

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 017 864**

51 Int. Cl.:

C08L 29/04 (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2014** **PCT/GB2014/050846**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014** **WO14155059**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2014** **E 14715063 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2025** **EP 2978807**

54 Título: **Polímero soluble en agua y lubricante interno polimérico**

30 Prioridad:

25.03.2013 GB 201305380

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2025

73 Titular/es:

**PETER MORRIS RESEARCH AND
DEVELOPMENT LIMITED (100.00%)
1 Long Street
Tetbury, Gloucestershire GL8 8AA, GB**

72 Inventor/es:

MORRIS, PETER

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 017 864 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

Polímero soluble en agua y lubricante interno polimérico

La presente invención se refiere a un lubricante interno polimérico, en particular, pero no exclusivamente a polímeros de alcohol polivinílico, y a métodos para su producción.

5 Actualmente existe una demanda creciente de polímeros biodegradables solubles en agua para sustituir la cantidad sustancial de polímeros no biodegradables que hay en el mercado. Los polímeros no biodegradables suponen una importante demanda de recursos debido a la necesidad de eliminarlos en vertederos o mediante incineración.

10 El alcohol polivinílico (PVA) es reconocido como uno de los muy pocos polímeros vinílicos solubles en agua que también es susceptible de biodegradación final en presencia de microorganismos convenientemente aclimatados. En consecuencia, cada vez se presta más atención a la preparación de materiales a base de PVA compatibles con el medio ambiente para una amplia gama de aplicaciones. El PVA tiene excelentes propiedades de formación de películas y envases de paredes finas, demostrando un alto grado de impermeabilidad a una serie de gases, lo que lo hace muy adecuado para su utilización en productos de envasado para su liberación en un medio acuoso. También tiene una gran fuerza adhesiva, y no es tóxico. Sin embargo, estas propiedades dependen de la humedad debido a que el polímero absorbe agua, lo que reduce su resistencia a la tracción, pero aumenta su alargamiento y resistencia al desgarro. También es difícil extrudir con éxito PVA o composiciones que contengan PVA, lo que limita aún más su uso potencial. En particular, actualmente no existen formulaciones que puedan moldearse fácilmente hasta alcanzar el espesor mínimo necesario (menos de 200 micras) para garantizar la liberación del producto a bajas temperaturas acuosas, normalmente a 5°C o menos, en menos de 2 minutos. Una película de este tipo es deseable para aplicaciones como el envasado de productos de lavandería que requieren la liberación del detergente a bajas temperaturas y en un ciclo de lavado corto.

20 Una de las propiedades del polímero que es deseable mejorar es el índice de flujo de fusión. Se refiere a la facilidad de flujo de la masa fundida del polímero, definida como la masa del polímero, en gramos, que fluye en diez minutos a través de un capilar de un diámetro y longitud específicos mediante una presión aplicada a través de pesos gravimétricos alternativos prescritos para temperaturas alternativas prescritas. Uno de estos métodos se describe en la norma ISO 1133. Se requiere un MFI más alto para obtener una moldura de paredes finas.

25 Es conocido en el arte utilizar lubricantes internos dentro del PVA para aumentar su índice de flujo de fusión. Por ejemplo, EP1112316 B1 (PVAXX Technologies Limited) incluye una amida de ácido graso en una cantidad de hasta el 5% en peso. El ácido graso proporciona lubricación entre las cadenas poliméricas, aumentando así el flujo de fusión del polímero. Sin embargo, son insolubles, se funden y recubren el polímero durante el procesado, lo que puede impedir la disolución del polímero. Además, la cantidad de lubricante que puede utilizarse es limitada debido a que el exceso de lubricante (generalmente por encima del 5% en peso del PVA) se separa de la mezcla, restringiendo así su capacidad para mejorar el MFI de un polímero.

30 El polímero se produce por polimerización a partir de acetato de vinilo y posterior hidrólisis del acetato de polivinilo (PVAc) que se forma. El PVA y los polímeros derivados del PVA son solubles en agua y su solubilidad viene determinada por el peso molecular del polímero y el grado de hidrólisis, es decir, el porcentaje de grupos acetato del polímero de partida (PVAc) que ha sido sustituido por grupos OH. Cuanto mayor sea el grado, menor será la solubilidad y la velocidad de disolución. Las diferencias son mucho más marcadas a bajas temperaturas de disolución que a altas, debido a la formación de zonas cristalinas dentro del polímero.

35 También es conocido en la técnica que el PVA requiere la eliminación de volátiles de la composición antes del procesamiento por fusión, ya que sin dicha eliminación el procesamiento es difícil debido a la formación de vapor y la consiguiente formación de espuma del polímero. El secado se consigue generalmente utilizando un equipo de secado estándar a una temperatura de 90°C durante un periodo de 4-9 horas, dependiendo de la marca, el modelo y la formulación.

40 A pesar de los intentos de moldear artículos a partir de PVA o composiciones derivadas de PVA, no se han conseguido las características de solubilidad deseadas debido a la falta de flujo de fusión necesaria para moldear un artículo de pared delgada que se disuelva en una solución acuosa en un plazo de tiempo deseado.

45 Un ejemplo de composición que comprende alcohol polivinílico y al menos un compuesto metálico se divulga en EP0488779A2.

50 Es un objetivo de la presente invención proporcionar composiciones poliméricas solubles en agua, en particular, pero no exclusivamente composiciones de alcohol polivinílico, que aborden o al menos alivien los problemas antes mencionados experimentados con las composiciones poliméricas de la técnica anterior.

Otros objetivos de la presente invención son proporcionar métodos para la producción y extrusión y/o moldeo de composiciones poliméricas solubles en agua.

55 Por consiguiente, un primer aspecto de la presente invención proporciona una composición polimérica soluble en agua procesable por fusión que comprende una mezcla de un polímero soluble en agua con al menos un 15% en peso del peso total de la composición de una sal higroscópica para actuar como lubricante para hacer que el polímero sea extrudible y/o

moldeable, comprendiendo además la composición un plastificante polimérico disolvente, en la que la composición tiene un contenido de agua inferior al 10% en peso del peso total de la composición; y se caracteriza porque la sal higroscópica se proporciona en una cantidad en peso superior a la del plastificante polimérico disolvente.

5 Preferiblemente, se proporciona al menos un 20% en peso del peso total de la composición de la sal higroscópica. Además, el polímero soluble en agua puede ser sólido a temperatura ambiente. Más preferiblemente, el polímero comprende un polímero de alcohol polivinílico. El PVA utilizado en la presente invención no está limitado a ningún grado particular de hidrólisis. En la presente invención puede utilizarse PVA parcial o totalmente hidrolizado. Del mismo modo, el PVA no está limitado a un peso molecular concreto. El PVA puede tener un peso molecular relativamente bajo de alrededor de 20.000 hasta y más allá de un peso molecular de 150.000.

10 El PVA tiene preferiblemente un contenido máximo de agua del 5% en peso. Sorprendentemente, se ha descubierto que la sal higroscópica no sólo extrae el agua del PVA, sino que también actúa como lubricante interno del PVA aumentando su índice de flujo de fusión.

15 Preferiblemente, la sal higroscópica es una sal anhidra o hidratada seleccionada entre una sal de metal alcalino o alcalinotérreo. Dependiendo de la utilización final de la composición, puede ser beneficioso utilizar una sal que esté aprobada para uso alimentario y/o farmacéutico y/o que tenga otras propiedades que puedan conferir beneficios adicionales en el producto final, como un ablandador de agua. Más preferiblemente, la sal se selecciona del grupo que consiste en cloruro sódico, citrato sódico y cloruro magnésico, siendo especialmente cloruro o citrato sódico.

Una realización preferente del primer aspecto de la invención comprende una mezcla de un polímero soluble en agua y una cantidad de cloruro de sodio eficaz para hacer la mezcla extrudible.

20 La sal tiene un contenido de agua inferior al 10% en peso, preferiblemente inferior al 1% en peso, más preferiblemente inferior al 0,5% en peso, especialmente inferior al 0,2%. Lo ideal es que la sal esté en forma anhidra. La sal puede estar micronizada, por ejemplo, las partículas que tienen un tamaño medio inferior a 100 micras, estando preferiblemente en el intervalo 0,03-75 μm , especialmente 60-70 μm . La sal también puede recubrirse para mejorar sus propiedades, por ejemplo, con aluminosilicato de sodio, dióxido de silicio y/o hexacianoferrato de sodio. Un ejemplo es la sal de cloruro sódico recubierta con aluminosilicato sódico 0,5% (E554), dióxido de silicio 0,75% (E551) y hexacianoferrato sódico (E535) como antiaglomerante, disponible en Custom Powders (www.custompowders.co.uk).

La sal puede incluirse en la composición en una cantidad de hasta el 75% en peso del peso total de la formulación. La sal se incluye en una cantidad de al menos el 15%, y preferiblemente al menos el 20%, en peso del peso total de la formulación, más preferiblemente al menos el 40% en peso, y especialmente al menos el 50% en peso.

30 La composición puede estar compuesta con aditivos opcionales para mejorar la procesabilidad de la composición, estabilizantes para aumentar la resistencia al calor y/o pigmentos para añadir color. Preferiblemente, los estabilizadores térmicos, como los estearatos metálicos, se incluyen en una cantidad de hasta el 0,5% en peso, preferiblemente hasta el 0,3% en peso. Sin embargo, es preferiblemente que la composición no contenga amidas ni ésteres de ácidos grasos.

35 En el primer aspecto de la presente invención, el agua entrante de otros constituyentes dentro de la superficie de la composición, tales como el propio polímero, tratan la sal para permitir que actúe como un lubricante interno. Un lubricante "interno" sirve para mejorar la lubricación entre las cadenas poliméricas. La utilización de una sal como lubricante elimina la necesidad de utilizar otros tipos de lubricantes internos de la técnica anterior, como amidas o ésteres de ácidos grasos.

Una composición de ejemplo sin plastificante disolvente puede ser la siguiente:

PVOH (80% hidrolizado)	69,7%
Sorbitol	10,0%
NaCl	20,0%
Estabilizadores térmicos	0,3%
Total	100%

40 Índice de flujo de fusión probado a 190°C utilizando un peso de 2,16 kg gramos en 10 minutos = 21,5

El cloruro de sodio es más fácilmente soluble en agua que el polímero, pero no es una resina termoplástica. Por lo tanto, cabría esperar que la estructura cristalina angular de la sal no se mezclara con el polímero y que, de hecho, impidiera el flujo de la masa fundida. Sorprendentemente, no se ha comprobado que este sea el caso.

Más preferiblemente, la proporción de sal y plastificante polimérico disolvente es 1,25-12:1, especialmente 1,25-7:1, idealmente 4-5:1.

El plastificante polimérico disolvente puede ser preferiblemente un disolvente orgánico higroscópico, más preferiblemente seleccionado entre glicerina (también conocida como glicerina o glicerol) y propilenglicol.

5 Según un aspecto no de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de polímero soluble en agua procesable por fusión que comprende una mezcla de un polímero soluble en agua con al menos 15% en peso de una sal higroscópica para actuar como lubricante para hacer que el polímero sea extrudible y/o moldeable.

Otro aspecto no de acuerdo con la presente invención proporciona un lubricante interno polimérico soluble que comprende una mezcla de una sal higroscópica y un plastificante polimérico solvente de la sal.

10 El lubricante descrito anteriormente puede mezclarse con un polímero soluble en agua para su procesamiento. A este respecto, un aspecto no conforme con la presente invención proporciona una composición de polímero soluble en agua procesable por fusión que comprende una mezcla de un polímero soluble en agua con un lubricante interno para hacer que el polímero sea extrudible y/o moldeable, comprendiendo el lubricante una sal higroscópica, preferiblemente una sal metálica anhidra o hidratada, mezclada con un plastificante polimérico solvente. Preferiblemente, el lubricante se ajusta al tercer aspecto de la invención.

Es preferible que la sal tenga un contenido mínimo de agua, preferiblemente que la sal tenga un contenido de agua inferior al 10% en peso, comprendiendo la sal al menos el 15% en peso del peso total de la formulación, más preferiblemente al menos el 40% en peso, especialmente al menos el 50% en peso.

20 El lubricante según la invención cuando se mezcla con el polímero soluble en agua tiene preferiblemente un índice de flujo de fusión de al menos 20g (10 mins/190°C/2,16kg, según ISO 1133), más preferiblemente al menos 40g, especialmente 60g.

Las composiciones de la presente invención pueden utilizarse en productos alimenticios y/o farmacéuticos. Por lo tanto, es de agradecer que, a ser posible, el lubricante y otros componentes de la composición hayan sido aprobados para uso alimentario y/o farmacéutico.

25 La composición según el primer aspecto de la presente invención puede proporcionarse en cualquier forma adecuada para su procesamiento posterior, pero preferiblemente se proporciona en forma de polvo, comprimido o gránulos para su utilización en la extrusión y/o moldeo de un producto extruido y/o moldeado, tal como un filamento extruido, que contiene el polímero soluble. La composición puede fabricarse por cualquier método convencional, como por ejemplo mediante la composición por fusión o el procesado en frío, que en este último caso puede incluir el calandrado, el calandrado adaptado y/o la compactación. El prensado en frío, y más preferiblemente el calandrado adaptado, puede ser la técnica elegida.

30 Un segundo aspecto de la invención proporciona un método de fabricación de una composición polimérica soluble en agua que comprende mezclar un polímero soluble en agua con al menos un 15% en peso del peso total de la composición de una sal higroscópica para actuar como lubricante para hacer que el polímero sea extrudible y/o moldeable, comprendiendo además la composición un plastificante polimérico disolvente, en el que el contenido de agua de la composición es inferior al 10% en peso, comprendiendo opcionalmente el método añadir un plastificante polimérico disolvente del peso total de la composición; y caracterizado porque la sal higroscópica se proporciona en una cantidad en peso superior a la del plastificante polimérico disolvente.

35 Un tercer aspecto de la invención proporciona un método de extrusión y/o moldeo de una composición polimérica soluble en agua que comprende ablandar una composición según el primer aspecto de la presente invención para formar un flujo de fusión. Preferiblemente, el calor y/o la presión ablandan la composición para crear un flujo de fusión.

40 El flujo de fusión tiene preferiblemente un índice de flujo de fusión de al menos 20g (10 mins/190°C/2,16kg, según ISO 1133), más preferiblemente al menos 40g, y especialmente 60g. Preferiblemente, la composición polimérica se moldea en una forma con un espesor inferior a 200 micras, preferiblemente inferior a 100 micras, lo que permite que la forma se disuelva en 80 segundos a 5°C en solución acuosa. La forma moldeada puede ser cualquier molde de paredes finas, como un recipiente, o una película. La extrusión también es posible, aunque la composición de la presente invención es especialmente beneficiosa para los moldes.

45 Las composiciones procesables por fusión de la presente invención pueden procesarse mediante cualquier método de termoprocesamiento conocido, incluyendo, pero no limitado a, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo rotacional y extrusión de película. Las composiciones son especialmente adecuadas para molduras de paredes finas.

50 Las composiciones procesables por fusión de la invención son adecuadas para la fabricación de cualquier artículo actualmente fabricado a partir de polímeros extrudibles y/o moldeables, incluyendo películas, envases y botellas. Las composiciones son adecuadas para la fabricación de filamentos y fibras, para su utilización en aplicaciones de unión por hilado, no tejidas y de soplado por fusión. La composición también es adecuada para la fabricación de artículos como bolsitas y envases de detergentes y productos agroquímicos, películas de mantillo, macetas, bolsas de cúpula, pañales, pitillos para beber, productos para el cuidado de la mujer, perchas, compresas para la incontinencia, bolsitas, anillos de

seis paquetes, ropa desechable, espumas expandidas, guantes, botes de película, camisetas de golf, cartuchos de escopeta, orinales, botellas, cuencos, bastoncillos de algodón, cortinas de hospital, productos estériles de "un solo uso" y materiales de envasado.

El PVA generalmente tiene un contenido de humedad de hasta el 5% en peso. Debe reducirse por debajo del 1% para evitar problemas de procesamiento en equipos termoplásticos estándar, como la generación de volátiles que provocan la formación de espuma. Convencionalmente, el polímero se seca en un secador de polímeros estándar durante 4-8 horas a 90°C. Se ha descubierto que la adición de una sal higroscópica en una cantidad determinada, preferiblemente con un bajo contenido en agua o anhidra, elimina el agua del PVA circundante. Y lo que es más sorprendente, la absorción de agua por la sal proporciona un revestimiento autolubricante en la sal que puede actuar como lubricante interno para el PVA. El efecto desecante de la sal reduce el tiempo de secado a 2-4 horas, lo que permite un ahorro sustancial de energía en la producción de polímeros y, además, la lubricación producida por la sal aumenta en gran medida el índice de flujo de fusión de la composición, de manera que el PVA puede ser fácilmente extruido y/o moldeado en productos y, en particular, en formas finas de menos de 200 micras, lo que lo hace adecuado para aplicaciones en las que se requiere la disolución de la película y/o el moldeo a temperaturas tan bajas como 5°C en un corto período de tiempo (menos de 2 minutos). El efecto autolubricante sigue activo con niveles de humedad inferiores al 1%, es decir, incluso durante el proceso de secado. Es factible que la temperatura disminuya aún más y, por lo tanto, se acerque más a 0°C, y que el tiempo también disminuya.

Se ha descubierto que la sal higroscópica, tal como cloruro de sodio, tiene un efecto lubricante mejorado si se incluyen plastificantes poliméricos en la composición, tales como disolventes de sal higroscópica incluyendo glicerina o propilenglicol. La absorción de agua por la sal parece actuar como un tratamiento de superficie que permite utilizar plastificantes no disolventes en la formulación, si se desea. Normalmente, las sales anhidras no se considerarían adecuadas para la lubricación interna de polímeros solubles en agua. A este respecto, se ha utilizado carbonato cálcico precipitado (PCC) en pequeñas cantidades (2-3%). Los plastificantes de alcohol no son disolventes del PCC, por lo que deben utilizarse altas cargas para producir un alto flujo de fusión, lo que da lugar a productos muy dúctiles, ya que el PVA se encapsula alrededor de las partículas de PCC. Los índices de flujo de fusión también son decepcionantes. En comparación, la presente invención utiliza glicerina, un disolvente del cloruro sódico anhidro, para disolver parcialmente la superficie exterior del cloruro sódico y proporcionar un lubricante dentro de las cadenas poliméricas. Esto produce un MFI comparativamente alto y aumenta la solubilidad del polímero, al tiempo que disminuye su ductilidad (un rasgo deseable).

Debe apreciarse que la inclusión de altos niveles de agua en la composición (ya sea como plastificante o aglutinante) incluso con una sal higroscópica no lograría los beneficios de la presente invención. El agua provocaría la disolución reversible de una parte o de la totalidad de la sal presente. Además, la reducción del contenido de agua para lograr un procesamiento satisfactorio provocaría la eliminación de la capa autolubricante y la reformación de cristales de sal de tamaño y forma impredecibles. Esto dificulta el flujo de la masa fundida y aumentaría el tiempo de secado. Por lo tanto, es una preferencia de la presente invención que no se añada agua a la formulación más allá del bajo contenido de agua contenido en los diversos constituyentes, como el PVA, que componen la composición.

La presente invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos. Los ejemplos ilustran los elevados valores de fluidez alcanzados con las composiciones según la presente invención, sus reducidos tiempos de secado y comparan estas propiedades con composiciones que quedan fuera del ámbito de protección.

Método de producción

PVA (polímero), cloruro de sodio (lubricante), glicerina (plastificante) y plastificantes térmicos se mezclaron en un mezclador de tina de campana y bajo cizallamiento durante 3 minutos. A continuación, la mezcla se introdujo en una mezcladora mediante un tornillo y se formaron gránulos mediante un proceso de calandrado adaptado. El proceso de calandrado adaptado provoca la fusión parcial o total del PVA como resultado del cizallamiento por fricción al pasar entre el rodillo y la matriz, provocando la aglomeración antes de la extrusión a través de la matriz. La temperatura del preextrudado varió de 110°C a 140°C y los gránulos formados se colocaron a continuación en un secador de polímero de bandeja durante 3 horas a 90°C.

Análisis del flujo de fusión

Se ensayaron muestras de 5 gramos de las formulaciones preparadas según la invención para MFI a 190°C usando un peso de 2,16 kg. Cada muestra se sometió a pruebas y se comparó su MFI según la norma ISO 1133. La prueba se repitió por un factor de 10 y se registró el resultado medio.

Las muestras se moldearon utilizando una prensa de moldeo de 50 toneladas en modo automático con un tiempo de ciclo de 7-10 segundos utilizando un molde con un sistema de canal caliente a 180°C a 200°C. El perfil de temperatura del tornillo (en °C) desde la tolva hasta la punta fue de 160, 170, 180, 180-190. La sección de la pared de la pieza se midió entre 600 - 350 micras.

Ejemplo 1

Las formulaciones se hicieron según el método anterior teniendo los ingredientes mostrados en la Tabla 1 a continuación mezclados en el porcentaje en peso dado. En cada formulación se utilizó PVA hidrolizado al 88% y el estabilizador térmico fue estearato de calcio. El índice de flujo de fusión (MFI) se determinó según el análisis anterior.

Tabla 1

Formulación	PVA (% en peso)	Glicerina (% en peso)	NaCl (% en peso)	Estabilizadores térmicos (% en peso)	Relación de sal: glicerina	MFI/g 10 minutos
1	84,7	10,0	5,0	0,3	0,5:1	7,0
2	39,7	8,0	52,0	0,3	6,5:1	44,0
3	38,7	10,0	51,0	0,3	5,1:1	56,0
4	36,7	12,0	51,0	0,3	4,25:1	77,0
5	25,7	14,0	60,0	0,3	4,28:1	78,0

Se encontró que la formulación 2 mostrada en la Tabla 1 anterior tenía un color blanco/crema con las siguientes propiedades:

Densidad	1,68 g/cm
Densidad de fusión	1,52g/cm a 200°C (según norma ISO 1183).

Estos resultados ilustran la importancia de tener una alta relación de sal a plastificante en la formulación para lograr el alto MFI deseado pero que los valores máximos de MFI se obtienen en las formulaciones anteriores donde la relación de sal a plastificante es 3,5-5:1, más preferiblemente 4-4,4:1.

Ejemplo 2

Las formulaciones se hicieron de acuerdo con el método anterior teniendo los ingredientes mostrados en la Tabla 2 a continuación mezclados en los porcentajes en peso dados. En cada formulación se utilizó PVA hidrolizado al 88%. El índice de flujo de fusión (MFI) se determinó según el análisis anterior. La sección de la pared de la pieza de las formulaciones moldeadas se midió entre 600 micras a 100 micras.

Tabla 2

Formulación	PVA (% en peso)	Propilenglicol (% en peso)	NaCl (% en peso)	Estabilizadores térmicos (% en peso)	Relación de sal: propilenglicol	MFI/g
6	84,7	10,0	5,0	0,3	0,5:1	9,0
7	39,7	8,0	52,0	0,3	6,5:1	40,0
8	36,7	10,0	51,0	0,3	5,1:1	51,0
9	38,7	12,0	51,0	0,3	4,25:1	75,0

La tabla 2 demuestra que el tipo de plastificante no tiene un efecto significativo sobre el MFI alcanzado.

Ejemplo 3

Las formulaciones se hicieron de acuerdo con el método anterior teniendo los ingredientes mezclados en los porcentajes en pesos mostrados en la Tabla 3 a continuación. En las formulaciones 10-13 se utilizó PVA hidrolizado al 98% y en las formulaciones 14-16 se utilizó PVA hidrolizado al 80%. Las formulaciones se moldearon utilizando un proceso de moldeo Boy de 50 toneladas en modo automático con un tiempo de ciclo de 20 segundos utilizando un molde con un sistema de

canal frío. El perfil de temperatura del tornillo (en °C) desde la tolva hasta la punta fue de 160, 170, 180, 180, 220. La sección de la pared de la pieza se midió entre 600 a 2000 micras.

Tabla 3

Formulación	PVA (% en peso)	Glicerina (%en peso)	NaCl (%en peso)	Estabilizadores térmicos (% en peso)	Relación de sal: glicerina	MFI/g
10	89,0	10,0	0,0	0,3	0:1	1,9
11	84,5	9,5	5,0	0,3	0,52:1	3,48
12	80,1	9,0	10,0	0,3	1,1:1	2,75
13	67,2	7,5	25,0	0,3	3,33:1	1,91
14	20,0	15,7	64,0	0,3	4:1	73,5
15	15,0	11,7	73,0	0,3	6:1	1,9
16	12,0	9,3	78,4	0,3	8:1	0,00

5 **Ejemplo 4**

La Formulación 17 se preparó como una mezcla de manera similar a la Formulación 2 del Ejemplo 1 pero teniendo citrato de sodio en lugar de cloruro de sodio, como sigue:

PVA (88% hidrolizado)	39,0 % en peso
Citrato de sodio	51,0 % en peso
Glicerol	9,70 % en peso
Estearato de calcio	0,3% en peso

Se comprobó que esta formulación tenía las siguientes propiedades:

Densidad	1,67 g/cm
Densidad de fusión	1,40-1,42 g/cm a 190°C (según norma ISO 1183)
MFI	38g.

10 La temperatura de procesamiento fue de 190-200°C con un tiempo de residencia de hasta 30 minutos. El tiempo de secado fue de 4 horas a 90°C. El MFI es de nuevo sustancialmente mayor con la sal incluida en la composición.

15 Se examinó la extrudibilidad de esta formulación y la de la Formulación 2 en máquinas de moldeo por inyección fabricadas por Boy, Demag y Arburg. El proceso de extrusión se llevó a cabo utilizando un único tornillo de vuelo completo con paso constante. La temperatura del barril tenía un perfil de 160-200°C y la velocidad del tornillo variaba normalmente entre 20-150rpm. El apagado del aparato se realizó manteniendo la temperatura a 100°C con la rotación del tornillo detenida. A continuación, se procedió a la parada completa apagando la máquina.

Las formulaciones 2 y 17 podían moldearse en una gama de recipientes de diversos tamaños y colores y eran adecuadas para el moldeo por inyección. El uso de citrato sódico como lubricante del polímero ofrece ventajas adicionales si se utiliza para envasar productos de lavandería, ya que actúa como ablandador del agua.

Ejemplo 5

20 Se realizó un estudio para investigar el requisito de tener un bajo contenido de agua en las formulaciones de la presente invención.

En la Tabla 4 siguiente se expone la composición de las formulaciones, junto con su MFI y tiempo de secado.

Tabla 4

Formulación	n PVA (% en peso)	Glicerina (% en peso)	NaCl (%en peso)	Estabilizador s térmico (%en peso)	Agua (%en peso)	Contenido de humedad presecado	Contenido de humedad tras el secado	Tiempo de secado/hora a 90°C	MFI/g
A	73,0	11,7	15,0	0,3	0,00	2,4	0,9	5,0	22,0
B	37,0	11,7	51,0	0,3	0,00	2,0	0,9	3,0	77,0
C	71,3	10,2	5,2	0,3	13,0	24	0,9	9,0	10,0
D	60,5	9,7	12,5	0,3	17,0	23	0,9	13,0	7,0

La Tabla 4 muestra claramente la importancia de la cantidad de sal y agua contenida en la formulación sobre el tiempo de secado y sobre el MFI. La formulación tiene un mayor porcentaje de sal (de al menos el 15%, preferiblemente al menos el 20%, y más preferiblemente al menos el 40%) con un contenido mínimo o nulo de agua. Las formulaciones C y D, que contenían un 13% y un 17% de agua respectivamente, eran formulaciones muy pegajosas que no fluían libremente, lo que las hacía inadecuadas para la preparación de compuestos. Además, el exceso de tiempo de secado provocaba una pérdida indeseable de vapor de glicerina.

Las composiciones de la presente invención proporcionan así un polímero que contiene PVA procesable por fusión que tiene típicamente un módulo de flexión similar al de otros polímeros extrudibles. Esto permite utilizar un polímero soluble y biodegradable para la transformación de una amplia variedad de artículos sin los problemas de transformación experimentados en la técnica anterior, como la degradación térmica y la reticulación a alta temperatura. Las conocidas propiedades ventajosas del PVA, como su alta resistencia a la tracción y sus buenas características de barrera, se mantienen en la composición procesable por fusión, que puede extruirse en las actuales líneas de extrusión, sopladoras y moldeadoras por inyección sin modificaciones.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero soluble en agua procesable por fusión que comprende una mezcla de un polímero soluble en agua con al menos un 15% en peso del peso total de la composición de una sal higroscópica que actúa como lubricante para hacer que el polímero sea extrudible y/o moldeable, comprendiendo además la composición un plastificante de polímero disolvente, en la que el contenido de agua de la composición es inferior al 10% en peso del peso total de la composición; y caracterizada porque la sal higroscópica se proporciona en una cantidad mayor en peso que el plastificante de polímero disolvente.
2. Una composición de polímero soluble en agua procesable por fusión como se reivindica en la reivindicación 1, en la que se proporciona al menos un 20% en peso de la sal higroscópica.
3. Una composición de polímero soluble en agua procesable por fusión como se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la sal higroscópica es una sal anhidra o hidratada seleccionada entre una sal de metal alcalino o alcalinotérreo.
4. Una composición de polímero soluble en agua procesable por fusión como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal tiene un contenido de agua inferior al 10% en peso.
5. Una composición de polímero soluble en agua procesable por fusión como se reivindica en la reivindicación 4, en la que la sal está en forma anhidra.
6. Una composición de polímero soluble en agua procesable por fusión como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal se incluye en la composición en una cantidad de hasta el 75% en peso del peso total de la composición.
7. Una composición de polímero soluble en agua procesable por fusión como se reivindica en la reivindicación 6, en la que la sal se incluye en una cantidad de al menos el 40% en peso del peso total de la composición.
8. Una composición de polímero soluble en agua procesable por fusión como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un índice de fluidez de al menos 20g (10 mins/190°C/2,16kg, según la norma ISO 1133).
9. Una composición de polímero soluble en agua procesable por fusión, como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, suministrada en forma de polvo, gránulo, comprimido o filamento extruido.
10. Método de fabricación de una composición polimérica soluble en agua que comprende mezclar un polímero soluble en agua con al menos un 15% en peso del peso total de la composición de una sal higroscópica que actúa como lubricante para hacer que el polímero sea extrusionable y/o moldeable, comprendiendo además la composición un plastificante polimérico disolvente, en el que el contenido de agua de la composición es inferior al 10% en peso del peso total de la composición; y caracterizado porque la sal higroscópica se proporciona en una cantidad en peso superior a la del plastificante polimérico disolvente.
11. Método de extrusión y/o moldeo de una composición polimérica soluble en agua que comprende ablandar la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para formar un flujo de fusión.