

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 243**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2007 PCT/EP2007/060223**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2008 WO08037744**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2007 E 07820618 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2074175**

54 Título: **Composiciones biodegradables multifásicas a base de almidón**

30 Prioridad:

27.09.2006 IT MI20061845

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

13.11.2020

73 Titular/es:

**NOVAMONT S.P.A. (100.0%)
VIA G. FAUSER, 8
28100 NOVARA, IT**

72 Inventor/es:

**BASTIOLI, CATIA;
FLORIDI, GIOVANNI y
DEL TREDICI, GIANFRANCO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 793 243 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones biodegradables multifásicas a base de almidón

5 La presente invención se refiere a composiciones multifásicas biodegradables a base de almidón, en particular capaces de transformarse en películas flexibles con alto módulo y al mismo tiempo provistas de isotropía en las dos direcciones longitudinales y transversales, en particular en relación con la resistencia al desgarro. Dichas películas son particularmente adecuadas para fabricar bolsas y envolturas capaces de soportar pesos pesados sin deformaciones severas y sin que ocurran fracturas transversales.

10 Las composiciones multifásicas biodegradables de acuerdo con la presente invención también se pueden transformar en muchos otros productos finales diferentes.

15 Las composiciones según la presente invención son insolubles en agua y no son dispersables en agua según la norma UNI 10956 o EN 14987.

En particular, la presente invención se refiere a composiciones multifásicas biodegradables caracterizadas por comprender tres fases:

20 A. una fase continua que consiste en una matriz de al menos un polímero hidrófugo resistente incompatible con almidón;

B. una fase de almidón en forma de nanopartícula homogéneamente dispersa con dimensiones medias de menos de 0.3 mm, preferiblemente menos de 0.2 mm, e incluso más preferiblemente menos de 0.15 mm;

25 C. una fase dispersa adicional de al menos un polímero rígido y frágil con un módulo superior a 1000 MPa, preferiblemente superior a 1500 MPa y aún más preferiblemente superior a 2000 MPa; dicho polímero es un polihidroxialcanoato;

30 y que tiene:

- un módulo superior a 300 MPa, preferiblemente superior a 350 MPa, más preferiblemente superior a 400 MPa e incluso más preferiblemente superior a 450 MPa;

35 - una isotropía sustancial en las dos direcciones, longitudinal y transversal, en relación con la propagación de desgarro,

- partículas de la fase dispersa de almidón (B) con dimensiones medias de menos de 0.3 mm, preferiblemente menos de 0.25 mm, incluso más preferiblemente menos que 0.2 mm y aún más preferiblemente menos que 0.15 mm;

40 - una reducción en las dimensiones y en el número de estructuras laminares típicas de la fase dispersa (C).

45 Tales dimensiones de las partículas de la fase dispersa de almidón (B) y tal reducción en las dimensiones y en el número de las estructuras laminares típicas de la fase dispersa (C) se obtienen tratando los componentes de dichas composiciones en un extrusor u otra máquina capaz de proporcionar condiciones de temperatura y cizallamiento que determinen tal reducción en las dimensiones de las partículas y del número de estructuras laminares típicas.

50 Las dimensiones de las partículas de almidón se miden en la sección transversal con respecto a la dirección del flujo de extrusión o, de todos modos, con respecto a la dirección de salida del material.

Por lo tanto, la dimensión de una partícula de almidón se mide en la forma bidimensional resultante de la sección transversal. La dimensión media de las partículas de almidón se calcula como el promedio numérico (o aritmético) de la dimensión de las partículas.

55 En el caso de una partícula esférica, la dimensión de la partícula corresponde al diámetro de un círculo.

En el caso de una partícula no esférica, la dimensión (d) de la partícula se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$d = \sqrt{d_1 \cdot d_2}$$

60 donde d₁ es el diámetro menor y d₂ es el diámetro mayor de la elipse en la que la partícula puede inscribirse o aproximarse.

Un inconveniente de las bolsas biodegradables a base de almidón actualmente presentes en el mercado está representado por la falta de uniformidad de las propiedades mecánicas, en particular la resistencia al desgarro, en las direcciones transversal y longitudinal. Las bolsas de compras de 60 x 60 cm utilizadas por los minoristas a gran escala suelen estar hechas de PE con espesores de alrededor de 18-20 mm. No obstante, a estos espesores, las películas biodegradables a base de almidón siguen siendo demasiado blandas o demasiado frágiles para soportar ciertos límites de peso (es decir, 10 kg). Estos límites en el desempeño son particularmente evidentes en condiciones de baja humedad.

El problema técnico antes mencionado se ha resuelto ahora mediante las composiciones biodegradables a base de almidón según la presente invención, que, al no tener desplazamiento transversal de la fractura cuando se transforman en bolsas sometidas a carga, son particularmente ventajosas para fabricar películas delgadas. De hecho, las composiciones biodegradables según la invención permiten fabricar bolsas con un grosor del orden de 18-20 mm, e incluso con un grosor inferior a 18 mm si es necesario para una aplicación práctica, concretamente con un grosor comparable al de las bolsas hechas de polietileno de densidad media/alta. También es posible fabricar bolsas con "asa tipo lazo" que tienen dimensiones de aproximadamente 70 x 70 cm y un espesor de menos de 40 mm; es decir, un grosor inferior al grosor de las bolsas con asa de lazo hechas de LDPE, que es del orden de 50 mm. Las presentes composiciones son generalmente biodegradables según la norma EN 13432.

En particular, los materiales según la presente invención comprenden:

(A) con respecto a la matriz hidrófuga, al menos un polímero termoplástico resistente incompatible con el almidón, en la fase continua entre 52 y 70% en peso, y más preferiblemente entre 55 y 70% en peso;

(B) con respecto a la fase dispersa de almidón, al menos un almidón en forma de partículas desestructurado en un porcentaje entre 5 y 45% en peso, preferiblemente entre 10 y 42% en peso, más preferiblemente entre 15 y 38% en peso e incluso más preferiblemente entre 20 y 35%;

(C) con respecto a la fase dispersa adicional, al menos un polímero rígido entre 3 y 25 % en peso, preferiblemente entre 4 y 22% en peso y más preferiblemente entre 5 y 20 % en peso.

Para obtener un material con rigidez y tenacidad en las dos direcciones, transversal y longitudinal, superiores a los materiales descritos en la técnica anterior, se utilizan relaciones de peso específicas de los diversos componentes, se utiliza una operación en el extrusor o cualquier otra máquina, capaz de proporcionar condiciones de temperatura y cizallamiento que permitan la reducción de las fases dispersas en partículas muy pequeñas. En particular, las estructuras laminares típicas de la fase (C) deben reducirse sustancialmente en dimensión y posiblemente eliminarse.

En general, los sistemas de extrusión más adecuados son aquellos que utilizan tornillos de laminación con una relación entre el diámetro máximo y mínimo del tornillo de menos de 1.6, y más preferiblemente menos de 1.4.

Con respecto a la matriz hidrófuga, pueden usarse poliésteres resistentes; es decir, aquellos caracterizados por un módulo de menos de 200 MPa y un alargamiento final superior al 500 %, tal como los poliésteres alifáticos aromáticos de diácido/diol del tipo descrito en las publicaciones EP 559 785 (Eastman), EP 792 309 (BASF) y WO 2006/097353 (Novamont). Dentro de los límites indicados, aquí también se tienen en cuenta los poliésteres alifáticos de diácido/diol del tipo descrito en la publicación EP 1 117 738.

Se prefieren particularmente los poliésteres en los que los ácidos alifáticos se eligen entre al menos uno de los siguientes: ácido succínico, adípico, azelaico, sebácico, undecandioico, dodecandioico, brásilico o mezclas de los mismos.

Con respecto a la matriz hidrófuga, también se pueden usar polímeros biodegradables tales como polihidroxialcanoatos, poliéteres y poliamidas. Durante el procedimiento de síntesis de polímeros, se pueden agregar diversos aditivos tales como policarbodiimidias, resinas poliepoxicas, peróxidos y oxazolinias. Particularmente, las resinas poliepoxicas se pueden añadir ventajosamente como aditivos para estabilizar la composición multifásica final contra la hidrólisis. Particularmente se prefieren las resinas del tipo de glicidilo. Aún más preferido es BADGE (éter de diglicidilo de bisfenol A).

Con respecto a la fase de almidón, se pueden usar todos los almidones nativos, como el almidón de patata, maíz, tapioca, guisante, arroz, trigo y también el almidón de alta amilosa, que contiene preferiblemente más del 30% en peso de amilosa, y los almidones cerosos.

Los almidones como el almidón de maíz y patata, capaces de ser fácilmente des-estructurables y que tienen altos pesos moleculares iniciales, han demostrado ser particularmente ventajosos.

Se prefiere particularmente el uso de almidón de maíz y patata.

Para el almidón desestructurado, aquí se hace referencia a las enseñanzas contenidas en las publicaciones EP 0 118 240 y EP 0 327 505, con el propósito de que se trate como almidón tratado de modo que sustancialmente no tenga "cruces maltesas" bajo el microscopio óptico con luz polarizada ni "fantasmas" bajo el microscopio óptico en contraste de fase.

5 Además, en parte pueden usarse grados de almidón modificados física y químicamente, como los almidones etoxilados, almidones oxipropilados, acetatos de almidón, butirato de almidón, propionatos de almidón, con un grado de sustitución comprendido dentro del intervalo de 0.1 a 2, almidones catiónicos, almidones oxidados, almidones reticulados, almidones gelificados.

10 Finalmente, con respecto a la fase dispersa adicional de un polímero rígido, se pueden usar polihidroxialcanoatos con un módulo superior a 1000 MPa, tales como ácido poliláctico y ácido poliglicólico. Particularmente preferidos son los polímeros o copolímeros de ácido poliláctico que contienen al menos el 75 % de ácido L-láctico o D-láctico o combinaciones de los mismos, con un peso molecular M_w superior a 70,000 y con un módulo superior a 1,500 MPa. Estos polímeros también se pueden plastificar.

15 En la fase de formación de la estructura multifásica de las presentes composiciones biodegradables, debe haber al menos un plastificante para que el almidón proporcione propiedades reológicas adecuadas y minimice las dimensiones de la fase de almidón. Este plastificante puede ser simplemente agua (incluso el agua contenida en el almidón nativo solo sin la necesidad de adiciones adicionales), o plastificantes de polímero o de auto-ebullición. La cantidad de plastificante se elige, en general, en función de las necesidades reológicas y del sistema de mezcla.

20 En cualquier caso, los plastificantes se pueden agregar en una cantidad inferior al 10 % en relación con los componentes (A + B + C). Además del agua, los plastificantes que se pueden utilizar en las composiciones según la invención son, por ejemplo, los descritos en la publicación WO 92/14782, con glicerol como plastificante particularmente preferido.

25 En las presentes composiciones biodegradables también se pueden incorporar diversos aditivos, tales como antioxidantes, estabilizadores UV, estabilizadores de calor e hidrólisis, extensores de cadena, retardantes de llama, agentes de liberación lenta, cargas inorgánicas y orgánicas, tales como fibras naturales, agentes antiestáticos, agentes humectantes, colorantes, lubricantes o agentes compatibilizantes entre las diversas fases.

30 Ejemplos de estabilizadores de hidrólisis son policarbodiimidas y resinas epoxídicas.

35 Entre las policarbodiimidas particularmente se prefieren las policarbodiimidas alifáticas.

Entre las resinas epoxídicas particularmente preferidas están los polimetacrilatos epoxidados, en particular del tipo glicidilo. El más preferido es un polimetacrilato de epoxi-propilo.

40 Ejemplos de extensores de cadena son los peróxidos. Entre los peróxidos particularmente se prefieren los peróxidos orgánicos.

45 Gracias a la fase dispersa de almidón en forma de nanopartículas, las composiciones multifásicas biodegradables según la invención son particularmente adecuadas para transformarse en películas flexibles con alto módulo y al mismo tiempo provistas de isotropía en las dos direcciones, longitudinal y transversal, en particular en relación con la resistencia al desgarro. Dichas películas son particularmente adecuadas para fabricar bolsas y envolturas capaces de soportar pesos pesados sin deformaciones severas y sin que ocurran fracturas transversales.

50 Las películas obtenidas de la composición multifásica biodegradable de acuerdo con la invención también se pueden usar para fabricar sacos y bolsas para transportar mercancías, películas y bolsas para el embalaje de alimentos, película estirable, termo-encogible, película para cinta adhesiva, para cintas para pañales desechables y para cintas decorativas de colores. Algunas otras aplicaciones principales son para ensilaje, para bolsas transpirables para frutas y verduras, bolsas para pan y otros productos alimenticios, películas para cubrir paquetes de carnes, queso y otros alimentos y envases de yogur.

55 Debido a sus propiedades, las composiciones multifásicas biodegradables de acuerdo con la invención también pueden encontrar aplicación en el campo de los textiles y telas no tejidas para prendas de vestir, fibras co-extrudidas y productos hilados, higiénicos e industriales, y también para redes de pesca o redes para frutas y vegetales.

60 La microestructura fina puede ser útil también para productos moldeados por inyección, espumados y extrudidos con una necesidad de alta tenacidad. Además, este tipo de material se puede utilizar en películas multicapa co-extrudidas, productos laminados donde los soportes pueden ser otras películas plásticas/láminas de papel, aluminio o sus combinaciones.

65 La presente invención se ilustra ahora con referencia a algunos ejemplos no limitantes de la misma.

Ejemplos

Tabla 1

| Ejemplo | Almidón de patata | Ecoflex 7025 ® | Ecopla® 4042D | H ₂ O | Lubricante |
|---------|-------------------|----------------|---------------|------------------|------------|
| 1 | 32 | 67 | 7 | 3 | 0.3 |
| 2 | 32 | 61.2 | 12.8 | 3 | 0.3 |

5 Las composiciones se expresan en partes. Ecoflex® es un poliadipato-co-tereftalato de butileno producido por BASF AG. Ecopla® es un ácido poliláctico producido por Cargill.

10 Las composiciones indicadas en la Tabla 1 se alimentaron a un extrusor co-giratorio con L/D = 36 y un diámetro de 60 mm provisto de 9 zonas de calentamiento.

Los parámetros de extrusión son los siguientes.

RPM: 140

15 Caudal: 40 kg/hora

Perfil térmico 60-140-175-180x4-155x2°C

20 Relación de diámetro del tornillo (diam. máx./diam. mín.) 1.31-1.35

Relación entre zonas de transporte y de mezcla: 2:1

Desgasificación en la zona 8 de 10

25 Contenido final de agua del gránulo igual al 0.8%

Las composiciones de la Tabla 1 se transformaron en película en una máquina Ghioldi de 40 mm; abertura de la matriz = 1 mm, caudal 20 kg/h para obtener una película con un espesor de 20 mm.

30 Las películas de 20 mm se sometieron luego a caracterización mecánica de acuerdo con la norma ASTM D882 50 (tracción a 23°C y 55% de humedad relativa y Vo = 50 mm/min).

Los resultados se indican en la Tabla 2 a continuación.

35

| Muestra | | δy (MPa) | εy (%) | δb (MPa) | εb (%) | E(MPa) | Enb (KJ/M2) |
|---------|------|----------|--------|----------|--------|--------|-------------|
| 1 | Long | 9.5 | 4 | 37 | 255 | 412 | 3312 |
| 2 | Long | 12 | 3 | 38 | 205 | 603 | 2542 |

40 Las películas de 20 mm se sometieron luego a caracterización mecánica de acuerdo con la norma ASTM D 1938 (desgarro en condiciones de 10°C; <5% HR y Vo 1 m/s).

Los resultados se indican en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

| Muestra | | Propagación de desgarro | |
|---------|--------|-------------------------|--------------------------|
| | | Fmáx (N/mm) | Enb (KJ/m ²) |
| 1 | Long | 92 | 99 |
| | Transv | 100 | 120 |
| 2 | Long | 55 | 60 |
| | Transv | 42 | 48 |

45 Las pruebas no mostraron propagación de ninguna fractura lateral.

50 Las películas de 20 mm fabricadas con la composición de los ejemplos 1 y 2 se fracturaron, se sometieron a grabado en acetona para eliminar el ácido poliláctico y se realizó una microfotografía con un aumento de x 4000 bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM).

La figura 1 muestra la fractura transversal de la muestra de película 1

La figura 2 muestra la fractura longitudinal de la muestra de película 1

La figura 3 muestra la fractura transversal de la muestra de película 2

5

La figura 4 muestra la fractura longitudinal de la muestra de película 2

Las microfotografías en sección transversal muestran la presencia de unas pocas láminas escasas.

REIVINDICACIONES

1. Composición biodegradable caracterizada por comprender tres fases:

- 5 A. una fase continua que consiste en una matriz de al menos un polímero hidrófugo resistente incompatible con almidón;
- B. una fase de almidón en forma de nanopartículas dispersada homogéneamente;
- 10 C. una fase dispersa adicional de al menos un polímero rígido y frágil con un módulo superior a 1000 MPa, dicho polímero es un polihidroxicanoato;
- y que tiene:
- 15 - un módulo superior a 300 MPa;
- una isotropía sustancial en las dos direcciones, longitudinal y transversal, en relación con la propagación de desgarro;
- 20 - partículas de la fase dispersa de almidón (B) con dimensiones medias de menos de 0.3 mm; medidas según el procedimiento divulgado en la descripción.

2. Composición biodegradable según la reivindicación 1, caracterizada porque:

- 25 (A) dicho polímero hidrófugo resistente incompatible con almidón de dicha fase continua está presente en una cantidad de 52 a 70% en peso;
- (B) dicha fase dispersa de almidón en forma de nanopartículas comprende al menos un almidón desestructurado en forma de nanopartículas en una cantidad de 5 a 45% en peso;
- 30 (C) dicha fase dispersa adicional comprende dicho polihidroxicanoato en una cantidad del 3 al 25% en peso.

3. Composición biodegradable según la reivindicación 1, caracterizada porque:

- 35 (B) dicha fase de almidón dispersa en forma de nanopartículas comprende al menos un almidón desestructurado en forma de nanopartículas en una cantidad de 15 a 38% en peso;
- (C) dicha fase dispersa adicional comprende dicho polihidroxicanoato en una cantidad del 5 al 20% en peso.

40 4. Composiciones biodegradables según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho polímero hidrófugo resistente se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifático-aromáticos, polihidroxicanoatos, poliéteres y poliamidas.

45 5. Composiciones biodegradables según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho polímero hidrófugo resistente es un poliéster aromático alifático del tipo diácido/diol.

50 6. Composiciones biodegradables según la reivindicación 5, caracterizadas porque dicho poliéster alifático aromático del tipo diácido/diol contiene como ácido alifático un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido brasilico, o mezclas de los mismos.

7. Composiciones biodegradables según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicha matriz de al menos un polímero hidrófugo resistente contiene aditivos seleccionados del grupo que consiste en policarbodiimidas, resinas de poliepoxi, peróxidos y oxazolinas.

55 8. Composiciones biodegradables según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho polihidroxicanoato es un polímero o copolímero de ácido poliláctico que contiene al menos 75% de ácido L-láctico o D-láctico o combinaciones de los mismos, con un peso molecular M_w superior a 70,000 y con un módulo mayor de 1,500 MPa.

60 9. Composiciones biodegradables según la reivindicación 1, caracterizadas porque en la fase de formación de la estructura multifásica, está presente al menos un plastificante para el almidón.

10. Composiciones biodegradables según la reivindicación 9, caracterizadas porque dicho plastificante está presente en una cantidad inferior al 10% con respecto a la suma de (A + B + C).

65 11. Película fabricada con composiciones multifásicas biodegradables según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12. Bolsas o sacos extrudidos o termomoldeados, laminados con papel, aluminio, plástico y bioplásticos, multiperforados fabricados con película según la reivindicación 11.
- 5 13. Uso de bolsas según la reivindicación 12 para transportar mercancías, para embalar alimentos, bolsas transpirables para frutas y verduras, bolsas para pan y otros productos alimenticios.

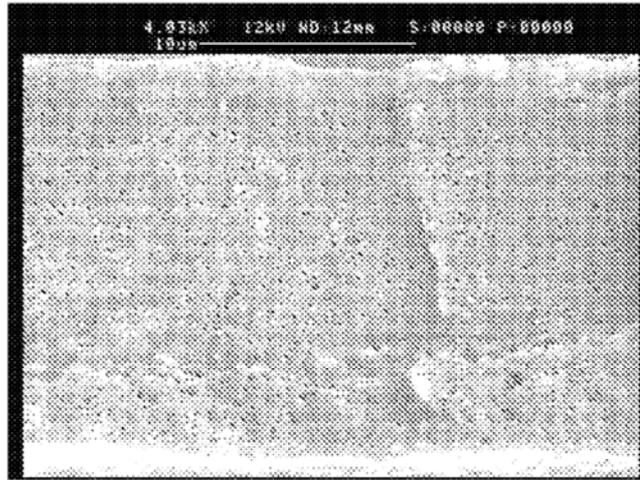


FIG. 1

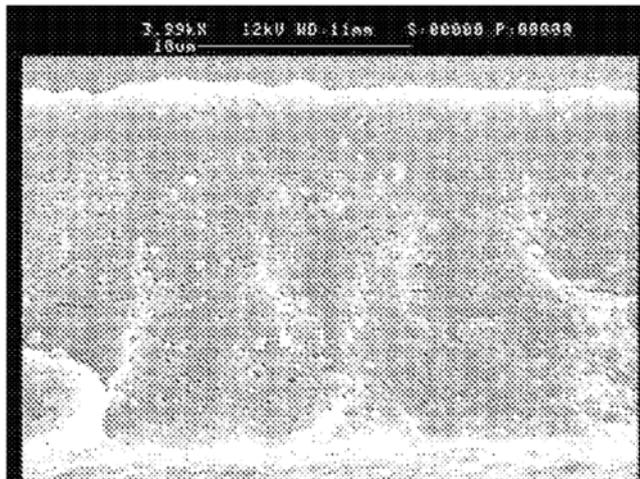


FIG. 2

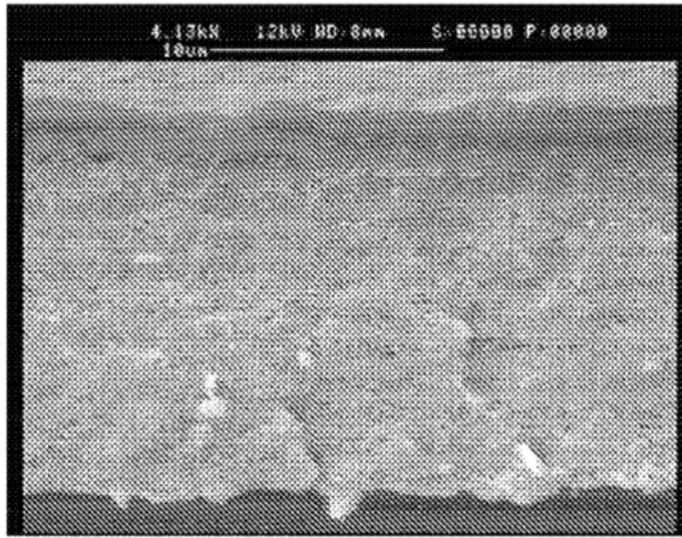


FIG. 3

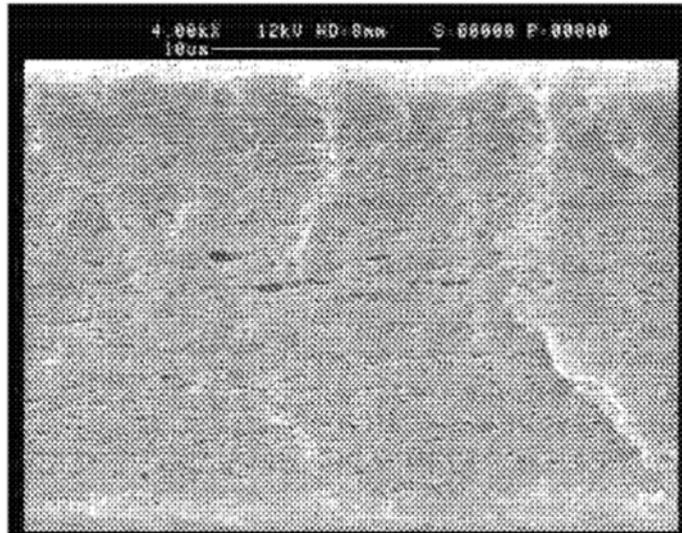


FIG. 4