enseñanzas divulgadas en el documento EP3088467, el dipentaeritritol no tiene capacidad para actuar como agente nucleante de poliésteres alifáticos, tal como PHA. Sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos por los presentes inventores, el dipentaeritritol y las mezclas que lo contienen se pueden usar como un aditivo que tiene actividad de nucleación, como se muestra en los ejemplos 1-7.

Como se muestra en los Ejemplos 2 a 4, la cantidad de aditivo de la composición se puede utilizar en un amplio porcentaje en peso de la composición final, teniendo resultados positivos en cuanto a la tasa de cristalización del PLA. Como se ha mencionado anteriormente, la composición de la invención comprende un aditivo, que comprende dipentaeritritol, en donde el porcentaje en peso del aditivo es del 0,5 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición. En una realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la composición de la invención comprende un aditivo, que comprende dipentaeritritol, en donde el aditivo está presente en una cantidad del 5 al 20%, aún más particularmente del 5 al 10, en peso con respecto al peso total de la composición. En una realización adicional, la composición de la invención comprende un aditivo en una cantidad de aproximadamente el 5%, aproximadamente el 6%, aproximadamente el 7%, aproximadamente el 8%, aproximadamente el 9%, aproximadamente el 10%, aproximadamente el 11%, aproximadamente el 12%, aproximadamente el 13%, aproximadamente el 14%, aproximadamente el 15%, aproximadamente el 16%, aproximadamente el 17%, aproximadamente el 18%, aproximadamente el 19%, o aproximadamente el 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

En una realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la composición de la invención comprende un aditivo que comprende dipentaeritritol en donde el

porcentaje en peso del dipentaeritritol es del 0,5 al 20%. En una realización particular de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la composición de la invención comprende un aditivo que comprende dipentaeritritol en una cantidad del 0,5 al 15%, aún más particularmente del 1 al 5%, en peso con respecto al peso total de la composición. En una realización adicional, la composición de la invención

5 comprende un aditivo que comprende dipentaeritritol en una cantidad de aproximadamente el 1%, aproximadamente el 2%, aproximadamente el 3%, aproximadamente el 4%, aproximadamente el 5%, aproximadamente el 6%, aproximadamente el 7%, aproximadamente el 8%, aproximadamente el 9%, aproximadamente el 10%, aproximadamente el 11%, aproximadamente el 12%, aproximadamente el 13%, aproximadamente el 14% o aproximadamente el 15% en peso con respecto al peso total de la composición.

10 En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la composición de la invención comprende un aditivo que consiste en dipentaeritritol. Más particularmente, el aditivo que consiste en dipentaeritritol está presente en la composición en una cantidad del 0,5 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición. Más particularmente, el aditivo que consiste en dipentaeritritol está presente

15 en la composición en una cantidad del 0,5 al 15%, aún más particularmente del 1 al 5%, en peso con respecto al peso total de la composición. En otra realización, el aditivo que consiste en dipentaeritritol está presente en la composición en una cantidad de aproximadamente el 1%, aproximadamente el 2%, aproximadamente el 3%, aproximadamente el 4%, aproximadamente el 5%, aproximadamente el 6%, aproximadamente el 7%, aproximadamente el 8%, aproximadamente el 9%, aproximadamente el 10%, aproximadamente el 11%, aproximadamente el 12%,

20 aproximadamente el 13%, aproximadamente el 14% o aproximadamente el 15% en peso con respecto al peso total de la composición.

En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la relación en peso de poli(ácido láctico) y dipentaeritritol es de 30:1 a 199:1, más particularmente de 44:1

25 a 100:1.

El tamaño de partícula, como se menciona en el presente documento, se calculó utilizando la técnica de dispersión de luz (LS).

30 Como se muestra en el ejemplo 2, se pueden usar diferentes tamaños de partículas de dipentaeritritol para preparar la composición de la invención. Por lo tanto, en una realización particular del primer aspecto, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el aditivo, que consiste particularmente en dipentaeritritol, está presente en la composición en forma de partículas, teniendo más particularmente un tamaño de partícula medio de 5 a 90 μm . Asimismo, en una realización más particular el tamaño de las partículas es de 5 a 20

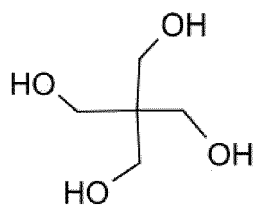
35 μm , de 21 a 50 μm , o de 51 a 90 μm . Más particularmente, el tamaño de las partículas es de 6 a 10 μm , de 21 a 35 μm , o de 60 a 80 μm . De manera adicional, en otra realización, el tamaño de las partículas es de aproximadamente 7, de aproximadamente 24 o de aproximadamente 74 μm .

Los presentes inventores han descubierto que las ventajas descritas anteriormente para el aditivo que consiste en dipentaeritritol también se pueden obtener utilizando una mezcla de pentaeritritol y sus oligómeros que contienen específicamente dipentaeritritol (MPO) (véase el ejemplo 4). Como se describe a continuación, utilizando un aditivo que comprende la mezcla de MPO que comprende un 47% de dipentaeritritol en peso del aditivo, 12,5% de pentaeritritol en peso del aditivo, 32% de tripentaeritritol en peso del aditivo, y 8,3% en peso del aditivo de una fracción que contiene tetrapenta- y hexapentaeritritol, se puede obtener incluso una tasa de cristalización global de PLA más

45 alta que usando dipentaeritritol solo (véase la Tabla 4). La temperatura pico de cristalización y la fracción cristalina de PLA fueron mayores utilizando el MPO como el aditivo de la invención, en comparación con la composición que consistía en PLA y dipentaeritritol; y la mejora en los parámetros medidos es mayor a altos contenidos de aditivos.

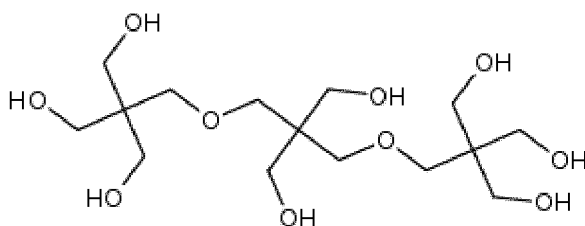
Penta-, dipenta-, tripenta-, tetrapenta-, pentapenta- y hexapentaeritritol son compuestos orgánicos, también conocidos como alcoholes polihídricos. La mezcla de estos componentes es un polvo blanco, que tiene una temperatura de fusión de 200 a 220 $^{\circ}\text{C}$ dependiendo de la composición final de la mezcla.

El pentaeritritol está representado por la siguiente fórmula química (II).



(II)

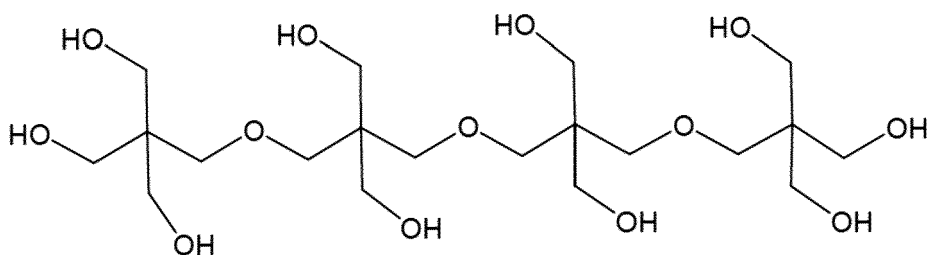
El tripentaeritritol está representado por la siguiente fórmula química (III).



(III)

5

El tetrapentaeritritol se representa por la siguiente fórmula química (IV).



(IV)

10

Por lo tanto, en una realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el aditivo de la composición comprende además uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en pentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol, pentapentaeritritol y hexapentaeritritol.

15 Asimismo, en otra realización particular, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el aditivo comprende pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol, pentapentaeritritol y hexapentaeritritol, en donde el porcentaje en peso de dipentaeritritol es del 40 al 50%, el porcentaje en peso de pentaeritritol es del 1 al 20%, el porcentaje en peso de tripentaeritritol es del 30 al 40%, y el porcentaje en peso de la fracción que contiene tetra-, penta y hexapentaeritritol, en donde la cantidad de penta- y hexapentaeritritol es igual o
20 inferior al 50%, es del 5 al 20%, en donde los% se expresan en peso con respecto al peso total del aditivo, siempre que la suma de las cantidades de los componentes del aditivo sea igual al 100%.

En otra realización particular, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el aditivo consiste en dipentaeritritol y uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en pentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol, pentapentaeritritol y hexapentaeritritol.

En otra realización particular, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el aditivo consiste en pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol, pentapentaeritritol y hexapentaeritritol, en donde el porcentaje en peso de dipentaeritritol es del 40 al 50%, el porcentaje en peso de pentaeritritol es del 1 al 20%, el porcentaje en peso de tripentaeritritol es del 30 al 40%, y el porcentaje en peso de la fracción que contiene tetra, penta y hexapentaeritritol, en donde la cantidad de penta- y hexapentaeritritol es igual o inferior al 50%, es del 5 al 20%, en donde los% se expresan en peso con respecto al peso total del aditivo, siempre

que la suma de las cantidades de los componentes del aditivo sea igual al 100%. Más particularmente, el aditivo de la última realización está presente en la composición en una cantidad del 0,5 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición. Asimismo, el aditivo de la última realización está presente en la composición en una cantidad del 0,5 al 15%, aún más particularmente del 1 al 5%, en peso con respecto al peso total de la composición. En una
 5 realización adicional más, la composición de la invención comprende el aditivo de la última realización en una cantidad de aproximadamente el 1%, aproximadamente el 2%, aproximadamente el 3%, aproximadamente el 4%, aproximadamente el 5%, aproximadamente el 6%, aproximadamente el 7%, aproximadamente el 8%, aproximadamente el 9%, aproximadamente el 10%, aproximadamente el 11%, aproximadamente el 12%, aproximadamente el 13%, aproximadamente el 14% o aproximadamente el 15% en peso con respecto al peso total
 10 de la composición.

En otra realización particular, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el aditivo, que consiste particularmente en pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol, pentapentaeritritol y hexapentaeritritol, como se define en la realización posterior, está presente en la composición en
 15 forma de partículas, más particularmente que tiene un tamaño de partícula medio de 1 a 80 μm . Asimismo, el tamaño de las partículas es de 5 a 60 μm , particularmente de 10 a 40 μm , o incluso más particularmente es de 150 a 300 μm . En otra realización, el tamaño de las partículas del aditivo es de unos 18 μm .

La cristalinidad y la tasa de cristalización del PLA se pueden determinar mediante "Calorimetría diferencial de barrido"
 20 (DSC). En el diagrama de DSC (termograma), el PLA amorfo mostrará solo la temperatura de transición vítrea, 55-60 °C, mientras que el PLA semicristalino también puede presentar picos de fusión y cristalización. Para la determinación de la cristalinidad de los materiales basados en PLA es necesario cuantificar la energía por unidad de masa de PLA del pico de fusión y restar la energía por unidad de masa de PLA generada durante el proceso de cristalización en frío (si aparece). La posición del pico de fusión está determinada por la pureza del poli(ácido láctico):
 25 aumentando la pureza, el pico de fusión se mueve a temperaturas más altas, hasta alcanzar un máximo en torno a los 180 °C para el caso de ambos homopolímeros, PLLA y PDLA.

Para evaluar la tasa de cristalización general de cada composición de PLA, se puede realizar un ensayo dinámico en la DSC, es decir, aplicando dos rampas de enfriamiento controladas (10 y 25 °C/min) para cada muestra, evaluando
 30 los parámetros calorimétricos determinados en los diferentes barridos. Para evaluar la eficiencia de la nucleación, el grado de cristalinidad (X_c), la temperatura de cristalización (T_c) y la anchura del pico de cristalización (ΔT_c) se pueden determinar a partir de los diferentes barridos de enfriamiento.

El grado de cristalinidad o fracción cristalina, X_c : Describe de forma cuantitativa la fracción cristalina, es decir, la
 35 fracción de masa como porcentaje de PLA que está en forma de cristales. Tal como se ha mencionado, este parámetro puede ser determinado por DSC. En este contexto, este valor refleja la fracción cristalina generada en el proceso de enfriamiento controlado. El valor de 93,6 J/g se tomó como "entalpía ideal de fusión" (entalpía ideal de una muestra 100% cristalina). Para evaluar el grado de cristalinidad del PLA en cada composición, se realizó una corrección de masa considerando la fracción de PLA realmente existente. El X_c informado corresponde a la cristalinidad desarrollada
 40 en la matriz de PLA.

Temperatura de cristalización, T_c : Este parámetro es útil para medir la eficiencia de nucleación de un aditivo. En las mismas condiciones, si la matriz de PLA es capaz de cristalizarse durante la rampa de enfriamiento "antes", es decir, a valores más altos de T_c , entonces el agente nucleante es más eficaz que los que dan temperaturas de cristalización
 45 T_c más bajas. Un proceso de cristalización que comienza a temperaturas más altas podría conducir a una disminución en el tiempo del ciclo al fabricar artículos de plástico en procesos como el moldeo por inyección.

Anchura del pico de cristalización, ΔT_c . Este parámetro refleja la tasa de cristalización intrínseca para una rampa de enfriamiento controlada determinada. Comparando composiciones en la misma fracción cristalina de PLA, la
 50 composición que tiene un pico de cristalización más estrecho tendrá una tasa de cristalización más alta. Para evaluar el proceso de cristalización de una composición de PLA, también se puede realizar una prueba isotérmica en la DSC para determinar el tiempo medio de cristalización, definido como el tiempo requerido para alcanzar la mitad de la cristalinidad final del PLA.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la temperatura de cristalización de la composición de PLA es de 105 °C o superior medida por DSC cuando se aplica una rampa de enfriamiento controlada de 10 °C/min. Más particularmente, la temperatura de cristalización de la composición es de 109 °C o superior medida por DSC al aplicar una rampa de enfriamiento controlada de 10 °C/min. En otra realización, la temperatura de cristalización de la composición es de
 60 105 a 130 °C o superior medida por DSC al aplicar una rampa de enfriamiento controlada de 10 °C/min.

De forma alternativa, la temperatura de cristalización de la composición se puede medir por DSC aplicando una rampa de enfriamiento controlada de 25 °C/min. Por tanto, en otra realización particular del primer aspecto de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la temperatura de
 65 cristalización de la composición es de 99 °C o superior medida por DSC al aplicar una rampa de enfriamiento

controlada de 25 °C/min. Más particularmente, la temperatura de cristalización de la composición es de 101 °C o superior medida por DSC al aplicar una rampa de enfriamiento controlada de 25 °C/min. En otra realización, la temperatura de cristalización de la composición es de 100 a 120 °C o superior medida por DSC cuando se aplica una rampa de enfriamiento controlada de 25 °C/min.

5

Adicionalmente, la composición de la invención puede caracterizarse además mediante un difractograma de rayos X como se muestra en la figura 1. Por tanto, en otra realización, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la invención se refiere a una composición que comprende un polímero que comprende poli(ácido láctico) y un aditivo que comprende dipentaeritritol, en donde el porcentaje en peso del polímero es del 80 al 99,5% y el porcentaje en peso del aditivo es del 0,5 al 20%; caracterizado por tener un difractograma de rayos X como en la figura 1. Más particularmente, la composición de la invención se caracteriza por tener un difractograma de rayos X que comprende picos característicos a 16,99, 19,00 y 19,40 ± 0,01 grados 2 theta medidos en un difractómetro de rayos X con radiación de Cu K α (1,5418 Å).

10

15 Asimismo, en otra realización del primer aspecto de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el grado de cristalinidad (Xc) de la composición es de 35 a 55 medido por DSC al aplicar una rampa de enfriamiento controlada de 10 °C/min.

Opcionalmente, el grado de cristalinidad de la composición se puede medir por DSC aplicando una rampa de enfriamiento controlada de 25 °C/min. Por lo tanto, en otra realización del primer aspecto de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el grado de cristalinidad (Xc) de la composición es de 21 a 45 medido por DSC al aplicar una rampa de enfriamiento controlada de 25 °C/min.

En una realización, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la invención se refiere a una composición que consiste en un polímero que comprende poli(ácido láctico) (en una cantidad del 60 al 100% en peso del polímero o matriz polimérica) y un aditivo que comprende dipentaeritritol, en donde el porcentaje en peso del polímero es del 80 al 99,95%, más particularmente, la invención se refiere a una composición que consiste en un polímero que consiste en poli(ácido láctico) y un aditivo que consiste en dipentaeritritol, en donde el porcentaje en peso del polímero es del 80 al 99,95%.

30

De forma alternativa, como se muestra en el ejemplo 3, se pueden añadir otros componentes a la composición de la invención que tengan diferentes impactos en la mejora de la cristalización realizada por el dipentaeritritol. Para los fines de la invención, estos componentes también pueden considerarse como aditivos. Estos componentes o aditivos pueden ser en algunos casos de naturaleza polimérica. Sin embargo, estos componentes poliméricos o aditivos poliméricos, que se utilizan normalmente como modificadores de las propiedades de la matriz polimérica, como la resistencia al impacto, la resistencia en estado fundido, la resistencia térmica, entre otros, no se consideran en el presente documento como parte de la matriz polimérica y, por lo tanto, no deben considerarse dentro de la definición de polímero o matriz polimérica utilizados en el presente documento.

35

La adición de uno o más y la concentración del mismo será debida a la idoneidad del impacto del componente en las propiedades finales de la composición. Por tanto, para producir un material sin problemas de extracción del molde de artículos y superando los requisitos técnicos de estabilidad térmica y propiedades de impacto, será fundamental seleccionar y equilibrar los componentes dentro de la composición. Por lo tanto, en otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la composición comprende además uno o más compuestos o aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes de relleno, plastificantes, modificadores de impacto, agentes acelerantes, agentes nucleantes, compatibilizantes y combinaciones de los mismos.

45

Ejemplos de agentes de relleno incluyen, sin limitación: talco, nanoarcillas, carbonato de calcio, harina de madera y aserrín. Ejemplos de plastificantes incluyen, sin limitación: adipato de bis(2-etilhexilo) (DOA), citrato de acetil tributilo (ATBC), oligómeros modificados de PLA, como Glyplast® OLA 8 (Condensia), y polímeros de bajo peso molecular como, por ejemplo, polietilenglicol (PEG). Ejemplos de agentes de aceleración incluyen, sin limitación: poli[(R)-3-hidroxibutirato] (PHB), poli(ϵ -caprolactona) (PCL) y poliglicólido (PGA). Ejemplos de modificadores de impacto incluyen, sin limitación, Biostrength 150® (Arkema), que es un copolímero acrílico con grupos estireno y butadieno, oligómeros modificados de PLA como Glyplast® OLA 2 (Condensia), Paraloid® BPM-515 (Dow Chemical), que es un modificador de impacto acrílico, y copolímeros de etileno como Biomax® Strong (DuPont). Ejemplos de agentes nucleantes para PLLA (ácido poli(L-láctico)) incluyen, sin limitación, talco, carbonato de calcio, caolín, PDLA (poli(ácido D-láctico)), arcillas modificadas, etileno bis(estearamida) y sulfonatos aromáticos como LAK-301®. Ejemplos de compatibilizadores incluyen, sin limitación, Joncryl® ADR-4300F, que es un oligómero de estireno, acrilatos y acrilatos con grupos epoxi.

60

En otra realización particular, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el uno o más compuestos de la última realización se seleccionan del grupo que consiste en agentes de relleno tales como talco, nanoarcillas, carbonato de calcio, harina de madera y aserrín; plastificantes tales como adipato de bis(2-etilhexilo) (DOA), citrato de acetil tributilo (ATBC), oligómeros modificados de PLA y polímeros de bajo peso molecular

65

como polietilenglicol (PEG); agentes aceleradores tales como poli[(R)-3-hidroxibutirato] (PHB), poli(ε-caprolactona) (PCL) y poliglicólido (PGA); modificadores de impacto como el copolímero acrílico con grupos estireno y butadieno, oligómeros modificados de PLA, modificador de impacto acrílico y copolímeros de etileno; agentes nucleantes para PLLA tales como talco, carbonato de calcio, caolín, PDLA (poli(ácido D-láctico)), arcillas modificadas, etilen bis(estearamida) y sulfonatos aromáticos; compatibilizadores tales como oligómeros de estireno, acrilatos y acrilatos con grupos epoxi; y combinaciones de los mismos.

En otra realización particular, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el uno o más compuestos de la última realización están presentes en la composición en una cantidad del 1 al 19,5% en peso con respecto al peso total de la composición. Más particularmente, los demás componentes comprendidos en la composición están presentes en una cantidad del 2 al 10%, aún más particularmente del 3 al 7, en peso con respecto al peso total de la composición. En otra realización, los componentes adicionales comprendidos en la composición están presentes en una cantidad de aproximadamente el 1%, aproximadamente el 2%, aproximadamente el 3%, aproximadamente el 4%, aproximadamente el 5%, aproximadamente el 6%, aproximadamente el 7%, aproximadamente el 8%, aproximadamente el 9%, aproximadamente el 10%, aproximadamente el 11%, aproximadamente el 12%, aproximadamente el 13%, aproximadamente el 14%, aproximadamente el 15%, aproximadamente el 16%, aproximadamente el 17%, aproximadamente el 18%, o aproximadamente el 19% en peso con respecto al peso total de la composición.

También forma parte de la invención un procedimiento para la preparación de la composición como se ha definido anteriormente, que comprende mezclar un polímero que comprende poli(ácido láctico) y un aditivo que comprende dipentaeritritol, en donde el polímero está en un estado fluido, más particularmente en estado líquido.

El término "fluido" se refiere a una sustancia que tiende a fluir o adaptarse al contorno de su contenedor, siendo preferentemente un líquido. Este estado se puede obtener, p. ej. por disolución del polímero en un disolvente o mezclándolo en estado fundido como se explica a continuación.

Existen técnicas rutinarias para mezclar poli(ácido láctico) y un aditivo que comprende dipentaeritritol en donde el polímero está en estado fluido. Un ejemplo de ello incluye el uso de disolventes como el diclorometano, cloroformo o dioxano para disolver el polímero que comprende PLA y luego mezclarlo con el aditivo antes de eliminar finalmente el disolvente por vaporización o por cualquier otro medio como es bien conocido en esta técnica. De forma alternativa, un experto en la materia podría mezclar el polímero que comprende PLA y el aditivo que comprende dipentaeritritol mezclando en estado fundido la mezcla a una temperatura que oscila entre el punto de fusión de PLA y el punto de fusión de dipentaeritritol.

Cuando la composición comprende además uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en agentes de relleno, plastificantes, modificadores de impacto, agentes acelerantes, agentes nucleantes y combinaciones de los mismos, entonces el procedimiento para la preparación de la composición comprende mezclar un polímero que comprende poli(ácido láctico), un aditivo que comprende dipentaeritritol y uno o más compuestos como los definidos anteriormente, en donde el polímero está en un estado fluido, más particularmente en estado líquido.

Los expertos en la materia sabrán cómo ajustar las condiciones del procedimiento anterior.

Por tanto, en una realización particular, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la etapa de mezclar el polímero y el aditivo, en donde el polímero está en estado fluido comprende mezclar en estado fundido el polímero y el aditivo a una temperatura de 180 °C a 220 °C. Más particularmente, la temperatura de mezcla en estado fundido es de 185 a 210 °C. En cualquier caso, esta temperatura se limita a estar por debajo de la temperatura de fusión del agente nucleante.

En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el proceso se realiza bajo agitación, por ejemplo de 5 a 15 minutos a 40-200 rpm; particularmente, durante 8 minutos a 60 rpm en un mezclador interno del tipo comúnmente utilizado a escala de laboratorio para la dispersión de aditivos en termoplásticos por mezclado en estado fundido, como es bien conocido por los expertos en la materia de compuestos termoplásticos. La mezcla en estado fundido también puede tener lugar en una extrusora de doble husillo co-giratoria continua. Las condiciones de mezcla deben adaptarse de un mezclador a otro.

De forma alternativa, como se ha indicado anteriormente, la composición de la invención es obtenible disolviendo el polímero que comprende PLA con un disolvente. Por tanto, en otra realización particular, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la etapa de mezclar el polímero y el aditivo, en donde el polímero está en un estado fluido comprende la etapa de mezclar el polímero y el aditivo, en donde el polímero está en estado fluido comprende disolver el polímero en presencia del aditivo.

Más particularmente, la etapa de disolución del polímero se lleva a cabo en un disolvente seleccionado del grupo que consiste en diclorometano, cloroformo, dioxano, y mezclas de los mismos. La composición de la invención puede caracterizarse por su procedimiento de preparación. Por tanto, también forma parte de la invención una composición

que comprende un polímero que comprende poli(ácido láctico) y un aditivo que comprende dipentaeritritol como se ha definido anteriormente; en donde la composición es obtenible mediante un procedimiento que comprende mezclar el polímero y el aditivo, en donde el polímero está en estado fluido.

- 5 La expresión composición "obtenible por el procedimiento" de la invención se utiliza en el presente documento para definir la composición por su procedimiento de preparación y se refiere a la composición que puede obtenerse mediante el procedimiento de preparación que comprende la etapa de mezclar el polímero y el aditivo, en donde el polímero está en un estado fluido, como se define previamente. Para los fines de la invención, las expresiones "obtenible", "obtenido" y expresiones equivalentes similares se utilizan indistintamente y, en cualquier caso, la
10 expresión "obtenible" abarca la expresión "obtenido".

Las realizaciones particulares mencionadas anteriormente en relación con el procedimiento de preparación de la composición y con la propia composición también se aplican a las realizaciones de producto obtenible por dicho procedimiento.

- 15 Asimismo, en otra realización del primer aspecto de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la composición de la invención es diferente de una simple mezcla del polímero y el aditivo.

- 20 La cristalización consiste en dos procesos: la nucleación y el crecimiento del cristal. Al introducir agentes nucleantes, se favorece la tasa de nucleación (disminución del tiempo de inducción de núcleos estables) mientras que con el uso de agentes acelerantes se favorece el crecimiento cristalino por el aumento de la movilidad de la cadena.

- Los presentes inventores han descubierto que una composición de PLA con al menos un 1% en peso de dipentaeritritol
25 aumenta notablemente la fluidez de la composición fundida, como se muestra por la prueba del índice de flujo de fusión (MFI) que es bien conocida por los expertos en esta materia, con respecto a la del PLA original solo sin disminuir la temperatura de transición vítrea. Por lo tanto, el dipentaeritritol puede actuar como agente nucleante y como acelerador al disminuir la viscosidad de la composición fundida. Este hecho también implica que los artículos moldeados con una composición de PLA que comprende dipentaeritritol tendrán la rigidez suficiente una vez
30 solidificados a temperaturas de transformación más bajas para ser extraídos del molde sin deformarse.

- Por lo tanto, otro aspecto de la invención es el uso de dipentaeritritol como agente nucleante para polímeros que comprenden poli(ácido láctico). En una realización de este aspecto, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el poli(ácido láctico) tiene un peso molecular de 40 a 400 kg/mol medido por la
35 técnica de GPC. Asimismo, en otra realización de este aspecto, el poli(ácido láctico) comprendido en el polímero es una mezcla en cualquier proporción de los polímeros poli(ácido L-láctico) y poli(ácido D-láctico). En una realización adicional, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el dipentaeritritol se usa como agente nucleante para polímeros que además comprenden PC.

- 40 En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, la invención se refiere al uso de dipentaeritritol como agente nucleante para un polímero o matriz polimérica que comprende poli(ácido láctico), en donde la relación en peso de poli(ácido láctico) y dipentaeritritol es de 30:1 a 199:1, más particularmente de 44:1 a 100:1.

- 45 La expresión "agente nucleante" en este campo se refiere a un compuesto que promueve la cristalización de polímeros semicristalinos. Los agentes nucleantes hacen que el proceso de cristalización sea termodinámicamente más favorable al presentar una superficie heterogénea al polímero fundido. Por tanto, su acción induce un aumento de la temperatura de cristalización (T_c) del polímero, que se puede medir por medio de DSC en condiciones dinámicas de calentamiento o enfriamiento. Su acción induce también una disminución del tiempo medio de cristalización en
50 condiciones isotérmicas medido mediante DSC.

- Asimismo, la presente invención también se refiere a un método para transformar la composición, produciendo artículos con alta temperatura de deformación bajo carga, según lo medido por pruebas como la temperatura de deflexión térmica (HDT) o la temperatura de reblandecimiento Vicat, sin afectar a su estabilidad dimensional. Como
55 se muestra en los Ejemplos 6 y 7, la composición de la invención presenta una alta tasa de cristalización incluso a bajas temperaturas del molde, es decir, el tiempo de ciclo de producción de la composición descrita en el presente documento es corto; así, haciendo que el uso de estas composiciones de PLA sea más atractivo comercialmente. Por tanto, otro aspecto de la invención es un procedimiento para fabricar un artículo moldeado, que comprende las etapas de:

- 60 a) calentar la composición tal como se define en el primer aspecto a una temperatura de 180 a 220 °C; y en todos los casos esta temperatura se limita a estar por debajo de la temperatura de fusión del agente nucleante como se define arriba o abajo;
b) añadir la composición obtenida en la etapa a) a un molde;
65 c) enfriar la composición dentro del molde; y

d) extraer el artículo moldeado del molde;

en donde las etapas a) y b) se pueden realizar en cualquier orden.

5 Como se describe en los ejemplos, la mezcla en estado fundido de la composición se puede realizar por medio de diferentes protocolos y usando diferentes herramientas. Ejemplos de ello incluyen, sin limitación, lo que se ejemplifica a continuación, la cámara de mezcla interna y la extrusora de doble husillo co-giratoria continua. Por lo tanto, en una realización de este aspecto, la preparación de las composiciones se realiza por medio de una cámara de mezcla interna, o, de forma alternativa, por medio de una extrusora de husillo de mezcla continua.

10

Los presentes inventores han encontrado que el material extraído del molde tiene una estabilidad térmica superior cuando el poli(ácido láctico) utilizado tiene una pureza superior (>99,5%) debido a su mayor facilidad para cristalizar durante el proceso de transformación por moldeo.

15 Adicionalmente, han señalado que la composición de la invención se puede extraer del molde a una temperatura de molde de 80 °C y tiempos de enfriamiento de al menos 50 segundos. Estos agentes nucleantes, por lo tanto, extienden la ventana de trabajo durante el proceso de moldeo, lo que es claramente ventajoso con respecto a otros agentes nucleantes para PLA, como LAK-301® (Takemoto Oil), poli(ácido D-láctico) o talco.

20 De acuerdo con los resultados representados en el Ejemplo 6, se puede obtener un artículo de plástico a partir de la composición de la invención, que tiene estabilidad térmica mejorada, si el material se transforma a temperaturas de molde que oscilan de 70 a 120 °C. Por lo tanto, en una realización particular de este tipo, la temperatura del molde es de 70 a 120 °C. Más particularmente de 70 a 95 °C; y aún más particularmente de 80 a 90 °C. Cuando el molde se enfría a temperaturas inferiores a 90 °C, el agua es el fluido refrigerante más común y preferido que se utiliza en el campo del moldeo por inyección de plásticos porque los sistemas de refrigeración por agua son más limpios, más seguros y fáciles de manejar en comparación con cualquier otro. Cuando el molde se enfría a temperaturas superiores a 90 °C, se deben utilizar otros líquidos refrigerantes, eligiendo típicamente entre agua a presión y aceite térmico. Por lo tanto, cualquier composición de PLA que se pueda extraer del molde a temperaturas inferiores a 90 °C ofrecerá una clara ventaja para las instalaciones de fabricación de artículos mediante moldeo por inyección que suelen utilizar agua como fluido refrigerante, en comparación con las composiciones de PLA que deben extraerse a temperaturas superiores a 90 °C y requieren fluidos refrigerantes diferentes al agua a presión atmosférica.

Las composiciones de la invención cristalizan lo suficientemente rápido en el molde para poder extraer el artículo de plástico del molde utilizando temperaturas de molde y tiempos de ciclo razonables para la aplicación industrial.

35

El "tiempo de ciclo" es el tiempo necesario para producir un artículo de plástico, es decir, para calentar la composición, añadirla en el molde, dejar enfriar dentro del molde, abrir y extraer el artículo moldeado o la pieza del molde y, por último, cerrar el molde de nuevo. La transformación de un artículo de la composición de la invención requiere un tiempo determinado. Por lo tanto, una realización del aspecto que se refiere al procedimiento para la preparación de un artículo moldeado, opcionalmente en combinación con cualesquiera realizaciones anteriores o posteriores, el tiempo de ciclo es de 30 a 150 segundos, preferentemente de 40 a 90 segundos, o aún más preferentemente de 50 a 80.

40

Se sabe que trabajar a altas temperaturas del molde promueve un aumento de la estabilidad térmica y la Temperatura de deflexión térmica (HDT) del artículo de plástico moldeado a partir de PLA. Se ha demostrado que, incluso con un contenido cristalino similar, la composición extraída del molde a temperaturas más altas tendrá una mayor estabilidad térmica o HDT que la composición extraída a temperaturas más bajas. Además, un calentamiento excesivo, generalmente conocido como recocido en esta técnica, de una pieza moldeada hecha de una composición basada en PLA cuando está fuera del molde ayuda a cristalizar completamente el PLA.

45

50 Este proceso se realiza de forma rutinaria en la industria del plástico y también podría aplicarse a la composición de la invención para mejorar aún más sus propiedades. Por lo tanto, en otra realización de la invención, el artículo moldeado se recalienta posteriormente para someterlo a un tratamiento de recocido a una temperatura de 70 °C a 150 °C. Más particularmente, la temperatura de recocido es de 100 °C a 120 °C.

55 Por último, en otro aspecto más, la invención proporciona un artículo moldeado por inyección fabricado a partir de la composición definida en cualquiera de los aspectos anteriores.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprender" y variaciones de la misma, no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Asimismo, la palabra "comprender" abarca el caso de "consistir en". Objetos adicionales, ventajas y características de la invención serán evidentes para los expertos en la materia tras examinar la descripción o pueden aprenderse poniendo en práctica la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes de la presente invención. Asimismo, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares descritas en el presente documento.

65

Ejemplos

Reactivos y protocolos generales

5 El PLA ErcrosBio® LL650 (PLLA) suministrado por Ercros S.A. se utilizó para todos los ejemplos que se dan a continuación. Tiene una pureza superior al 99,5% y un peso molecular promedio de $110 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ según lo determinado por GPC frente a un estándar de poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Su temperatura de transición vítrea (T_g) y su temperatura de fusión (T_f) son de aproximadamente 55 y 178 °C respectivamente.

10 El pentaeritritol y el dipentaeritritol utilizados en estos ejemplos fueron suministrados por Ercros S.A.

La mezcla de pentaeritritol y sus oligómeros que contienen específicamente dipentaeritritol (MPO) utilizada en estos ejemplos consistía en una mezcla del 47% en peso de dipentaeritritol, 12,5% en peso de pentaeritritol, 32% en peso de tripentaeritritol y 8,3% en peso de una fracción que contiene tetrapentaeritritol, penta y hexapentaeritritol.

15 El policarbonato Makrolon® 2207 (PC) utilizado en el Ejemplo 5 fue suministrado por Bayer S.A. Su temperatura de transición vítrea es de 144 °C y su índice de flujo de fusión (MFI) es de 36 gramos (10 minutos a 300 °C bajo una carga de 2,16 kilogramos).

20 Steamic® Talc es un talco suministrado por Imerys Talc. Se utilizó como agente nucleante de referencia para poli(ácido láctico). El PEG (con un peso molecular promedio de $6000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), utilizado como ejemplo de plastificante, y Biostrength® 150, utilizado como ejemplo de modificador de impacto, fueron suministrados por Fluka y Arkema respectivamente. LAK301®, otro agente nucleante, fue suministrado por Takemoto Oil & Fat Co. PLA ErcrosBio® LD550 (PDLA) y PLA ErcrosBio® LD600 (PDLA) fueron suministrados por Ercros S.A. y también se utilizaron como
25 agentes nucleantes para poli(ácido L-láctico). Joncryl® ADR-4300F (Joncryl) fue suministrado por BASF Chemical Company S.A. y se utilizó como agente compatibilizador entre PLA y PC.

En todos los ejemplos, los gránulos de PLA y PC y los aditivos utilizados se secaron durante 8 horas a 80 °C antes de comenzar la preparación de las composiciones ensayadas en el presente documento, excepto el PEG, el cual se secó
30 a 30 °C al vacío durante 24 horas.

Se usaron dos procedimientos diferentes para preparar las composiciones para obtener los datos experimentales de los Ejemplos: la cámara de mezcla interna y la extrusora doble co-giratoria de mezcla, ambas para mezclado por fusión. Sin embargo, como se comenta en el apartado detallado, las composiciones de las invenciones se pueden
35 preparar mediante varios procedimientos.

En los ejemplos 1 a 5, se ensayaron las características no de moldeo de las diferentes composiciones. En estos casos, se usó el proceso de cámara de mezcla interna. Resumiendo, PLA Ercros Bio® LL650 se mezcló por fusión con diferentes agentes nucleantes, plastificantes, acelerantes, agentes de relleno y modificadores de impacto, en los
40 porcentajes en peso indicados, usando un mezclador interno (Plasticorder EC, Brabender GmbH & Co.) equipado con una cámara de 30 cm³ y dos palas contrarrotantes y utilizando una temperatura de pared de 190 °C. Los gránulos de PLA (y los gránulos de PC en el ejemplo 5) y los aditivos se cargaron en la cámara y se mezclaron durante 8 minutos a 60 rpm en un entorno de nitrógeno.

45 La temperatura del pico de cristalización (T_c), el grado de cristalinidad del PLA (X_c) y la anchura del pico de cristalización (ΔT_c) obtenidos durante la etapa de enfriamiento de las composiciones resultantes se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se aplicó un barrido de enfriamiento dinámico en un Calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC 6 Thermal Analysis System, para evaluar el proceso de nucleación y cristalización de cada composición de PLA. Se establecieron dos velocidades de enfriamiento, 10 y 25 °C/min, de 200
50 a 30 °C, y T_c , X_c , y ΔT_c se determinaron en cada caso.

En los Ejemplos 6 y 7, se ensayaron artículos moldeados por inyección preparados con las diferentes composiciones especificadas a continuación. Estas composiciones se fabricaron mediante el siguiente protocolo de mezclado en una extrusora de doble husillo.

55 Para la preparación de la composición de PLA con 1% de dipentaeritritol utilizada en estos ejemplos, primero se preparó una mezcla madre. Esta mezcla madre se preparó mezclando por fusión la resina de PLA con dipentaeritritol en una relación en peso de 95:5 en una extrusora de doble husillo co-giratoria Brabender DSE 20/40 (diámetro = 20 mm, relación longitud/diámetro = 40). Se ajustó una rampa de temperatura progresivamente creciente de 185 °C (tolva)
60 a 200 °C (boquilla) para la extrusión utilizando una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm y se peletizó la mezcla madre obtenida. A continuación, se preparó la composición final añadiendo la resina de PLA (en la cantidad necesaria para obtener el porcentaje en peso deseado en la composición final) y los gránulos de la mezcla madre a la tolva de alimentación de la misma extrusora Brabender DSE 20/40 y se mezclaron en las mismas condiciones de temperatura y velocidad de rotación que cuando se preparó la mezcla madre.

65

En el caso de las composiciones comparativas de PLA con un 5% en peso de talco y PLA con un 5% en peso de PDLA, se prepararon directamente utilizando la misma Brabender DSE 20/40 y en las mismas condiciones de temperatura y velocidad de rotación mencionadas anteriormente.

- 5 Todas las pruebas de moldeo por inyección de las composiciones se realizaron utilizando una máquina Sumitomo IntElect 100/470-340 con las siguientes especificaciones: fuerza de sujeción: 1000 kN; distancia entre barras de unión: 470 x 420 mm; placas de tamaño total (H x V): 620 x 620 mm; volumen de inyección: 113 cm³; diámetro de husillo: 30 mm. Se obtuvieron barras de 6-8 g de cada una de las composiciones.
- 10 En el ejemplo 7, se midieron las propiedades del artículo moldeado obtenido usando cada composición especificada a continuación. La temperatura de transición vítrea (T_g), la entalpía de cristalización en frío y la entalpía y temperatura de fusión de varias composiciones de PLA se evaluaron de acuerdo con la norma ISO 11357 mediante un barrido de calentamiento en TA Instruments Q100 DSC, de 30 a 200 °C a 10 °C/min. El grado de cristalinidad de la barra de cada composición de PLA se calculó utilizando las entalpías involucradas durante el barrido de calentamiento. La temperatura de deflexión térmica a 1,80 MPa (HDT-A) se midió de acuerdo con la norma ISO 75. Resistencia a impactos Charpy, con especímenes con muescas, grosor de 4 mm, módulo de elasticidad, 1 mm/min, tensión a rotura, 5 mm/min y alargamiento a la rotura, 5 mm/min, fueron evaluados de acuerdo con la norma ISO 527. Por último, el índice de flujo de fusión (MFI) se analizó de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190 °C.
- 15 La temperatura de deflexión térmica a 1,80 MPa (HDT-A) se midió de acuerdo con la norma ISO 75. Resistencia a impactos Charpy, con especímenes con muescas, grosor de 4 mm, módulo de elasticidad, 1 mm/min, tensión a rotura, 5 mm/min y alargamiento a la rotura, 5 mm/min, fueron evaluados de acuerdo con la norma ISO 527. Por último, el índice de flujo de fusión (MFI) se analizó de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190 °C.
- 20 Los espectros de dispersión de rayos X de gran ángulo (WAXS) se registraron en un sistema Bruker AXS D8 Advance con radiación de Cu K α de longitud de onda $\lambda = 1,5406$ Å. Se registró un intervalo de 2θ de 10° a 30° con un tamaño de paso de 0,02° por segundo. Las muestras se prepararon deritiéndolas a 200 °C entre cubreobjetos en una etapa caliente Linkam. Como resultado, se obtuvieron películas consistentes después de enfriar las muestras a 10 °C/min hasta temperatura ambiente. Las películas resultantes se usaron para el ensayo WAXS. El difractograma de rayos X muestra el patrón de difracción de rayos X (intensidad (recuentos) frente a ángulo 2-theta (°)).
- 25 muestra el patrón de difracción de rayos X (intensidad (recuentos) frente a ángulo 2-theta (°)).

Ejemplo 1

- En este ejemplo, se mezclaron por fusión cuatro muestras de PLA puro con un 1% en peso de dipentaeritritol, con 1% en peso de pentaeritritol, con un 5% en peso de talco o con un 5% en peso de PDLA, respectivamente, y se analizaron mediante el método de DSC dinámico descrito anteriormente. Los resultados también se compararon con los resultados obtenidos con PLA puro. La Tabla 1 muestra los resultados de cristalización extraídos de las curvas de DSC. La composición que contenía dipentaeritritol mostró una temperatura máxima de cristalización más alta (T_c) y mayor grado de cristalinidad (X_c) durante el barrido de enfriamiento a 10 y 25 °C/min en DSC en comparación con el PLA puro y la composición que contenía un 5% en peso de talco. Por otro lado, la composición que contenía dipentaeritritol mostró una temperatura máxima de cristalización similar (T_c) y un mayor grado de cristalinidad (X_c) durante el barrido de enfriamiento a 10 °C/min en DSC en comparación con la composición que contenía un 5% en peso de PDLA. Cuando el barrido de enfriamiento se realizó a 25 °C/min, la composición que contenía dipentaeritritol obtuvo una temperatura máxima de cristalización significativamente más alta (T_c) y mayor grado de cristalinidad (X_c) en comparación con la composición que contenía un 5% en peso de PDLA. Por lo tanto, estos datos revelaron que el dipentaeritritol actúa como agente nucleante, y aún más notablemente reveló que su eficiencia como agente nucleante es mayor que la del talco, un conocido agente nucleante. Asimismo, la composición que comprende 1% de pentaeritritol en peso no mostró diferencias significativas con respecto a la dinámica de cristalización en comparación con el PLA puro, lo que indica que la capacidad de nucleación es específica para el dipentaeritritol.

Tabla 1. Resultados de cristalización extraídos del barrido de enfriamiento (10 y 25 °C/min) en las curvas de DSC comparando PLA puro y PLA mezclado con talco, PDLA, pentaeritritol y dipentaeritritol como agentes nucleantes.

Compuesto/Propiedad	PLA puro (muestra comparativa 01)	PLA con talco 5% (Muestra comparativa 02)	PLA con PDLA 5% (Muestra comparativa 03)	PLA con Dipentaeritritol 1% (Muestra 04)	PLA con Pentaeritritol 1% (Muestra comparativa 05)
PLA Ercros Bio® LL650 (% en peso)	100	95	95	99	99
Talco Steamic® (% en peso)	0	5	0	0	0
PLA Ercros Bio® LD550 (% en peso)	0	0	5	0	0
Dipentaeritritol (% en peso)	0	0	0	1	0
Pentaeritritol (% en peso)	0	0	0	0	1
T_c (10 °C/min) (°C)	96,9	113,4	124,1	123,8	96
X_c (10 °C/min) (%)	17,2	36,9	39,7	47,1	26
T_c (25 °C/min) (°C)	No se detectó pico de cristalización	103,3	102,5	110,9	84
X_c (25 °C/min) (%)	No se detectó pico de cristalización	26,5	25,4	34,2	1,5

Ejemplo 2

- La Tabla 2 muestra los resultados de cristalización de los barridos de enfriamiento a 10 y 25 °C/min en DSC de composiciones que consistían en PLA fundido mezclado con dipentaeritritol cargado en diferentes porcentajes en peso (1, 3, 5, 10 y 15% en peso de la composición total) y diferentes tamaños promedio de partículas de dipentaeritritol (7 µmm, denominado en el presente documento como DPS; 24 µmm, denominado en el presente documento como DPM; y 74 µmm, denominado en el presente documento como DPL).
- En general, la temperatura del pico de cristalización (T_c) disminuyó al aumentar el contenido de dipentaeritritol, particularmente cuando se utilizó el tamaño de partícula promedio más bajo (DPS), independientemente de la velocidad de enfriamiento. Cuando se aplicó la velocidad de enfriamiento más alta, es decir, 25 °C/min, la T_c se desplazó a temperaturas más bajas y el grado de cristalinidad del PLA disminuyó en comparación con la velocidad de enfriamiento de 10 °C.
- En cuanto al grado de cristalinidad del PLA obtenido durante la etapa de enfriamiento (X_c), casi se mantuvo en todas las composiciones que contenían 3, 5 y 10% en peso de dipentaeritritol, independientemente de la velocidad de enfriamiento y del tamaño de la partícula. Aunque en las composiciones que contenían un 15% de dipentaeritritol el X_c disminuyó, permaneció significativamente mayor en comparación con los valores de la composición de PLA puro (véase la Tabla 1, Muestra comparativa 01).

Tabla 2. Resultados de cristalización extraídos del barrido de enfriamiento en las curvas de DSC (10 °C y 25 °C/min) para diferentes porcentajes en masa de dipentaeritritol y diferentes tamaños promedio de partículas de dipentaeritritol.

Muestra	PLA ErcrosBio® LL650	DPS	DPM	DPL	TC (°C) 10 °C/min	XC (%) 10 °C/min	TC (°C) 25 °C/min	XC (%) 25 °C/min
Muestra 04	99	1	0	0	123,8	47,1	110,9	34,2
Muestra 06	97	3	0	0	121,3	47,3	106,3	35,1
Muestra 07	95	5	0	0	117,9	43,6	104,3	31,7
Muestra 08	90	10	0	0	109,9	42,1	104	31,4
Muestra 09	85	15	0	0	109,4	37,2	101,3	24,1
Muestra 10	99	0	1	0	122,1	41,1	104,3	33,1
Muestra 11	97	0	3	0	121,6	45,6	110,8	31,5
Muestra 12	95	0	5	0	117,4	48,5	105,6	38,5
Muestra 13	90	0	10	0	119,9	46	102,3	36,7
Muestra 14	85	0	15	0	109,1	38	101,7	28,5
Muestra 15	99	0	0	1	120,7	40,5	101,9	30,2
Muestra 16	97	0	0	3	123,7	45,2	111,1	34,5
Muestra 17	95	0	0	5	119,3	43,7	104,8	31,5
Muestra 18	90	0	0	10	121,9	39,7	110,2	28,8
Muestra 19	85	0	0	15	120,4	35,9	107,2	21,6

- La composición de la invención se caracterizó además por análisis de rayos X. La figura 1 muestra un ejemplo de difractograma de película de rayos X de la composición que comprende PLA y 5% de dipentaeritritol (muestra 07) en peso. Como se representa en la figura, hay tres picos en 16,99, 19,00 y 19,40 ± 0,01 grados 2 theta, que corresponden 16,99 y 19,40 al PLA y 19,00 al dipentaeritritol presente en la composición.

Ejemplo 3

- Se analizó el impacto potencial de otros aditivos utilizados actualmente en el estado de la técnica sobre la actividad de nucleación del dipentaeritritol. Las composiciones que comprenden además talco, PEG o Biostrength® 150 se ensayaron usando DSC.

- La Tabla 3 muestra los resultados de cristalización de los barridos de enfriamiento a 10 y 25 °C/min en DSC de las composiciones indicadas. La composición que consistía en PLA, 5% en peso de dipentaeritritol y 5% en peso de talco (Muestra 20), obtuvieron mayor temperatura de pico de cristalización y menor grado de cristalinidad en comparación con la composición que consistía en PLA con el mismo porcentaje de dipentaeritritol sin ningún otro aditivo (Muestra 07, Tabla 2). Sin embargo, el pico de cristalización de dicha composición fue mayor en comparación con la composición, que consistía en PLA y un 5% en peso de talco, en la Muestra comparativa 02 (véase Tabla 1). Por lo tanto, la incorporación de dipentaeritritol en una composición que comprende PLA y un relleno inorgánico como el talco puede mejorar el proceso de cristalización del biopolímero.

Por otro lado, la composición que combinó PLA y dipentaeritritol con Biostrength® 150, la muestra 21, obtuvo una

temperatura máxima de cristalización y un grado de cristalinidad similares durante el barrido de enfriamiento en DSC en comparación con la composición que consistía en PLA con dipentaeritritol sin ningún otro aditivo (muestra 04, véanse las tablas 1 y 2). Por lo tanto, la adición del modificador de impacto a la composición de PLA que contenía dipentaeritritol no afectó al proceso de cristalización del PLA. Por último, la composición que consistía en PLA, dipentaeritritol y PEG, la muestra 22, obtuvo una temperatura máxima de cristalización más baja y un grado similar de cristalinidad durante el barrido de enfriamiento en DSC en comparación con la composición que consistía en PLA con dipentaeritritol y sin ningún otro aditivo (Muestra 04, véanse las Tablas 1 y 2).

Tabla 3. Resultados de cristalización extraídos del barrido de enfriamiento en las curvas de DSC (10 °C/min) para diferentes combinaciones de dipentaeritritol con otros aditivos.

Compuesto/Propiedad	Muestra 20	Muestra 21	Muestra 22
PLA ErcrosBio® LL650	90	94	94
Steamic® Talc	5	0	0
PEG	0	0	5
Biostrength® 150	0	5	0
Dipentaeritritol (DPS)	5	1	1
T _c (10 °C/min) (°C)	119,3	122,5	118,5
X _c (10 °C/min) (%)	38,7	46,5	45,8

Ejemplo 4

La Tabla 4 muestra los resultados de cristalización de los barridos de enfriamiento a 10 °C/min en DSC de composiciones que consistían en PLA fundido mezclado con diferentes porcentajes en masa de dipentaeritritol (1, 3, 5, 10 y 15% en peso) y PLA fundido mezclado con diferentes porcentajes en masa de la mezcla de MPO (1, 3, 5, 10 y 15% en peso).

En general, MPO mejoró el proceso de cristalización de la resina de PLA en comparación con el dipentaeritritol; las composiciones que contenían MPO obtuvieron una temperatura máxima de cristalización más alta, mayor grado de cristalinidad y una anchura del pico de cristalización más estrecha, lo que denotaba un proceso de cristalización más rápido, desarrollado durante el barrido de enfriamiento, en comparación con las composiciones que contenían dipentaeritritol. Asimismo, casi no hubo diferencia en el proceso de cristalización del PLA al aumentar la carga de aditivo en la resina de PLA.

Por lo tanto, teniendo en cuenta estos resultados, la mezcla de pentaeritritol y sus oligómeros que contienen específicamente dipentaeritritol podría ser una alternativa aún más eficiente a las composiciones que contienen dipentaeritritol para acortar el tiempo de ciclo y disminuir la temperatura del molde en la fabricación de artículos a base de poli(ácido láctico) por moldeo por inyección.

Tabla 4. Resultados de la cristalización extraídos del barrido de enfriamiento en las curvas de DSC (10 °C/min) para diferentes porcentajes en masa de dipentaeritritol y una mezcla de pentaeritritol y sus oligómeros que contenían específicamente dipentaeritritol (MPO) como se describió anteriormente.

Muestra	PLA ErcrosBio® LL650	Dipentaeritritol (DPS)	MPO	TC (°C)	XC (%)	Δt _c (°C)
Muestra 04	99	1	0	123,8	47,1	14,7
Muestra 06	97	3	0	121,3	47,3	16,6
Muestra 07	95	5	0	117,9	43,6	16,6
Muestra 08	90	10	0	109,9	42,1	15,5
Muestra 09	85	15	0	109,4	37,2	12,9
Muestra 23	99	0	1	122,1	52,8	11,8
Muestra 24	97	0	3	125	48,9	10,6
Muestra 25	95	0	5	121,7	52,2	12,1
Muestra 26	90	0	10	124,6	49,4	10,8
Muestra 27	85	0	15	124,7	46,3	10,7

Ejemplo 5

El impacto potencial de otros polímeros además del PLA, como puede ser por ejemplo el PC, en la matriz polimérica sobre la actividad de nucleación de MPO se analizó mediante DSC.

La Tabla 5 muestra los resultados de cristalización de los barridos de enfriamiento a 10 °C/min en DSC de dos composiciones que consistían en masa fundida de PLA mezclada con PC en una relación de PLA a PC de 60/40 y un 0,3% en peso de Joncryl (muestra comparativa 28) y PLA fundido mezclado con PC en una relación de PLA a PC de 60/40, 0,3% en peso de Joncryl y un 1% en peso de MPO (muestra 29).

La composición que contenía MPO (muestra 29) mostró una temperatura máxima de cristalización más alta (T_c) y mayor grado de cristalinidad (X_c) durante el barrido de enfriamiento a 10 °C/min en DSC en comparación con la composición sin agente nucleante (muestra comparativa 28). Por otro lado, la misma composición que contenía MPO (muestra 29) mostró una temperatura máxima de cristalización más alta (T_c) y un grado de cristalinidad ligeramente más bajo (X_c) durante el barrido de enfriamiento a 10 °C/min en DSC en comparación con la composición con PLA y 1% en peso de MPO sin PC en la matriz polimérica (Muestra 23 en la Tabla 4).

Tabla 5. Resultados de cristalización extraídos del barrido de enfriamiento en las curvas de DSC (10 °C/min) que comparan la masa fundida de PLA mezclado con PC en una relación de PLA a PC de 60/40 y 0,3% en peso de Joncryl (muestra comparativa 28) y masa fundida de PLA mezclado con PC en una relación de PLA a PC de 60/40, 0,3% en peso de Joncryl y 1% en peso de MPO (muestra 29).

Muestra	PLA ErcrosBio® LL650	Polycarbonato (PC)	Joncryl	MPO	TC (°C)	XC (%)
Muestra comparativa 28	59,8	39,9	0,3	0	103,5	32,5
Muestra 29	59,2	39,5	0,3	1	126,4	45,6

Ejemplo 6

La composición de PLA que contiene un 1% en peso de dipentaeritritol como agente nucleante, se comparó con barras hechas de PLA puro, barras hechas de una composición que consiste en un 95% en peso de PLA y un 5% en peso de talco, barras hechas con una composición que consiste en un 99% en peso de PLA y un 1% en peso de LAK-301®, y barras hechas de una composición que consiste en un 95% en peso de PLA y un 5% en peso de PDLA. En la Tabla 6 se muestran los tiempos de enfriamiento más cortos para sacar de un molde barras inyectadas de diferentes composiciones basadas en PLA sin presentar deformación ni pegajosidad.

La composición que contenía un 99% en peso de PLA y un 1% en peso de dipentaeritritol se pudo extraer del molde en un tiempo de enfriamiento más corto en comparación con el PLA puro (muestra comparativa 01) y una composición que consistía en un 95% en peso de PLA fundido mezclado con un 5% en peso de talco (muestra comparativa 02); indicando que la composición que contenía dipentaeritritol como agente nucleante obtuvo un proceso de cristalización más rápido durante la transformación del material. Otro factor importante que mencionar es la temperatura del molde. Mientras que la composición que contenía dipentaeritritol se moldeó a 80 °C, las barras hechas de PLA puro, PLA con talco o PLA con PDLA se moldearon a 90 °C. A temperaturas de molde más bajas, las barras hechas de PLA puro, PLA con talco o PLA con PDLA no podían ser extraídas sin presentar deformación ni pegajosidad, lo que indica que el dipentaeritritol podría inducir la cristalización del PLA más rápidamente y a temperaturas más bajas que otros agentes nucleantes conocidos.

Por otro lado, algunos agentes nucleantes comerciales pueden ser más eficaces que el dipentaeritritol de acuerdo con la prueba dinámica de DSC como LAK-301® de Takemoto Oil. Sin embargo, una composición que consistía en un 99% en peso de PLA y un 1% en peso de LAK-301 (muestra comparativa 30 en la tabla 6) no podía ser extraída del molde a una temperatura inferior a 90 °C sin presentar deformación ni pegajosidad. En cambio, la composición de PLA con dipentaeritritol pudo ser extraída del molde a 80 °C sin presentar deformación ni pegajosidad de las barras de PLA.

Como se destacó en la descripción, el molde se podría enfriar con agua a presión atmosférica, sin presentar deformación ni pegajosidad, cuando la composición de PLA se extrae del molde a temperaturas inferiores a 90 °C. Por el contrario, si es necesario enfriar el molde a temperaturas superiores a 90 °C, entonces el fluido refrigerante debe ser agua a presión o un aceite térmico. Los moldes enfriados con agua a presión atmosférica son los más utilizados en el campo de la fabricación de plásticos mediante moldeo por inyección. Además, estos sistemas son más limpios, más seguros y fáciles de manejar en comparación con los moldes que necesitan agua a presión o un aceite térmico como fluidos refrigerantes. Por lo tanto, el dipentaeritritol podría ser una alternativa clara y más eficaz a los agentes nucleantes comerciales para PLA.

Tabla 6. Temperaturas del molde y tiempos mínimos de enfriamiento en la transformación por moldeo por inyección

Compuesto/Propiedad	PLA puro (muestra comparativa 01)	PLA con talco 5% (Muestra comparativa 02)	PLA con PDLA 5% (Muestra comparativa 03)	PLA con Dipentaeritritol 1% (Muestra 04)	PLA con LAK-301 1% (Muestra comparativa 30)
PLA ErcrosBio® LL650	100	95	95	99	99
Steamic® Talc	0	5	0	0	0
PLA ErcrosBio® LD600	0	0	5	0	0

(continuación)

Compuesto/Propiedad	PLA puro (muestra comparativa 01)	PLA con talco 5% (Muestra comparativa 02)	PLA con PDLA 5% (Muestra comparativa 03)	PLA con Dipentaeritritol 1% (Muestra 04)	PLA con LAK-301 1% (Muestra comparativa 30)
Dipentaeritritol (DPS)	0	0	0	1	0
LAK-301®	0	0	0	0	1
Temperatura del molde (°C)	90	90	95	80	90
Tiempo de enfriamiento más corto (s)	200	60	60	50	26

Ejemplo 7

La tabla 7 muestra las propiedades de las barras obtenidas por moldeo por inyección de acuerdo con las composiciones y condiciones de PLA descritas anteriormente en el ejemplo 6. La composición que contenía PLA y un 1% en peso de dipentaeritritol obtuvo una HDT-A similar, módulo de elasticidad y tensión a rotura, menor alargamiento a la rotura y resistencia al impacto y mayor MFI en comparación con las otras composiciones ensayadas. Estos datos confirman que la adición de dipentaeritritol como agente nucleante a una composición que comprende PLA no afecta a las propiedades mecánicas que hacen que este tipo de plásticos sean tan atractivos para uso industrial.

10

Tabla 7. Propiedades de las barras de PLA según se extraen del molde de acuerdo con el Ejemplo 6.

Compuesto/Propiedad	PLA puro (muestra comparativa 01)	PLA con talco 5% (Muestra comparativa 02)	PLA con Dipentaeritritol 1% (Muestra 04)
PLA ErcrosBio® LL650	100	95	99
Steamic® Talc	0	5	0
Dipentaeritritol (DPS)	0	0	1
HDT-A (°C)	53,8	54	55,3
Impacto con entalla Charpy (KJ/m ²)	7,9	4,9	3,3
Tensión a rotura (MPa)	62	61	60
Elongación a la rotura (%)	4,2	3,3	2,1
Módulo elástico (MPa)	3867	4928	3950
MFI a 190 °C (g/10 min)	9,7	7,0	13,8

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 a) un polímero que comprende poli(ácido láctico), y
b) un aditivo que comprende dipentaeritritol,

en donde:

- 10 - el porcentaje en peso de poli(ácido láctico) en el polímero es del 60 al 100%,
- el porcentaje en peso del polímero es del 80 al 99,5%, y
- el porcentaje en peso del aditivo es del 0,5 al 20%,

15 en donde los% se expresan en peso con respecto al peso total de la composición, siempre que la suma de las cantidades de los componentes sea igual al 100%.

2. La composición según la reivindicación 1, en donde el porcentaje en peso del poli(ácido láctico) en el polímero es del 85 al 100%.

20 3. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el polímero comprende además otro termoplástico seleccionado del grupo que consiste en policarbonato (PC), poli(acrilonitrilo butadieno estireno) (ABS), poli(butylensuccinato) (PBS) y poli(hidroxialcanoato) (PHA).

4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el polímero consiste en poli(ácido láctico).

25 5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de cristalización de la composición es de 105 °C o superior medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) cuando se aplica una rampa de enfriamiento controlada de 10 °C/min.

30 6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el grado de cristalinidad (X_c) de la composición es de 35 a 55 medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC) al aplicar una rampa de enfriamiento controlada de 10 °C/min.

7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el porcentaje en peso de 35 dipentaeritritol es del 1 al 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el aditivo está en forma de partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 5 a 90 μm .

40 9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el aditivo consiste en dipentaeritritol.

10. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el aditivo comprende además uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en pentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol, pentapentaeritritol y hexapentaeritritol.

45 11. La composición según la reivindicación 10, en donde el aditivo comprende pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol, pentapentaeritritol y hexapentaeritritol; y en donde el porcentaje en peso de dipentaeritritol es del 40 al 50%, el porcentaje en peso de pentaeritritol es del 1 al 20%, el porcentaje en peso de tripentaeritritol es del 30 al 40%, y el porcentaje en peso de la fracción que contiene tetrapenta- y hexapentaeritritol, 50 en donde la cantidad de penta- y hexapentaeritritol es igual o inferior al 50% en peso con respecto a la fracción, es del 5 al 20%, en donde los% se expresan en peso con respecto al peso total del aditivo, siempre que la suma de las cantidades de los componentes del aditivo sea igual al 100%.

12. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-8 ó 10-11, en donde la composición comprende además 55 uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes de relleno, plastificantes, modificadores de impacto, agentes acelerantes, agentes nucleantes y combinaciones de los mismos.

13. Procedimiento para la preparación de la composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-12, 60 que comprende mezclar un polímero que comprende poli(ácido láctico) y un aditivo que comprende dipentaeritritol, en donde el polímero está en estado fluido.

14. Uso de dipentaeritritol como agente nucleante para polímeros que comprenden poli(ácido láctico).

15. Un procedimiento para la preparación de un artículo moldeado, que comprende las etapas de:

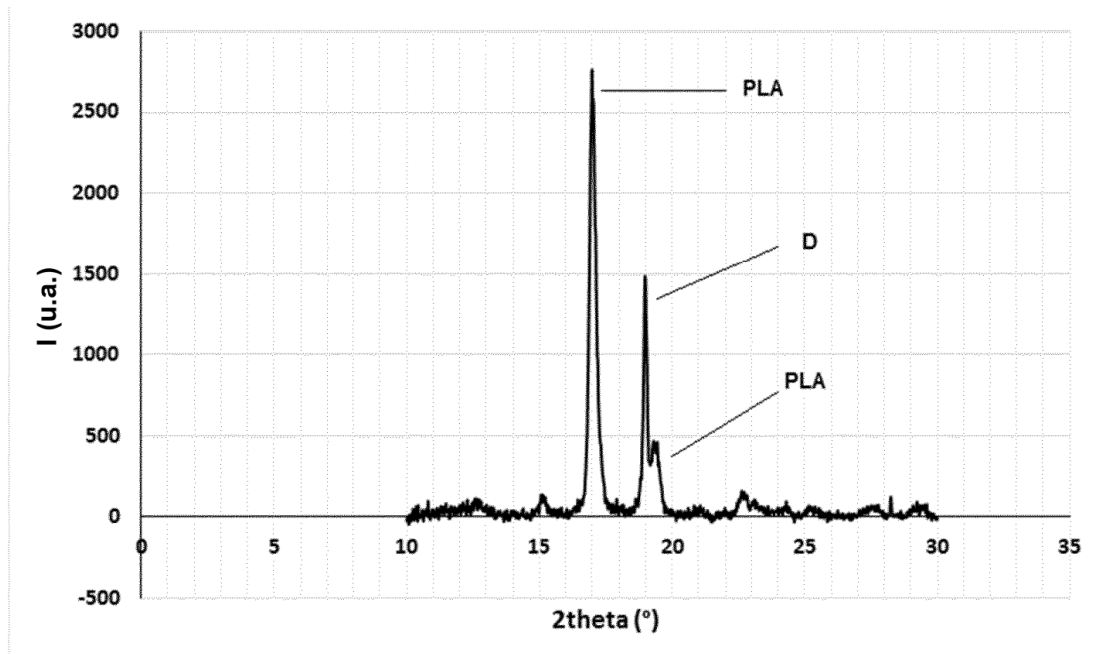
65

- a) calentar la composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 a una temperatura de 180 a 220 °C;
- b) añadir la composición obtenida en la etapa a) a un molde;
- c) enfriar la composición dentro del molde; y
- 5 d) extraer del molde el artículo moldeado;

en donde las etapas a) y b) se llevan a cabo en cualquier orden.

- 16. Un artículo moldeado por inyección fabricado a partir de la composición definida en cualquiera de las
- 10 reivindicaciones 1-12.

FIG.1



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- EP 18382189 [0001]
- EP 2748256 A [0007] [0145]
- EP 3088467 A [0009] [0050] [0145]
- EP 3030616 A1 [0011]

Literatura diferente de patentes citada en la descripción

- **LIN Z. et al.** *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, vol. 51, 991-7 [0010]
- **LIN Z et al.** Polypropylene/Poly (Lactic Acid) Semibiocomposites Modified with Two Kinds of Intumescent Flame Retardants. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, vol. 51, 991-7 [0145]