

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 842 673**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2015 PCT/EP2015/052029**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15114126**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2015 E 15704239 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020 EP 3099744**

54 Título: **Composición polimérica que contiene PLLA y PDLA**

30 Prioridad:

31.01.2014 DE 102014001152

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

14.07.2021

73 Titular/es:

**BIO-TEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN
GMBH & CO. KG (100.0%)
Werner-Heisenberg-Strasse 32
46446 Emmerich, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, HARALD;
HESS, CHRISTOPH;
FRIEDEK, WOLFGANG y
BECKMANN, RALPH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 842 673 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 polimérica que contiene PLLA y PDLA

- 5 La invención se refiere a una composición polimérica, así como a un procedimiento para su preparación. Además, se refiere la invención al uso de la composición polimérica en un procedimiento para la fabricación de láminas, piezas moldeadas o fibras a partir de la composición polimérica, así como a productos de este tipo, que contienen la composición polimérica de acuerdo con la invención.
- 10 Bajo el punto de vista del cuidado de los recursos fósiles, de la eliminación de residuos y la reducción de las emisiones de CO₂ es deseable sustituir los plásticos convencionales ampliamente extendidos a base de fuentes de materia prima fósiles por plásticos que pueden obtenerse al menos parcialmente o completamente de materias primas renovables. Los polímeros que se basan al menos parcialmente o completamente en materias primas renovables se denominan también polímeros "de base biológica".
- 15 Los plásticos biodegradables son no forzosamente también al mismo tiempo de base biológica. Así existen algunos plásticos de recursos fósiles, no renovables, que son biodegradables. La biodegradabilidad no va unida a la base de materia prima, sino que depende únicamente de la estructura química del material y su capacidad de transformarse mediante actividad biológica en productos metabólicos residuales que se producen de manera natural.
- 20 Entretanto están disponibles algunas composiciones poliméricas que son tanto completamente biodegradables como también de base biológica. Una composición polimérica termoplástica de este tipo, que es adecuada en particular para la extrusión de láminas por soplado, extrusión de láminas planas y para el moldeo por inyección de productos completamente biodegradables, puede obtenerse comercialmente con el nombre comercial "BIOPLAST® 500" de la empresa BIOTEC GmbH & Co. KG en Emmerich (Alemania).
- 25 Para ampliar las posibilidades de uso de composiciones poliméricas completamente biodegradables, de base biológica, es especialmente deseable sobre todo una elevada estabilidad frente al termomoldeo de las láminas, piezas moldeadas o fibras que pueden obtenerse a partir de los plásticos.
- 30 Muchos alimentos se envasan a temperaturas de más de 70 °C. Como ejemplos se mencionan en este caso bebidas calientes tal como café o té, sin embargo, también salsas condimentadas tal como ketchup. Éstas últimas se pasteurizan también al mismo tiempo mediante el envase en caliente.
- 35 Hasta ahora se usan para el alojamiento de estos alimentos calientes en la mayoría de los casos recipientes de plásticos a base de poliestireno o polipropileno. Estos plásticos si bien disponen de una estabilidad al termomoldeo suficientemente alta, sin embargo, ni son biodegradables ni son de base biológica. Por otro lado, la mayoría de los plásticos biodegradables, de base biológica actualmente disponibles no tienen estabilidad frente al termomoldeo suficientemente alta, para poder usarse para estos fines.
- 40 Un polímero usado con frecuencia en plásticos biodegradables, de base biológica es poli(ácido láctico) (PLA). PLA es un polímero que está constituido por monómeros de ácido láctico y dependiendo de su composición puede ser amorfo, semicristalino o cristalino. Existen dos monómeros de ácido láctico distintos, que se encuentran entre sí en una relación estereoisomérica, el monómero de ácido D-láctico y el monómero de ácido L-láctico. PLA contiene
- 45 normalmente tanto monómeros de ácido D-láctico como también ácido L-láctico y la relación de estos dos monómeros en PLA influye de manera decisiva en sus propiedades. Debido a su temperatura de transición vítrea de aprox. 55 °C, PLA se ablanda a temperaturas por encima de 55 °C rápidamente, lo que repercute desventajosamente en su uso a estas temperaturas para la fabricación de piezas moldeadas por ejemplo en el procedimiento de moldeo por inyección. También, las composiciones a base de PLA tienen una baja estabilidad
- 50 frente al termomoldeo, que sin embargo puede aumentar con grado de cristalinidad creciente de PLA claramente por encima de la temperatura de transición vítrea de PLA. Composiciones a base de PLA con un alto grado de cristalinidad del PLA pueden usarse por tanto durante como máximo aprox. 5 minutos a temperaturas por encima de su temperatura de transición vítrea. Sin embargo, ha de prestarse atención a que la cristalización de PLA es un proceso lento, para el que debe calentarse además PLA, lo que dificulta la aplicación comercial de PLA.
- 55 Por el estado de la técnica se conocen distintos procedimientos para el aumento del grado de cristalinidad y para la aceleración de la cristalización de PLA. Un procedimiento, que se usa entretanto, consiste en el uso de mezclas de dos clases de PLA distintas, que están constituidas en cada caso en al menos el 95 % por monómeros de ácido L-láctico o monómeros de ácido D-láctico. Estas dos clases se designan de manera correspondiente como poli(ácido L-láctico) (PLLA) y poli(ácido D-láctico) (PDLA). De manera conocida se disponen PLLA y PDLA en sus mezclas para dar estereocomplejos tridimensionales, especiales, que dan como resultado cristales extraordinariamente estables con puntos de fusión claramente por encima de 200 °C.
- 60 Así se ha descrito en el documento EP 2 116 575 A1 la preparación de mezclas de PDLA/PLLA en una relación preferente del 40 % en peso con respecto al 60 % en peso al 60 % en peso con respecto al 40 % en peso para la formación de estereocomplejos con alto punto de fusión para dar un alto grado, lo que sin embargo, debido al alto
- 65

precio de PDLA, conduce a composiciones poliméricas caras.

5 En el documento US 2008/0097074 A1 se describe la producción de mezclas de PDLA/PLLA, que mediante adición de un agente de nucleación a base de urea para la formación de estereocomplejos con alto punto de fusión conducen a un alto grado. En el documento US 2008/0097074 A1 se usan PLLA y PDLA de manera especialmente preferente en la relación del 40 % en peso con respecto al 60 % en peso al 60 % en peso con respecto al 40 % en peso, lo que, sin embargo, debido al alto precio de PDLA, conduce a composiciones poliméricas caras. Además, debe usarse un agente de nucleación muy especial.

10 En el documento WO 2013/062412 A2 se describe igualmente la producción de mezclas de PDLA/PLLA, que presentan un alto grado de estereocomplejos y tienen un alto punto de fusión, así como una elevada estabilidad frente al termomoldeo. Sin embargo, no se indica en más detalle la relación de PDLA con respecto a PLLA.

15 Las composiciones conocidas por el estado de la técnica tienen en común que o bien usan un contenido muy alto de PDLA o sin embargo no describen en más detalle la relación de PDLA con respecto a PLLA. Además, las composiciones descritas en el estado de la técnica están constituidas casi exclusivamente por PDLA y PLLA, que representan materias primas caras.

20 El documento JP 2003 128900 A divulga una composición polimérica que contiene poli(ácido láctico), un poliéster a base de ácido adípico y ácido succínico, así como una carga inorgánica.

25 Partiendo del estado de la técnica explicado anteriormente, un objetivo de la invención consistía en facilitar una composición polimérica económica y/o biodegradable a base de poli(ácido láctico). Preferentemente debe ser posible con la composición polimérica producir de manera sencilla y/o económica, piezas moldeadas, láminas o fibras. Preferentemente se realiza la fabricación en procedimientos económicos. Las piezas moldeadas, láminas o fibras de la composición polimérica presentan preferentemente una alta estabilidad frente al termomoldeo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 75, método B. Otro objetivo de la invención consistía en facilitar una composición polimérica que se prepara en gran parte a partir de materias primas renovables. Preferentemente presenta la composición polimérica todas las características mencionadas anteriormente.

30 Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante la composición polimérica indicada en la reivindicación 1 y 13, el procedimiento indicado en la reivindicación 12, el procedimiento indicado en la reivindicación 14, el uso indicado en la reivindicación 17 así como los productos mencionados en la reivindicación 18. Configuraciones ventajosas de la invención están indicadas en las reivindicaciones dependientes y se explican en detalle a continuación como la idea general de la invención.

35 La composición polimérica de acuerdo con la invención contiene, con respecto al peso total de la composición polimérica, los siguientes componentes:

- 40
- a. del 15 al 70 % en peso de PLLA,
 - b. del 0,1 al 15 % en peso de PDLA,
 - c. del 5 al 40 % en peso de poliéster,
 - d. del 5 al 40 % en peso de carga orgánica o inorgánica.

45 Una característica esencial de la composición polimérica de acuerdo con la invención es el uso de una proporción baja de PDLA del 0,1 al 15 % en peso en unión con del 5 al 40 % en peso de un poliéster y del 5 al 40 % en peso de una carga orgánica o inorgánica. De manera sorprendente se ha mostrado que, en la composición polimérica de acuerdo con la invención, el uso de bajas cantidades de PDLA junto con un poliéster y una carga orgánica o inorgánica es suficiente para obtener una composición polimérica, que presenta una alta estabilidad frente al termomoldeo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 75, método B, y/o es biodegradable y/o está constituida principalmente de carbono de base biológica y/o dispone de buenas propiedades mecánicas.

50 Sin querer estar ligado a una teoría científica determinada, parece que ya la adición de una baja cantidad de PDLA en combinación con un poliéster y una carga conduce a la cristalización amplia del poli(ácido láctico) con formación de un alto número de estereocomplejos con un alto puntos de fusión. Las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención pueden usarse también para tareas en las que imperan temperaturas por encima de 55 °C. El efecto de que ya una baja cantidad de PDLA en unión con un poliéster, así como una carga conduce a composiciones poliméricas con una alta estabilidad frente al termomoldeo es sorprendente, dado que por el estado de la técnica se han conocido sobre todo composiciones con un alto contenido en PDLA.

60 De acuerdo con la invención, la composición polimérica contiene, con respecto a la cantidad total de los componentes PDLA y PLLA contenidos en la composición polimérica, del 7 al 13 % en peso de PDLA. Ha resultado que con cantidades de este tipo de PDLA en relación con la cantidad total de PDLA y PLLA resultan composiciones poliméricas que pueden procesarse posteriormente de manera especialmente buena. En particular, con composiciones poliméricas de este tipo pueden conseguirse breves tiempos de ciclo durante el moldeo por inyección con conservación de buenos resultados para la estabilidad frente al termomoldeo.

Tal como se ha explicado anteriormente, la pureza de los componentes PLLA y PDLA se determina por el contenido en monómeros de ácido L-láctico (para PLLA) o monómeros de ácido D-láctico (para PDLA). De acuerdo con la invención, el componente PLLA contiene preferentemente al menos el 90 % de monómeros de ácido L-láctico. Se ajustan resultados óptimos cuando el componente PLLA contiene al menos el 94 %, en particular al menos el 98 % o el 99 %, de monómeros de ácido L-láctico. De acuerdo con la invención, el componente PDLA contiene preferentemente al menos el 90 % de monómeros de ácido D-láctico. Se ajustan resultados óptimos cuando el componente PDLA contiene al menos el 94 %, en particular al menos el 98 % o el 99 %, de monómeros de ácido D-láctico.

De acuerdo con otra forma de realización de la invención, la composición polimérica contiene, con respecto al peso total de la composición polimérica, del 25 al 65 % en peso, preferentemente del 35 al 60 % en peso, aún preferentemente del 45 al 60 % en peso de PLLA. Los ensayos han mostrado que cuando se usa menos del 15 % en peso de PLLA, con respecto al peso total de la composición polimérica, se obtiene un material con una estabilidad frente al termomoldeo insuficiente, con el uso de más del 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición polimérica, es el material resultante demasiado frágil para la mayoría de aplicaciones prácticas.

De acuerdo con la invención, la composición polimérica contiene, con respecto al peso total de la composición polimérica, del 5 al 35 % en peso, preferentemente del 15 al 25 % en peso de una carga orgánica o inorgánica.

Las cargas inorgánicas u orgánicas preferentes de acuerdo con la invención se han seleccionado del grupo que está constituido por creta, cal, talco, carbonato de calcio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, silicatos, caolín, dolomita, nitruro de boro, óxido de terbio, almidón, almidón modificado, almidón termoplástico, celulosa, ciclodextrinas, sacarina, timina, uracilo, ácido orótico, ácido cianúrico, poli(alcohol vinílico), polihidroxialcanoatos, polihidroxi-butirato, poli(succinato de butileno), poli(tereftalato de butileno), Ecoflex y mezclas de los mismos.

En otra configuración ventajosa de la invención, la composición polimérica contiene, con respecto al peso total de la composición polimérica, del 5 al 35 % en peso, preferentemente del 10 al 30 % en peso, aún preferentemente del 15 al 25 % en peso del poliéster.

De acuerdo con la invención, el poliéster es un copoliéster estadístico a base de al menos ácido adípico o ácido sebácico. De acuerdo con una configuración aún preferente de la invención, el poliéster es un copoliéster alifático aromático estadístico a base de 1,4-butanodiol, ácido adípico y/o ácido sebácico y ácido tereftálico o bien derivado de ácido tereftálico, en particular tereftalato de dimetilo DMT. Éste puede presentar en particular una temperatura de transición vítrea de -25 a -40 °C, en particular de -30 a -35 °C y/o un intervalo de fusión de 100 a 120 °C, en particular de 105 a 115 °C.

Según otra forma de realización de la invención, la composición polimérica contiene de acuerdo con la norma ASTM 6866 al menos el 40 %, preferentemente el 50 %, aún preferentemente el 60 % de carbono de base biológica.

De acuerdo con la invención, la composición polimérica es de acuerdo con la norma EN 13432 biodegradable, preferentemente biodegradable completamente.

Las propiedades térmicas especiales de la composición polimérica de acuerdo con la invención pueden detectarse muy bien por medio de calorimetría diferencial dinámica (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Si una muestra de polímero se somete a un programa de calentamiento/enfriamiento definido, entonces se registran transiciones de fases, que están unidas con una conversión de energía (transición vítrea, cristalización, fusión, etc.), en forma de picos exotérmicos (por ejemplo, cristalización) o endotérmicos (por ejemplo, fusión) en diagramas DSC. Condición previa para la aparición de un pico en la medición de DSC es en consecuencia que la transición de fases se realiza durante la medición, o sea durante el recorrido del programa de temperatura. Así genera una muestra amorfa, que cristaliza durante el calentamiento, un pico exotérmico en la fase de calentamiento. Dependiendo del número y tipo de las transiciones de fases, que se realizan durante el recorrido del programa de temperatura, resultan de manera correspondiente muchos picos exotérmicos y endotérmicos, pudiendo distinguirse la temperatura de transición vítrea no como pico, sino como etapa. Habitualmente se usa para la medición un programa de temperatura, que está constituido por un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento. En este programa de temperatura se equilibra la muestra en primer lugar hasta una temperatura de inicio ajustada previamente durante de 2 a 5 min. Tras esta primera fase de equilibrio se calienta la muestra con una velocidad de calentamiento constante hasta una primera temperatura objetivo ajustada previamente. Habitualmente se usa una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. A la primera temperatura objetivo se equilibra la muestra otra vez durante de 2 a 5 min y a continuación se enfría con una velocidad de enfriamiento constante hasta una segunda temperatura objetivo ajustada previamente. Habitualmente se usa una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min. A la segunda temperatura objetivo se equilibra la muestra otra vez durante de 2 a 5 min y a continuación se calienta con una velocidad de calentamiento constante hasta una tercera temperatura objetivo ajustada previamente, a la que se mantiene constante la muestra durante de 2 a 5 min, antes de que se finalice la medición. Habitualmente se usa la misma velocidad de calentamiento que en la primera fase de calentamiento, por ejemplo 10 °C/min. La primera y la tercera temperatura objetivo pueden ser iguales o

distintas, también pueden ser iguales o distintas la temperatura de inicio y la segunda temperatura objetivo.

De acuerdo con otra configuración de la invención se produce en un diagrama DSC de la composición polimérica, que se midió en un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento que comienza a una temperatura de inicio de 15 °C con las temperaturas objetivo 220 °C-15 °C-260 °C con velocidades de calentamiento y de enfriamiento de en cada caso 10 °C/min y tiempos de equilibrio a las temperaturas objetivo de en cada caso 5 min, en la fase de enfriamiento, en particular en la fase de enfriamiento hasta la segunda temperatura objetivo, un pico exotérmico en un intervalo de temperatura de 80 °C a 120 °C, preferentemente de 90 °C a 110 °C.

En otra forma de realización de la invención se produce en un diagrama DSC de la composición polimérica, que se midió en un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento que comienza a una temperatura de inicio de 15 °C con las temperaturas objetivo 220 °C-15 °C-260 °C con velocidades de calentamiento y de enfriamiento de en cada caso 10 °C/min y tiempos de equilibrio a las temperaturas objetivo de en cada caso 5 min, en la segunda fase de calentamiento, un pico endotérmico a temperaturas por encima de 200 °C, preferentemente por encima de 210 °C, aún preferentemente por encima de 215 °C. El pico endotérmico por encima de 200 °C puede producirse adicionalmente también ya en la primera fase de calentamiento.

En otra forma de realización preferente de la invención se produce en la primera, la segunda o en las dos fases de calentamiento otro pico endotérmico a temperaturas de 140 °C a 190 °C.

La composición polimérica de acuerdo con la invención puede contener además de las partes constituyentes principales PLLA, PDLA, poliéster y carga orgánica o inorgánica aún otras partes constituyentes, en particular otros polímeros y/o aditivos habituales, tal como por ejemplo coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, estabilizadores y/o agentes retardadores de llama.

En particular, la composición polimérica de acuerdo con la invención puede contener policaprolactona. Mediante adición de policaprolactona pueden influirse de manera ventajosa las propiedades mecánicas de la composición polimérica.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, la composición polimérica presenta un contenido en agua inferior al 0,1 % en peso, en particular inferior al 0,05 % en peso o 0,04 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica. Los ensayos prácticos han mostrado que mediante contenidos en agua inferiores al 0,1 % en peso puede evitarse la degradación indeseada de la composición polimérica de acuerdo con la invención con el procesamiento posterior.

La invención facilita además procedimientos, con los que es posible obtener las composiciones poliméricas descritas anteriormente.

Básicamente contienen los procedimientos de acuerdo con la invención las siguientes etapas, pudiéndose realizar las etapas individuales al mismo tiempo o sucesivamente y en orden y frecuencia discrecional:

a. preparar una mezcla que contiene, con respecto al peso total de la mezcla, al menos los siguientes componentes:

- i. del 15 al 70 % en peso de PLLA,
- ii. del 0,1 al 15 % en peso de PDLA,
- iii. del 5 al 40 % en peso de poliéster,
- iv. del 5 al 40 % en peso de carga orgánica o inorgánica,

b. homogeneizar la mezcla con alimentación de energía térmica y/o mecánica.

Preferentemente se realizan las etapas de procedimiento en el orden indicado anteriormente.

El procedimiento de acuerdo con la invención prevé que se homogeneice la mezcla. La homogeneización puede realizarse mediante medidas discrecionales, familiares para el experto activo en el campo de la técnica de plástico. Preferentemente se realiza la homogeneización de la mezcla mediante dispersión, agitación, amasado y/o extrusión. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención actúan en la homogeneización fuerzas de cizallamiento sobre la mezcla. Los procedimientos de preparación adecuados para mezclas de PDLA/PLLA, que pueden aplicarse de manera análoga también a la preparación del material polimérico de acuerdo con la invención, se han descrito por ejemplo en el documento EP 2 116 575 A1.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se calienta la mezcla durante la homogeneización (por ejemplo en una prensa extrusora o en una amasadora de fusión), preferentemente hasta una temperatura de 60 °C a 250 °C, en particular de 90 °C a 200 °C.

Como poliéster especialmente adecuado para el procedimiento de acuerdo con la invención ha resultado un

copoliéster estadístico a base de al menos ácido adípico y/o de ácido sebácico.

Lo dicho anteriormente con respecto a los componentes de la composición polimérica se aplica preferentemente de la misma manera también para los componentes del procedimiento de acuerdo con la invención.

5 De acuerdo con una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se ajusta el contenido en agua de la composición polimérica en menos del 0,1 % en peso, en particular menos del 0,05 % en peso o el 0,04 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica. Los contenidos en agua indicados en este caso se refieren al material obtenido tras la homogeneización, en particular el material que
10 sale de la prensa extrusora. Para la determinación del contenido en agua se recoge una muestra del material en forma fundida, homogeneizado directamente tras la homogeneización (es decir normalmente de manera inmediata tras la salida de la prensa extrusora) en un recipiente que puede cerrarse y se cierra éste de manera hermética al aire. A este respecto ha de prestarse atención a que el recipiente se haya llenado a ser posible de manera completa con material homogeneizado, para que se mantenga lo más bajo posible la inclusión de aire en el recipiente. Tras el
15 enfriamiento del recipiente cerrado se abre éste, se toma una muestra y se determina el contenido en agua por medio de titulación de KarlFischer.

Preferentemente se realiza el ajuste del contenido en agua mediante secado durante la homogeneización. El proceso de secado puede realizarse por ejemplo mediante desgasificación de la mezcla o bien de la masa fundida, de manera conveniente mediante extracción del vapor de agua durante la homogeneización o bien extrusión.

Además, la invención facilita procedimientos con los que es posible obtener piezas moldeadas, láminas o fibras a partir de las composiciones poliméricas anteriormente descritas.

25 Básicamente, el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de piezas moldeadas contiene las siguientes etapas:

- a. introducir una composición polimérica anteriormente descrita en un molde;
- b. moldear la pieza moldeada; y
- 30 c. separar la pieza moldeada del molde.

Estas etapas forman juntas un ciclo, que habitualmente se realiza en un tiempo determinado, el tiempo de ciclo, y puede repetirse de manera discrecional con frecuencia. A este respecto, se ha comprobado que es ventajoso cuando el molde, en el que se introduce la composición polimérica en la etapa a. del procedimiento para la
35 fabricación de piezas moldeadas, de láminas o de fibras, se calienta hasta de 30 a 130 °C, preferentemente de 30 a 100 °C, más preferentemente hasta de 45 a 85 °C y se mantiene durante el procedimiento esencialmente a esta temperatura. Los productos, que se han producido con una de las composiciones poliméricas anteriormente descritas y el procedimiento mencionado anteriormente, cristalizan rápidamente y en un porcentaje alto de modo que presentan una estabilidad frente al termomoldeo elevada y pueden usarse también a temperaturas por encima de la
40 temperatura de transición vítrea de PLA. El uso de un molde calentado de manera correspondiente favorece a este respecto la velocidad de cristalización, de modo que las piezas moldeadas puedan separarse del molde tras un tiempo más corto, sin que se deformen.

Por motivos económicos y técnicos de procedimiento ha resultado ventajoso cuando el procedimiento para la
45 fabricación de piezas moldeadas se realiza en el intervalo de un tiempo de ciclo de como máximo 60 segundos, preferentemente como máximo 45 segundos, más preferentemente como máximo 30 segundos. Esto eleva la capacidad de producción y rentabilidad del procedimiento.

Las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención son adecuadas para los más diversos fines. En particular son adecuadas las composiciones para la fabricación de piezas moldeadas, de láminas o de fibras. Debido a la cristalización rápida son adecuadas las composiciones especialmente para la fabricación de piezas moldeadas. De acuerdo con esto se refiere la invención además también a piezas moldeadas, láminas y fibras producidas a partir de las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención.

Lo dicho anteriormente con respecto a la estabilidad frente al termomoldeo, con respecto a la biodegradabilidad y con respecto al contenido en carbono de base biológica de la composición polimérica se aplica igualmente también para las piezas moldeadas de acuerdo con la invención. Así prevé una forma de realización ventajosa de la invención que las piezas moldeadas, láminas o fibras sean estables frente al termomoldeo de acuerdo con la norma
55 DIN EN ISO 75, método B, hasta 55 °C, preferentemente hasta 65 °C, más preferentemente hasta 70 °C, aún preferentemente hasta 75 °C, aún preferentemente hasta 80 °C, más preferentemente hasta 85 °C, aún preferentemente hasta 90 °C, aún más preferentemente hasta 95 °C y/o sean de acuerdo con la norma EN 13432 biodegradables, preferentemente biodegradable completamente y/o contengan de acuerdo con la norma ASTM 6866 al menos el 50 % de carbono de base biológica.

65 Debido a su alta estabilidad frente al termomoldeo son adecuadas las piezas moldeadas a partir de la composición polimérica de acuerdo con la invención de manera excelente como recipiente o cápsulas para café en los

correspondientes sistemas de preparación de café. Una forma de realización especialmente preferente de este tipo de las piezas moldeadas de acuerdo con la invención se describe en más detalle a continuación con referencia a los siguientes dibujos.

- 5 La figura 1 muestra una representación esquemática de una forma de realización especialmente preferente de las piezas moldeadas de acuerdo con la invención en vista superior.
- La figura 2 muestra una representación esquemática de una forma de realización especialmente preferente de las piezas moldeadas de acuerdo con la invención en sección transversal.
- 10 La figura 3 muestra un diagrama DSC de la fórmula A del ejemplo 1 (ejemplo comparativo).
- La figura 4 muestra un diagrama DSC de la fórmula B del ejemplo 2.

15 La figura 1 muestra una vista superior sobre una forma de realización 1 especialmente preferente de las piezas moldeadas de acuerdo con la invención, que comprende un cuerpo 2 frustocónico con un borde 3, una pared lateral 4, una pared de entrada 5, pudiendo comprender la pared de entrada 5 una parte 6 plana o convexa, y una pared de alimentación 7 colocada más baja, que sella el borde 3, presentando la porción 6 plana o convexa una estructura 8 retraída o a modo de relieve, facilitando esta estructura 8 retraída o a modo de relieve la perforación de esta estructura con cuchillas, que pertenecen al aparato de inyección, y se encuentra en una trayectoria 9 esencialmente circular, cuyo diámetro se ha definido mediante el diámetro de las cuchillas dispuestas igualmente en forma circular.

20 La figura 2 muestra una sección transversal de una forma de realización 1 especialmente preferente de las piezas moldeadas de acuerdo con la invención, que comprende un cuerpo 2 frustocónico con un borde 3, una pared lateral 4, una pared de entrada 5, pudiendo comprender la pared de entrada 5 una parte 6 plana o convexa, y una pared de alimentación 7 colocada más baja, que sella el borde 3, presentando la porción 6 plana o convexa una estructura 8 retraída o a modo de relieve, facilitando esta estructura 8 retraída o a modo de relieve la perforación de esta estructura con cuchillas, que pertenecen al aparato de inyección, y se encuentra en una trayectoria esencialmente circular, cuyo diámetro se ha definido mediante el diámetro de las cuchillas dispuestas igualmente en forma circular.

25 De acuerdo con una forma de realización aún preferente de las piezas moldeadas de acuerdo con la invención, la pared de alimentación 7 colocada más baja sella el borde 3 de la cápsula esencialmente de manera hermética a los gases. Es ventajoso en esta forma de realización el hecho de que se alarga la conservación de sustancias oxidables, que se encuentran en la cápsula mediante un envase hermético a gases.

30 En una forma de realización aún más preferente de las piezas moldeadas de acuerdo con la invención, la pared de alimentación 7 colocada más baja es de acuerdo con la norma EN 13432 biodegradable, preferentemente biodegradable completamente, de modo que esta forma de configuración de las piezas moldeadas de acuerdo con la invención sea en su totalidad biodegradable.

35 Las láminas de acuerdo con la invención pueden ser láminas sopladas, planas o coladas. Los espesores de lámina preferentes para láminas sopladas de acuerdo con la invención ascienden a de 0,012 a 0,1 mm, para láminas planas de acuerdo con la invención de 0,15 a 0,5 mm y para láminas coladas de acuerdo con la invención de 0,01 a 0,5 mm.

40 El principio de la invención se explicará en más detalle a continuación en ejemplos.

45 Para los ejemplos de comparación y realización se usaron los siguientes materiales: poli(ácido láctico), PLA (INGEO 2003D, NATUREWORKS); poli(adipato-co-tereftalato de butileno), PBAT (ECOFLEX F Blend C 1201, BASF); carbonato de calcio (HYDROCARB, OMYA); PLLA (SYNTERRA PLLA 1510, SYNBRA); PDLA (SYNTERRA PDLA 1010, SYNBRA).

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo):

50 Con una prensa extrusora de doble árbol (rotor de igual marcha) del tipo *Werner & Pfleiderer (COPERION) ZSK 40*, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 42, se preparó la mezcla de la siguiente fórmula (proporciones dosificadas en porcentaje en masa):
Fórmula A:

- 60 59,4 % en peso de PLA
22,9 % en peso de PBAT
17,7 % en peso de CaCO₃

A este respecto se observaron los siguientes parámetros de preparación de mezcla:

65

ES 2 842 673 T3

Tabla 1: Perfil de temperatura ZSK 40

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Boquilla
25 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C	168 °C

Temperatura de fusión en la salida de la boquilla: 165 °C
 Revoluciones: 180 min⁻¹
 Caudal: 40 kg/h
 Desgasificación: no

5 Un diagrama DSC de la fórmula A se ha representado en la figura 3. En el diagrama DSC en la figura 3 son notables la ausencia de picos en la fase de enfriamiento hasta la segunda temperatura objetivo y la ausencia de picos por encima de 200 °C.

10 El granulado se procesó en una instalación de moldeo por inyección del tipo ARBURG ALLROUNDER 270 M para dar probetas.

A este respecto se ajustaron los siguientes parámetros de procesamiento:

Tabla 2: Parámetros de procesamiento de moldeo por inyección

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
25 °C	180 °C	180 °C	180 °C

Temperatura del molde: 55 °C
 Tiempo de ciclo: 25 s

15 Las probetas obtenidas se caracterizaban por una baja estabilidad frente al termomoldeo a temperaturas por encima de 55 °C.

20 Las propiedades mecánicas de las probetas se determinaron tras un tiempo de almacenamiento de 24 horas a temperatura ambiente y atmósfera ambiente tal como sigue:

Tabla 3: Propiedades mecánicas de las probetas tras 24 h

Módulo E [GPa] ENISO 527	Resistencia a la tracción [MPa] EN ISO 527	Alargamiento con resistencia a la tracción [%] EN ISO 527	Tensión de rotura [MPa] EN ISO 527	Resistencia al choque a 23 °C [KJ/m ²] EN ISO 179/1	Resistencia a la flexión [MPa] EN ISO 178	Módulo de flexión [GPa] EN ISO 178
2,4	28	2	34	140	60	2,5

Ejemplo 2:

25 Con una prensa extrusora de doble árbol (rotor de igual marcha) del tipo *Werner & Pfleiderer (COPERION) ZSK 40*, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 42, se preparó la mezcla de la siguiente fórmula (proporciones dosificadas en porcentaje en masa):

Fórmula B:

53,5 % en peso de	PLLA
5,9 % en peso de	PDLA
22,9 % en peso de	PBAT
17,7 % en peso de	CaCO ₃

30 A este respecto se observaron los siguientes parámetros de preparación de mezcla:

Tabla 4: Perfil de temperatura ZSK 40

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Boquilla
25 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C	169 °C	167 °C

Temperatura de fusión en la salida de la boquilla:	165 °C
Revoluciones:	185 min ⁻¹
Caudal	41 kg/h
Desgasificación	no

5 Un diagrama DSC de la fórmula B se ha representado en la figura 4. En el diagrama DSC de la fórmula B en la figura 4 son notables el pico exotérmico en la fase de enfriamiento hasta la segunda temperatura objetivo (en aprox. 40 min) en un intervalo de temperatura de 90 a 110 °C así como el pico endotérmico en la segunda fase de calentamiento (en aprox. 74 min) en un intervalo de temperatura de 220 a 240 °C.

10 El granulado se procesó en una instalación de moldeo por inyección del tipo ARBURG ALLROUNDER 270 M para dar probetas.

A este respecto se ajustaron los siguientes parámetros de procesamiento:

Tabla 5: Parámetros de procesamiento de moldeo por inyección

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
25 °C	180 °C	180 °C	180 °C

Temperatura del molde: 55 °C

Tiempo de ciclo: 20 s

15 Las probetas obtenidas se caracterizaban por una elevada estabilidad frente al termomoldeo a temperaturas por encima de 55 °C y hasta 95 °C.

20 Las propiedades mecánicas de las probetas se determinaron tras un tiempo de almacenamiento de 24 horas a temperatura ambiente y atmósfera ambiente tal como sigue:

Tabla 6: Propiedades mecánicas de las probetas tras 24 h

Módulo E [GPa] EN ISO 527	Resistencia a la tracción [MPa] EN ISO 527	Alargamiento con resistencia a la tracción [%] EN ISO 527	Tensión de rotura [MPa] EN ISO 527	Resistencia al choque a 23 °C [KJ/m ²] EN ISO 179/1	Resistencia a la flexión [MPa] EN ISO 178	Módulo de flexión [GPa] EN ISO 178
2,4	31	2	30	80	53	2,5

25 En comparación con los resultados de las dos composiciones, recopilados en las tablas 3 y 6 así como en los diagramas DSC en la figura 3 y 4, son notables las propiedades térmicas llamativamente mejores de la fórmula B, que se manifiestan sobre todo en el diagrama DSC en un pico de cristalización exotérmico en la fase de enfriamiento en el intervalo de temperatura de 90 °C a 110 °C y en un punto de fusión más alto en un intervalo de temperatura de 220 °C a 240 °C. Estos dos picos no están presentes en el diagrama DSC de la fórmula A e indican una cristalización más lenta y la falta de formación de estereocomplejos de PLLA y PDLA. En concordancia con las mediciones de DSC presenta la fórmula A una resistencia al choque notablemente más alta, que se condiciona probablemente por un grado de cristalización más bajo en la probeta de la fórmula A. A pesar del grado de cristalización más alto en la probeta de la fórmula B y las propiedades térmicas mejoradas que resultan de esto, las piezas moldeadas de la fórmula B disponen sin embargo de propiedades mecánicas muy buenas y ligeramente mejoradas parcialmente incluso con respecto a la fórmula B, tal como puede observarse por ejemplo en la resistencia a la tracción elevada.

40 La invención se ha descrito a modo de ejemplo anteriormente por medio de ejemplos de realización. A este respecto se entiende que la invención no está limitada a los ejemplos descritos. Más bien resultan para el experto en el contexto de la invención múltiples posibilidades de variación y modificación y el alcance de protección de la invención se determina en particular mediante las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica que contiene, con respecto al peso total de la composición polimérica, los siguientes componentes:
- 5
- a. del 15 al 70 % en peso de PLLA,
 - b. del 0,1 al 15 % en peso de PDLA,
 - c. del 5 al 40 % en peso de poliéster,
 - d. del 5 al 40 % en peso de carga orgánica o inorgánica,
- 10 **caracterizada por que** la composición polimérica contiene del 7 al 13 % en peso de PDLA, con respecto a la cantidad total de los componentes PDLA y PLLA contenidos en la composición polimérica, y **por que** el componente c. es un copoliéster estadístico a base de al menos ácido adípico y/o de ácido sebácico.
- 15 2. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la composición polimérica contiene del 25 al 65 % en peso, del 35 al 60 % en peso o del 45 al 60 % en peso del componente a., en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica.
- 20 3. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** la composición polimérica contiene del 5 al 35 % en peso, del 10 al 30 % en peso o del 15 al 25 % en peso del componente c., en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica.
- 25 4. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición polimérica contiene del 5 al 35 % en peso o del 15 al 25 % en peso del componente d., en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica.
- 30 5. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el componente c. es un copoliéster alifático-aromático estadístico a base de 1,4-butanodiol, ácido adípico y/o ácido sebácico y ácido tereftálico o bien un derivado de ácido tereftálico, en particular tereftalato de dimetilo DMT.
- 35 6. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el componente d. se selecciona del grupo que está constituido por creta, cal, talco, carbonato de calcio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, silicatos, caolín, dolomita, nitruro de boro, óxido de terbio, almidón, almidón modificado, almidón termoplástico, celulosa, ciclodextrinas, sacarina, timina, uracilo, ácido orótico, ácido cianúrico, poli(alcohol vinílico), polihidroxialcanoatos, polihidroxibutirato, poli(succinato de butileno), poli(tereftalato de butileno), Ecoflex y mezclas de los mismos.
- 40 7. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición polimérica contiene, de acuerdo con la norma ASTM 6866, al menos el 40 %, el 50 % o el 60 % de carbono de base biológica.
- 45 8. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición polimérica es de acuerdo con la norma EN 13432 biodegradable, en particular, completamente biodegradable.
- 50 9. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que**, en un diagrama DSC de la composición polimérica, que se midió en un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento que comienza a 15 °C con las temperaturas objetivo de 220 °C-15 °C-260 °C con velocidades de calentamiento y de enfriamiento de en cada caso de 10 °C/min y tiempos de equilibrio a las temperaturas objetivo de en cada caso 5 min, se produce en la fase de enfriamiento un pico exotérmico en un intervalo de temperatura de 80 °C a 120 °C, en particular de 90 °C a 110 °C.
- 55 10. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que**, en un diagrama DSC de la composición polimérica, que se midió en un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento que comienza a 15 °C con las temperaturas objetivo 220 °C-15 °C-260 °C con velocidades de calentamiento y de enfriamiento de en cada caso 10 °C/min y tiempos de equilibrio a las temperaturas objetivo de en cada caso 5 min, se produce en la segunda fase de calentamiento un pico endotérmico a temperaturas por encima de 200 °C, en particular por encima de 210 °C o 215 °C.
- 60 11. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada por que** en las fases de calentamiento se produce otro pico endotérmico a temperaturas de 140 °C a 190 °C.
- 65 12. Procedimiento para la preparación de una composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por:**
- a. preparar una mezcla que contiene, con respecto al peso total de la mezcla, al menos los siguientes

componentes:

- 5 i. del 15 al 70 % en peso de PLLA,
 ii. del 0,1 al 15 % en peso de PDLA,
 iii. del 5 al 40 % en peso de poliéster,
 iv. del 5 al 40 % en peso de carga orgánica o inorgánica,
- b. homogeneizar la mezcla con alimentación de energía térmica y/o mecánica,
- 10 **caracterizado por que** la composición polimérica contiene del 7 al 13 % en peso de PDLA, con respecto a la cantidad total de los componentes PDLA y PLLA contenidos en la composición polimérica, y **por que** el componente c. es un copoliéster estadístico a base de al menos ácido adípico y/o de ácido sebácico.
- 15 13. Composición polimérica, que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12.
14. Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas, **caracterizado por**:
- 20 a. introducir una composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 o 13 en un molde;
 b. moldear la pieza moldeada; y
 c. separar la pieza moldeada del molde.
- 25 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** el molde, en el que se introduce la composición polimérica en la etapa a., se calienta hasta de 30 a 130 °C, de 30 a 100 °C, o hasta de 45 a 85 °C, y se mantiene durante el procedimiento esencialmente a esta temperatura.
- 30 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 o 15, **caracterizado por que** se realiza un ciclo, que contiene las etapas a. a c. del procedimiento, en el intervalo de un tiempo de ciclo de como máximo 60 segundos, en particular de como máximo 45 o 30 segundos.
- 35 17. Uso de una composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 o 13 para la fabricación de piezas moldeadas, de láminas o de fibras.
18. Piezas moldeadas, láminas o fibras, que contienen una composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 o 13.
- 40 19. Pieza moldeada de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizada por que** la pieza moldeada es estable frente al termomoldeo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 75, método B, hasta 55 °C, en particular hasta 80 °C u 85 °C o 90 °C o 95 °C y/o de acuerdo con la norma EN 13432 es completamente biodegradable y/o de acuerdo con la norma ASTM 6866 contiene al menos el 50 % de carbono de base biológica.
- 45 20. Pieza moldeada de acuerdo con las reivindicaciones 18 o 19, **caracterizada por que** la pieza moldeada (1) comprende un cuerpo frustocónico (2) con un borde (3), una pared lateral (4) de una pared de entrada (5), comprendiendo la pared de entrada (5) una parte plana o convexa (6), una pared de alimentación (7), colocada más baja, que sella el borde (3), presentando la porción plana o convexa (6) una estructura (8), retraída o a modo de relieve, facilitando esta estructura (8), retraída o a modo de relieve, la perforación de esta estructura con cuchillas, que pertenecen al aparato de inyección, y que se encuentra en una trayectoria esencialmente circular (9), cuyo diámetro se ha definido mediante el diámetro de las cuchillas dispuestas igualmente en forma circular.
- 50 21. Pieza moldeada de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizada por que** la pared de alimentación (7), colocada más baja, sella el borde (3), esencialmente de manera hermética a los gases.
- 55 22. Pieza moldeada de acuerdo con las reivindicaciones 20 o 21, **caracterizada por que** la pared de alimentación (7), colocada más baja, es de acuerdo con la norma EN 13432 biodegradable, en particular completamente biodegradable.

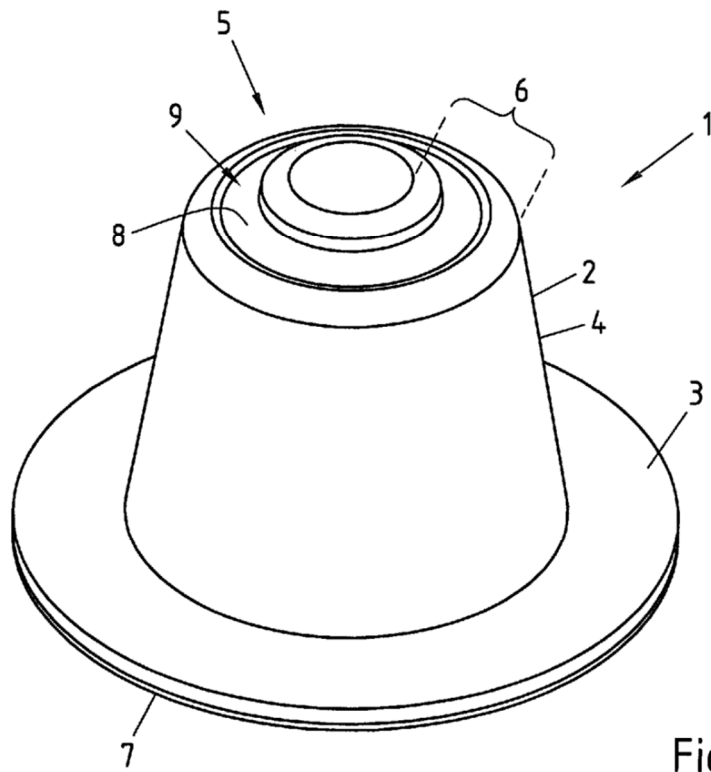


Fig.1

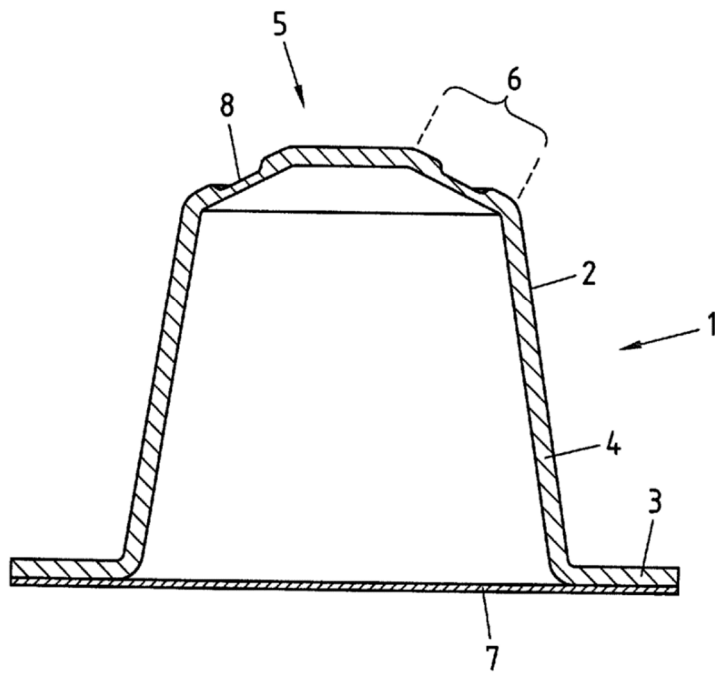


Fig.2

Figura 4

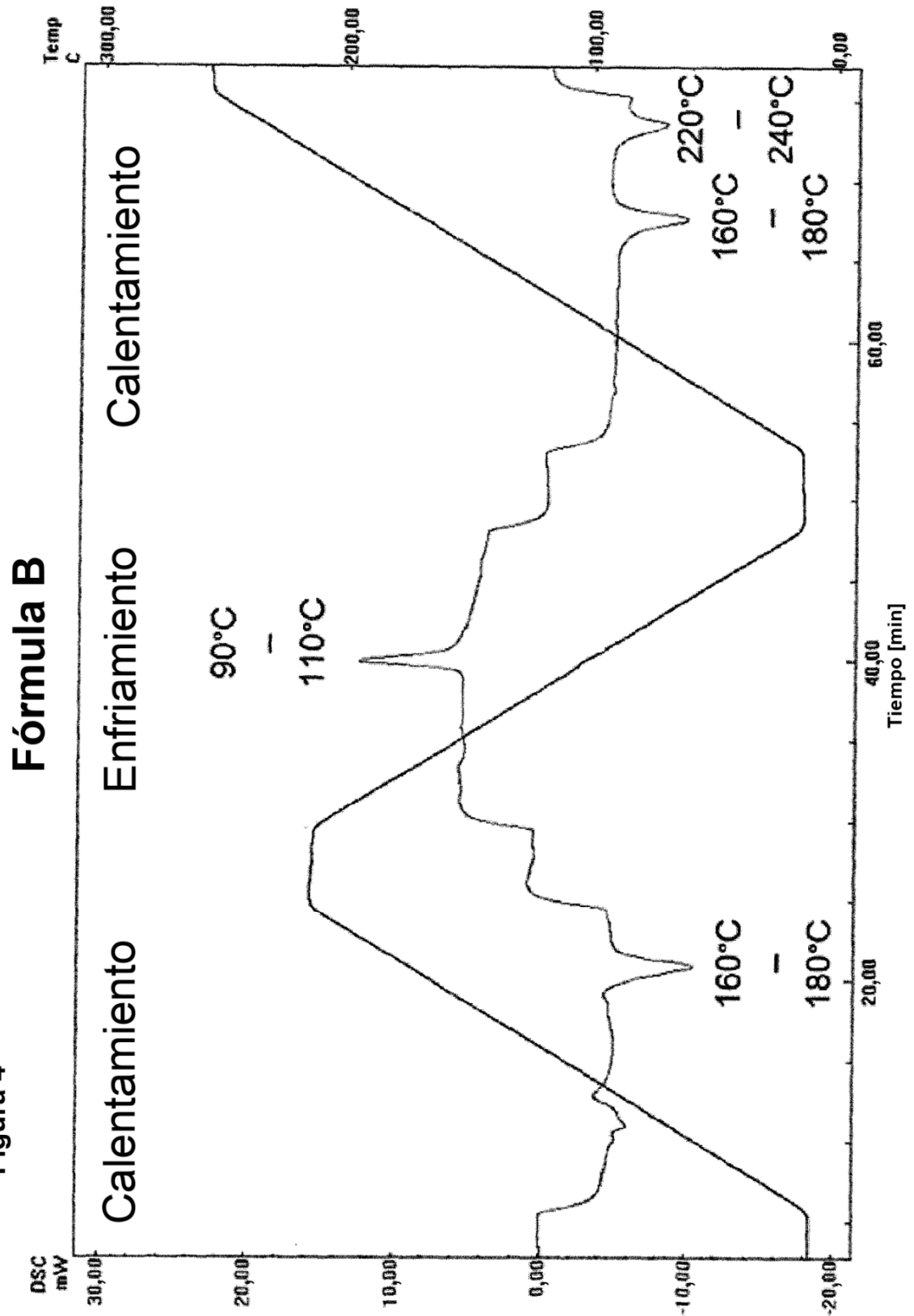


Figura 3

