

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 824**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2015 PCT/EP2015/059303**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15169660**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2015 E 15718901 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3140350**

54 Título: **Artículos moldeados por inyección**

30 Prioridad:

09.05.2014 EP 14167691
06.11.2014 EP 14191986

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

LEHENMEIER, MAXIMILIAN;
SKUPIN, GABRIEL y
BUSSMANN, MARTIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 688 824 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

Artículos moldeados por inyección

La presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección con un HDT-B de acuerdo con DIN EN ISO 75-2:2004-09 de 80 a 105 °C, que contiene:

- 5 i) 47 a 59 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de un poliéster degradable biológicamente, que contiene:
- i-a) 90 a 100 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de ácido succínico;
- i-b) 0 a 10 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos C₆-C₂₀;
- i-c) 98 a 102 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;
- 10 i-d) 0 a 1 % en peso, referido a los componentes i-a a i-c de un agente de alargamiento de cadena o agente de ramificación;
- ii) 3 a 14 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de un poliéster alifático-aromático, que contiene:
- ii-a) 30 a 70 % molar, referido a los componentes ii-a a ii-b, de un ácido dicarboxílico C₆-C₁₈;
- 15 ii-b) 30 a 70 % molar, referido a los componentes ii-a a ii-b, de ácido tereftálico;
- ii-c) 98 a 100 % molar, referido a los componentes ii-a a ii-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;
- ii-d) 0 a 1 % en peso, referido a los componentes ii-a a ii-c de un agente de alargamiento de cadena o agente de ramificación;
- iii) 15 a 24 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de ácido poliláctico;
- 20 iv) 10 a 35 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de por lo menos un material mineral de relleno;
- en el que para el material compuesto de los componentes i a iv es válido que la relación del componente i al componente iii en el material compuesto es de 2,2 a 3,2 y que la MVR, de acuerdo con DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2012 (190 °C, 2,16 kg), del material compuesto es de 8 a 50 cm³/10 min.
- 25 Tal artículo estable al moldeo por calor es adecuado para la fabricación de cápsulas para café, tapas para bebidas calientes, cubiertos, recipientes para el empaque en caliente y vajilla para microondas.
- A partir de los documentos US 6,573,340 y WO 2005/063881 se conocen mezclas de polímero degradable biológicamente, dotadas con material de relleno, que contienen un polímero blando como por ejemplo un poliéster (PBAT) alifático-aromático y un polímero rígido como por ejemplo ácido poliláctico (PLA). Además, a partir del
- 30 documento WO 2013/000847 y de PBAT, PBS y PLA del documento EP 1561785 se conocen mezclas de polímero de polibutylsuccinato (PBS) y PLA con material de relleno. Las mezclas de polímeros conocidos a partir de los últimos dos documentos son incluso adecuadas para el moldeo por inyección aunque, sin embargo debido a su limitada estabilidad para el moldeo en caliente y su moderada resistencia al alto impacto, no son adecuadas para aplicaciones como cápsulas para café, tapas para bebidas calientes o vajillas para microondas.
- 35 Con ello, fue foco de la presente invención preparar artículos moldeados por inyección, que no exhiban las desventajas mencionadas anteriormente. En particular, fue el foco preparar un plástico con una estabilidad frente a la deformación por calor, suficiente para aplicaciones en el ámbito de alimentos calientes. Además, la resistencia al alto impacto debería ser suficientemente elevada, para que el artículo satisfaga los requerimientos mecánicos que le son impuestos.
- 40 De modo sorprendente, un artículo moldeado por inyección exhibe este perfil de propiedades, el cual contiene:
- i) 47 a 59 % en peso, preferiblemente 48 a 55 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de un poliéster degradable biológicamente, que contiene:
- i-a) 90 a 100 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de ácido succínico;
- i-b) 0 a 10 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos C₆-C₂₀;

i-c) 98 a 102 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;

i-d) 0 a 1 % en peso, referido a los componentes i-a a i-c de un agente de alargamiento de cadena o agente de ramificación;

5 ii) 3 a 14 % en peso, preferiblemente 5 a 11 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de un poliéster alifático-aromático, que contiene:

ii-a) 30 a 70 % molar, referido a los componentes ii-a a ii-b, de un ácido dicarboxílico C₆-C₁₈;

ii-b) 30 a 70 % molar, referido a los componentes ii-a a ii-b, de ácido tereftálico;

ii-c) 98 a 100 % molar, referido a los componentes ii-a a ii-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;

10 ii-d) 0 a 1 % en peso, referido a los componentes ii-a a ii-c de un agente de alargamiento de cadena o agente de ramificación;

iii) 15 a 24 % en peso, preferiblemente 15 a 20 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de ácido poliláctico;

iv) 10 a 35 % en peso, preferiblemente 18 a 30 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de por lo menos un material mineral de relleno;

15 en el que para el material compuesto de los componentes i a iv, es válido que la relación del componente i al componente iii en el material compuesto es de 2,2 a 3,2 y que la MVR, de acuerdo con DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2012 (190 °C, 2,16 kg) del material compuesto es de 8 a 50 cm³/10 min y preferiblemente 14 a 40 cm³/10 min. Además, la temperatura HDT-B, de acuerdo con DIN EN ISO 75-2:2004-09 del artículo fabricado a partir de estos materiales compuestos está en 80 a 105 °C, preferiblemente en 85 a 100 °C y simultáneamente estos
20 artículos exhiben preferiblemente una resistencia al impacto de Charpy, de acuerdo con DIN EN 179-1/1eU:2000+Amd.A (prueba no instrumentada de resistencia al impacto de 1 de junio de 2001, medida a 23 °C, 50% de humedad relativa) de más de 80 kJ/m², en particular de 90 a 250 kJ/m².

A continuación se describe en más detalle la invención.

25 Los poliésteres i alifáticos adecuados para la invención son descritos en detalle en el documento WO 2010/034711, al cual se hace aquí expresa referencia.

Los poliésteres i están constituidos por regla general como sigue:

i-a) 90 a 100 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de ácido succínico;

i-b) 0 a 10 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos C₆-C₂₀;

i-c) 98 a 102 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;

30 i-d) 0 a 1 % en peso, referido a los componentes i-a a i-c de un agente de alargamiento de cadena o agente de ramificación;

35 La síntesis de los poliésteres i descritos ocurre preferiblemente en una reacción de policondensación directa de los componentes individuales. Los derivados de ácidos dicarboxílicos reaccionan al respecto junto con el diol en presencia de un catalizador de transesterificación, directamente hasta dar el policondensado de elevado peso molecular. Por otro lado, los copoliésteres i pueden ser obtenidos también mediante transesterificación de polibutilensuccinato (PBS) con ácidos dicarboxílicos C₆-C₂₀ en presencia de diol. Como catalizadores se usan comúnmente catalizadores de zinc, aluminio y en particular titanio. Los catalizadores de titanio como tetra(isopropil)ortotitanato y en particular tetrakisobutoxititanato (TBOT) tienen, frente a los catalizadores de estaño, antimonio, cobalto y plomo usados frecuentemente en la literatura, como por ejemplo dioctanoato de estaño, la
40 ventaja de ser menos tóxicos en las cantidades residuales de catalizador o producto de reacción del catalizador, remanentes en el producto. Esta circunstancia es particularmente importante para los poliésteres degradables biológicamente, puesto que ellos inmediatamente llegan al medio ambiente.

45 Por regla general, se calienta conjuntamente primero el ácido succínico o una mezcla de los ácidos dicarboxílicos, en presencia de un exceso de diol con el catalizador, durante un período de tiempo de aproximadamente 60-180 min a una temperatura interior de 170 a 230 °C y se separa por destilación el agua que surge. A continuación se condensa el producto fundido del prepoliéster así obtenido, comúnmente a una temperatura interior de 200 a 250 °C dentro de un periodo de 3 a 6 horas a presión reducida, con separación por destilación que libera el diol, hasta la viscosidad deseada con un número de viscosidad (VZ) de 100 a 450 mL/g y preferiblemente 120 a 250 mL/g.

- Los poliésteres i de acuerdo con la invención se preparan además también de acuerdo con el procedimiento descrito en los documentos JP 2008-45117 y EP-A 488 617. Ha probado ser ventajoso, hacer reaccionar primero los componentes a a c hasta dar un prepoliéster con un VZ de 50 a 100 mL/g, preferiblemente 60 a 80 mL/g y a continuación hacer reaccionar éste con un agente de alargamiento de cadena i-d, por ejemplo con diisocianatos o con polimetacrilatos que tienen epóxido, en una reacción de alargamiento de cadena hasta dar un poliéster i con un VZ de 100 a 450 mL/g, preferiblemente 150 a 300 mL/g.
- Como componentes i-a ácidos se usa 90 a 100 % molar, referido a los componentes a y b ácidos, preferiblemente 91 a 99 % molar, y en particular preferiblemente 92 a 98 % molar de ácido succínico. El ácido succínico es accesible por la ruta petroquímica así como preferiblemente a partir de materias primas renovables como se describe por ejemplo en el documento EPA 2185682. El documento EPA 2185682 divulga un procedimiento biotecnológico para la preparación de ácido succínico y 1,4-butanodiol partiendo de diferentes hidratos de carbono, con microorganismos de la clase de las Pasteurellaceae.
- El componente i-b ácido es usado en 0 a 10 % molar, preferiblemente 1 a 9 % molar, y en particular preferiblemente 2 a 8 % molar, referido a los componentes i-a y i-b ácidos.
- Se entiende por ácidos b dicarboxílicos C₆-C₂₀ en particular ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico y/o ácido araquidónico. Se prefieren ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico. Los ácidos mencionados anteriormente son accesibles a partir de materias primas renovables. Por ejemplo el ácido sebácico es accesible a partir de aceite de ricino. Tales poliésteres se distinguen por un excelente comportamiento de degradación biológica [Literatura: Polym. Degr. Stab. 2004, 85, 855-863].
- Los ácidos i-a y i-b dicarboxílicos pueden ser usados como ácido libre o como derivados que forman éster. Como derivados que forman éster se mencionan en particular los di-alquil C₁ a C₆ ésteres, como dimetil-, dietil-, di-n-propil, di-isopropil, di-n-butil, di-iso-butil, di-t-butil, di-n-pentil-, di-iso-pentil o di-n-hexiléster. Así mismo, pueden usarse los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos. Al respecto, pueden usarse los ácidos dicarboxílicos o sus derivados que forman éster, individualmente o como mezcla.
- Los dioles 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol son accesibles así mismo a partir de materias primas renovables. Pueden usarse también mezclas de los dos dioles. Debido a las temperaturas de fusión más altas y la mejor cristalización del copolímero formado, como diol se prefiere 1,4-butanodiol.
- Por regla general, al comienzo de la polimerización, se ajusta el diol (componente i-c) a los ácidos (componentes i-a y i-b) en una relación de diol a diácidos de 1,0:1 a 2,5:1 y preferiblemente 1,3:1 a 2,2:1. Las cantidades en exceso de diol son retiradas durante la polimerización, de modo que al final de la polimerización se ajusta una relación aproximadamente equimolar. Se entiende por aproximadamente equimolar una relación diácido /diol de 0,98 a 1,00.
- En una forma de realización se usa 0 a 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 0,9 % en peso y en particular preferiblemente 0,1 a 0,8 % en peso, referido al peso total de los componentes i-a a i-b, de un agente i-d de ramificación y/o agente i-d' de alargamiento de cadena, elegido de entre el grupo consistente en: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolona, anhídrido de ácido carboxílico como ácido maleico, epóxido (en particular poli(met)acrilato que contiene epóxido), un alcohol por lo menos trifuncional o un ácido carboxílico por lo menos trifuncional. Por regla general no se usa agente de ramificación, sino solamente agente de alargamiento de cadena.
- Como agentes bifuncionales de alargamiento de cadena son adecuados por ejemplo toluilen-2,4-diisocianato, toluilen-2,6-diisocianato, 2,2'-difenilmetandiisocianato, 2,4'-difenilmetandiisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato o xililen-diisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). Se prefieren particularmente isoforondiisocianato y en particular 1,6-hexametilendiisocianato.
- Se entiende por poliésteres i alifáticos en particular poliésteres como polibutilensuccinato (PBS), polibutilensuccinato-co-adipato (PBSA), polibutilensuccinato-co-sebacato (PBSSe), polibutilensuccinato-co-azelato (PBSAz) o polibutilensuccinato-co-brasilato (PBSBr). Los poliésteres PBS y PBSA alifáticos son comercializados por ejemplo por Showa Highpolymer bajo los nombres Bionolle® y por Mitsubishi bajo los nombres GSPIa®. En el documento WO 2010/034711 se describen nuevos desarrollos.
- Los poliésteres i exhiben por regla general un promedio aritmético de peso molecular (Mn) en el intervalo de 5000 a 100000, en particular en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 15000 a 50000 g/mol, un promedio ponderado de peso molecular (Mw) de 30000 a 300000, preferiblemente 60000 a 200000 g/mol y una relación Mw/Mn de 1 a 6, preferiblemente 2 a 4. El número de viscosidad está entre 30 y 450, preferiblemente de 100 a 400 g/mL (medido en o-diclorobenceno/fenol (relación de peso 50/50)). El punto de fusión está en el intervalo de 85 a 130, preferiblemente en el intervalo de 95 a 120 °C. El intervalo MVR de acuerdo con DIN EN 1133-1 está en el intervalo de 8 a 50 y en particular 15 a 40 cm³/10 min (190 °C, 2,16 kg).

Se entiende por poliésteres ii alifáticos-aromáticos los poliésteres lineales, de cadena alargada y dado el caso ramificados y de cadena alargada, como se describe por ejemplo en los documentos WO 96/15173 a 15176 o en el documento WO 98/12242, a los cuales se hace aquí expresa referencia. Así mismo, entran en consideración mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos. Recientes desarrollos interesantes se basan en materias primas renovables (véase WO 2010/034689). En particular, se entiende por poliésteres ii los productos como ecoflex® (BASF SE).

Entre los poliésteres preferidos ii se cuentan poliésteres, que contienen como componentes esenciales:

ii-a) 30 a 70 % molar, preferiblemente 40 a 60 y en particular preferiblemente 50 a 60 % molar, referido a los componentes ii-a) a ii-b), de un ácido dicarboxílico alifático o mezcla de ellos, preferiblemente como se cita a continuación: ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico,

ii-b) 30 a 70 % molar, preferiblemente 40 a 60 y en particular preferiblemente 40 a 50 % molar, referido a los componentes ii-a) y ii-b), de un ácido dicarboxílico aromático o mezclas de ellos, preferiblemente como se cita a continuación: ácido tereftálico,

ii-c) 98,5 a 100 % molar, referido a los componentes ii-a) a ii-b), 1,4-butanodiol y 1,3-propanodiol; y

ii-d) 0 a 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 0,2 % en peso, referido a los componentes ii-a) a ii-c), un agente de alargamiento de cadena, en particular un isocianato di o polifuncional, preferiblemente hexametildiisocianato y dado el caso un agente de ramificación preferiblemente: trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerina.

Como diácidos alifáticos y los correspondientes derivados ii-a entran en consideración en general aquellos con 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 10 átomos de carbono. Ellos pueden ser tanto lineales como también ramificados. Sin embargo, en principio pueden usarse también ácidos dicarboxílicos con un número mayor de átomos de carbono, por ejemplo con hasta 30 átomos de carbono.

Como ejemplos se mencionan: ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido α -cetoglutarico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, ácido subérico (ácido subérico) y ácido itacónico. Al respecto, pueden usarse los ácidos dicarboxílicos o sus derivados que forman ésteres, individualmente o como mezcla de dos o más de ellos.

Preferiblemente se usan ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o sus respectivos derivados que forman ésteres o mezclas de ellos. De modo particular preferiblemente se usan ácido adípico o ácido sebácico o sus derivados que forman ésteres o mezclas de ellos.

En particular se prefieren los siguientes poliésteres alifáticos-aromáticos: polibutilenadipatotereftalato (PBAT), polibutilensebacatotereftalato (PBSeT).

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados ii-b que forman ésteres pueden ser usados individualmente o como mezcla de dos o más de ellos. De modo particular preferiblemente se usa ácido tereftálico o sus derivados que forman ésteres como dimetiltereftalato.

Los dioles ii-c - 1,4-butanodiol y 1,3-propanodiol – son accesibles como materias primas renovables. Pueden usarse también mezclas de los mencionados dioles.

Por regla general se usa 0 a 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1,0 % en peso y en particular preferiblemente 0,1 a 0,3 % en peso, referido al peso total del poliéster, de un agente de ramificación y/o 0,05 a 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1,0 % en peso, referido al peso total del poliéster, de un agente de alargamiento de cadena (ii-d). Preferiblemente el agente de ramificación y el agente de alargamiento de cadena (ii-d) son iguales al agente de ramificación y agente de alargamiento de cadena (i-d) descritos detalladamente antes.

Los poliésteres ii exhiben por regla general un promedio aritmético de peso molecular (M_n) en el intervalo de 5000 a 100000, en particular en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 15000 a 38000 g/mol, un promedio ponderado de peso molecular (M_w) de 30000 a 300000, preferiblemente 60000 a 200000 g/mol y una relación M_w/M_n de 1 a 6, preferiblemente 2 a 4. El número de viscosidad está entre 50 y 450, preferiblemente de 80 a 250 g/mL (medido en o-diclorobenceno/fenol (relación de peso 50/50)). El punto de fusión está en el intervalo de 85 a 150, preferiblemente en el intervalo de 95 a 140 °C.

La MVR (rata de volumen en fundido) de acuerdo con EN ISO 1133-1 DE (190 °C, 2,16 kg de peso) está en general en 0,5 a 20, preferiblemente en 5 a 15 cm³/10 min. Los números de ácido de acuerdo con DIN EN 12634 están en general en 0,01 a 1,2 mg KOH/g, preferiblemente en 0,01 a 1,0 mg KOH/g y en particular preferiblemente en 0,01 a 0,7 mg KOH/g.

Como componente iii rígido se usa ácido poliláctico (PLA).

Preferiblemente se usa ácido poliláctico con el siguiente perfil de propiedades:

- una rata de volumen en fundido (MVR a 190° C y 2.16 kg de acuerdo con ISO 1133-1 DE) de 20 a 50 y en particular de 30 a 40 cm³/10 minutos
- un punto de fusión bajo 240 ° C
- 5 • un punto de vidrio (Tg) mayor a 55 °C
- un contenido de agua inferior a 1000 ppm
- un contenido residual de monómero (lactida) de menos de 0.3%
- un peso molecular mayor a 80 000 Dalton.

10 Los ácidos polilácticos preferidos son por ejemplo NatureWorks® 6201 D, 6202 D, 6251 D, 3051 D y en particular 3251 D así como tipos cristalinos de ácido poliláctico de la compañía NatureWorks.

15 El ácido poliláctico iii es usado en una fracción de porcentaje en peso, referida a los componentes i y iv, de 15 a 24%, preferiblemente de 15 a 20%. Con ello, preferiblemente el ácido poliláctico iii forma la fase dispersa y el poliéster i forma la fase continua o es parte de una fase cocontinua. Las mezclas de polímero con poliésteres I en la fase continua o como parte de una fase cocontinua exhiben una mayor estabilidad al moldeo en caliente que las mezclas de polímero en las cuales el ácido poliláctico iii forma la fase continua. Para garantizar una buena estabilidad al moldeo en caliente en el artículo moldeado por inyección (temperatura HDT-B de acuerdo con DIN EN ISO 75-2:2004-09 de 85 a 105 °C) la relación del componente i al componente iii en el material compuesto a partir del cual el artículo es fabricado, debería ser de 2,2 a 3,2 y preferiblemente 2,5 a 3,1.

20 Por regla general se usa 10 a 35 % en peso, en particular 18 a 30 % en peso y de modo particular preferiblemente 18 a 25 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de por lo menos un material iv mineral de relleno elegido de entre el grupo consistente en: tiza, grafito, yeso, negro de humo, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wolastonita, mica, montmorillonita, talco y fibras minerales.

25 Como materiales de relleno son particularmente preferidos tiza y talco. De modo interesante se ha establecido que mediante la adición de tiza puede mejorarse aún la capacidad de degradación biológica del artículo. A su vez, con talco se aumenta de manera más efectiva el módulo E y mejora la estabilidad al moldeo en caliente.

30 Además el material compuesto de los componentes i a iv de acuerdo con la invención puede contener otros aditivos conocidos por los expertos. Por ejemplo, los aditivos corrientes en la técnica de los plásticos como estabilizantes; agentes de formación de núcleo como los materiales iv minerales de relleno ya mencionados anteriormente o también ácido poliláctico cristalino; lubricantes y agentes de separación como estearato (en particular estearato de calcio); suavizantes (plastificantes) como por ejemplo ésteres de ácido cítrico (en particular acetil-tributilcitrato), ésteres de ácido glicérico como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol, tensioactivos como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras como por ejemplo erucamida, estearamida o behenamida, cera de abejas o éster de cera de abejas; antiestáticos, sustancias que absorben UV; estabilizantes contra UV; agentes antiniebla o colorantes. Los aditivos son usados en concentraciones de 0 a 2 % en peso, en particular 0,1 a 2 % en peso referidas al material compuesto i a iv de acuerdo con la invención. Los plastificantes pueden estar presentes en 0,1 a 10 % en peso en el material compuesto i a iv de acuerdo con la invención.

35 Han probado ser particularmente ventajosas las muestras de tiza y talco. Para ello se ha establecido como ventajosa una relación de mezcla de 1:5 a 5:1, preferiblemente de 1:3 a 3:1 y en particular de 1:2 a 1:1.

40 En el sentido de la presente invención, el rasgo de "degradable biológicamente" es satisfecho para una sustancia o una mezcla de sustancias, cuando estas sustancias o mezclas de sustancias exhibe de modo correspondiente con DIN EN 13432 un grado porcentual de degradación biológica de por lo menos 90% después de 180 días.

45 En general, la capacidad de degradación biológica conduce a que (mezclas de) poliéster se descompongan en un intervalo de tiempo medido y verificable. La degradación puede ocurrir por vía enzimática, hidrolítica, oxidativa y/o por acción de radiación electromagnética, por ejemplo radiación UV, y usualmente es causada de manera predominante mediante la acción de microorganismos como bacterias, levaduras, hongos y algas. La capacidad de degradación biológica es cuantificada por ejemplo mediante la mezcla de poliésteres con compost y almacenamiento por un tiempo determinado. Por ejemplo, de acuerdo con DIN EN 13432 (se hace referencia a ISO 14855), durante el compostaje se deja pasar aire libre de CO₂ a través de compost madurado y se somete éste a un programa definido de temperatura. Con ello, se define la capacidad de degradación biológica mediante la relación de liberación neta de CO₂ de la muestra (después de descontar la liberación de CO₂ por el compost, sin muestra) a

la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra), como grado porcentual de la degradación biológica. El (las mezclas de) políester degradables biológicamente muestran por regla general ya después de pocos días del compostaje, claro aspecto de degradación, como crecimiento de hongos, formación de grietas y de perforaciones.

- 5 Por ejemplo en ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4 se describen otros métodos para la determinación de la capacidad de degradación biológica.

10 El moldeo por inyección, que se denomina también como fundición en troquel o procedimiento de fundición en troquel, se trata de un procedimiento de moldeo, que es usado muy frecuentemente en el procesamiento de plásticos. En el moldeo por inyección se fabrican en gran cantidad de manera extraordinariamente económica partes moldeadas que pueden ser utilizadas directamente. De manera simplificada, el procedimiento funciona como sigue: en una máquina de moldeo por inyección, que consiste en un cilindro que puede ser calentado, en el cual gira un eje sinfín, se funde el respectivo material termoplástico ("masa para moldear"), y se inyecta en un molde de metal ("herramienta"). El espacio vacío de la herramienta determina la forma y estructura superficial de la parte lista. Pueden producirse hoy partes de claramente menos de un gramo hasta en el ámbito de dos dígitos de kilogramos.

15 Mediante moldeo por inyección se producen objetos cotidianos con elevada exactitud, de manera económica y en corto tiempo. Al respecto, la naturaleza de la superficie de la respectiva parte puede ser elegida casi libremente por los constructores. Desde superficies lisas para aplicaciones ópticas, mediante texturas superficiales para zonas agradables al tacto, hasta patrones o huecograbados, se deja representar una multiplicidad de estructuras superficiales.

20 El procedimiento de moldeo por inyección es adecuado por razones económicas, en particular para la producción de grandes números de piezas, como artículos para empaque.

25 Están ampliamente distribuidos artículos como depósitos para cajas de chocolates, insertos de cartón para juguetes, ampollas plegables para todos los artículos pequeños posibles en paredes de mallas perforadas en venta al por menor, recipientes para yogur o margarina. Un artículo preferido son las tapas para vasos para café u otros vasos para bebidas calientes, así como contenedores para embotellar alimentos calientes.

30 Un artículo moldeado por inyección preferido de modo particular es la cápsula para café. Se entiende por cápsula para café un recipiente de en total de 1 ml a 80 ml, preferiblemente 3 a 50 ml. Este recipiente está lleno con un alimento en polvo, en particular café en polvo o una mezcla de alimentos en polvo. Se entiende por alimento, aparte de café, té, leche, cacao y extractos de sopa. La forma del recipiente puede ser simétrica por rotación, cónica, esférica, como también angular, sin embargo preferiblemente simétrica por rotación y principalmente cilíndrica. Este recipiente sirve por un lado para el almacenamiento de el/los alimentos así como para la preparación de una bebida acuosa caliente, que es preparada mediante el flujo de agua caliente (entre 60 y 100 °C) en una etapa subsiguiente. Mediante el flujo en el recipiente, el agua que fluye disuelve sustancias de sabor y sustancia de sabor amargo y forma así la bebida caliente. El recipiente debería ser manufacturado mediante moldeo por inyección. El espesor de la pared usado para ello de la lámina plana de la cual son fabricados los recipientes, tiene un espesor de 100 a 35 1000 µm, preferiblemente 250 a 800 µm, y en particular de 155 a 550 µm. El artículo puede consistir en una y preferiblemente en varias capas. Por lo menos una capa contiene el material compuesto descrito al principio, de los componentes i) a iv). Otra capa del recipiente moldeado listo forma preferiblemente una capa que forma barrera. La construcción en varias capas puede ser producida mediante extrusión de varias capas en la fabricación de la lámina 40 plana, así como también ser aplicada como capa después de la fabricación de la lámina plana: por ejemplo mediante extrusión, impresión, atomización o aspersion, en principio con la aplicación de una de una dispersión, una laca u otro sistema a base de polímero o sistema que incluye polímero o la aplicación de una capa metálica o que contiene óxido, preferiblemente sin embargo mediante una capa a base de polímero o metalizada. Como capa metalizada entra en consideración por ejemplo aluminio, como capa a base de polímero son adecuadas capas que 45 contienen ácido poliglicólico (PGA), polihidroxicanoatos (PHA) como por ejemplo poli-3-hidroxitirato (PHB), poli-3-hidroxitirato-co-3-hidroxicvalerato (PHB(V)), poli-3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato (PHB(H)) o poli-3-hidroxitirato-co-4-hidroxicvalerato; polivinilalcohol (PVOH), cloruro de polivinilideno (PVDC) o etilvinilalcohol (EVOH). Esta capa de barrera se caracteriza por una tasa de transmisión de oxígeno (*oxygen transmission rate* (OTR)) medida en el total de material compuesto de láminas después de la producción del recipiente, de acuerdo 50 con ASTM D1434, de 0 a 1000 g/m²/d, así como una tasa de transmisión de vapor de agua (*water vapor transmission rate*) de acuerdo con ASTM F1249 de 0 a 1000 g/m²/d, así como preferiblemente una simultánea barrera a los aromas.

55 Se alcanza también la buena barrera al oxígeno o barrera a los aromas, por medio de un empaque exterior para una o varias cápsulas para café. Los empaques exteriores adecuados pueden ser láminas de plástico o láminas de papel recubiertas con una película de barrera.

Para el procedimiento de moldeo por inyección son adecuados en particular materiales compuestos de los

componentes i a iv con una MVR (190 °C, 2,16 kg) de acuerdo con ISO 1133-1 del 1 de marzo de 2012 de 8 a 50 cm³/10 min, en particular preferiblemente 14 a 40 cm³/10 min.

Mediciones técnicas de aplicación:

5 Los pesos moleculares Mn y Mw de los poliésteres parcialmente aromáticos fueron determinados de acuerdo con DIN 55672-1 mediante SEC: agente de elución hexafluoroisopropanol (HFIP) + 0,05 % en peso de sal de potasio de ácido trifluoroacético; la calibración ocurrió con estándares de polimetilmetacrilato de distribución estrecha.

La determinación de los números de viscosidad ocurrió de acuerdo con DIN 53728 parte 3, 3 de enero de 1985, viscosimetría capilar. Se usó un viscosímetro Mikro-Ubbelohde, tipo M-II. Como solvente se usó la mezcla: fenol/o-diclorobenceno en la relación de peso 50/50.

10 El módulo E fue determinado por medio de un ensayo de tracción sobre barras de tensión con un espesor de aproximadamente 420 µm de acuerdo con ISO 527-3: 2003.

15 La resistencia al impacto según Charpy fue determinada de acuerdo con DIN EN 179-1/1 eU:2000+Amd.A (medida a 23 °C, 50% de humedad relativa). Los cuerpos de muestra (80mm x 10 mm x 4 mm), montados cerca a sus extremos como barra horizontal, son cargados mediante un golpe individual de un péndulo, en el que la línea de impacto está en la mitad entre los dos empalmes de los cuerpos de prueba y (los cuerpos de prueba) son curvados con una elevada velocidad nominal constante (2,9 o 3,8 m/s).

20 La estabilidad al moldeo en caliente HDT-B fue determinada de acuerdo con DIN EN ISO 75-2:2004-9. Se deja un cuerpo estándar de prueba a una flexión de tres puntos, bajo carga constante, para generar una tensión de flexión (HDT/B 0.45 MPa), que es indicada en la parte en cuestión de esta norma internacional. Se eleva la temperatura con velocidad uniforme (120 K/h), y se mide el valor de temperatura al cual se alcanza una flexión estándar establecida, que corresponde al aumento establecido de elongación por flexión (0.2%),

1. Sustancias de partida

Poliéster i:

25 i-1 Polibutilensuccinato: GS-Pla® FZ71-PD de la compañía Mitsubishi Chemical Corporation (MVR a 22 cm³/10 min (190°C, 2,16 kg))

Poliéster ii:

ii-1 polibutilenadipato-cotereftalato: ecoflex® F A1300 de la compañía BASF SE (MVR a 8,5 cm³/10 min (190 °C, 2,16 kg))

30 ii-2 polibutilensebacato-cotereftalato: ecoflex® FS A1300 de la compañía BASF SE (MVR a 8,5 cm³/10 min (190 °C, 2,16 kg))

Componente iii:

iii-1 ácido poliláctico: (PLA) Ingeo® 3251 D de la compañía NatureWorks (MVR a 35 cm³/10 min (190°C, 2,16 kg))

Componente iv:

iv-1 Talco IT extra de la compañía Mondo Minerals

35 2. Formación del material compuesto

Los materiales compuestos listados en la tabla 1 fueron manufacturados en un extrusor del tipo Coperion MC 40. Se ajustaron a 250°C las temperaturas a la salida. A continuación se realizó granulación del extrudido bajo agua. A continuación de la producción del granulado, se secó éste a 60°C.

3. Fabricación del artículo (procedimiento general AV)

40 El material transformado en material compuesto es conducido a una máquina de moldeo por inyección del tipo Ferromatik Millacron K65 con un tornillo sinfín de 30,00 mm. La herramienta de moldeo por inyección era una herramienta de una o varias cavidades con canal caliente abierto. Se manufacturó por medio de la herramienta CAMPUS de las normas ISO 179/1eU e ISO 527-1/-2. La temperatura de la herramienta era 30°C, se llenaron las herramientas con una presión de 560 bar y una presión posterior de 800 bar.

45

ES 2 688 824 T3

Tabla 1- artículo fabricado con AV

Ejemplo	Comparación V1	2	3	Comparación V4	Comparación V5
Materiales compuestos* (datos en porcentajes en peso)					
i-1	59,8	56	52,5	48,9	45,2
ii-2	0	5	10	15	20
iii-1	22,2	21	19,5	18,1	16,8
iv-1	18	18	18	18	18
i/iii-Verth.	2,69	2,67	2,69	2,70	2,69
Artículo fabricado mediante AV					
HDT/B(° C)	94,3	88,3	83,3	79,0	73,1
Charpy (kJ/m ²)	76,2	94,5	119	150	190
Módulo E (Mpa)	2625	2105	1827	1563	1329
MVR (cm ³ /10 min)	20,6	15,3	14,8	14,2	13,8

• los materiales compuestos contenían en cada caso 0.3 % en peso de ácido erúxico, referido al material compuesto

5 Los ejemplos 2 y 3 muestran, en comparación con V1, una resistencia al impacto claramente mejor, simultáneamente la estabilidad al moldeo en caliente (HDT/B) permanece en un nivel muy alto. Cantidades mayores de poliésteres ii-2 alifáticos-aromáticos (véase V4 y V5) conducen a artículos moldeados por inyección con insatisfactoria estabilidad al moldeo (HDT/B).

10 Los artículos moldeados por inyección descritos en el documento EP 2 540 779 exhiben bien sea un bajo desempeño de resistencia al impacto (adición de talco) o una baja estabilidad al moldeo en caliente (adición de tiza). Los artículos moldeados por inyección que contienen tiza exhiben además una baja barrera al ácido.

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado por inyección con una temperatura HDT-B de acuerdo con DIN EN ISO 75-2:2004-09 de 79 a 105 °C que contiene:
- 5 i) 47 a 59 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de un poliéster degradable biológicamente, que contiene:
- i-a) 90 a 100 % molar, referido a los componentes a a b, de ácido succínico;
- i-b) 0 a 10 % molar, referido a los componentes a a b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos C₆-C₂₀;
- i-c) 98 a 102 % molar, referido a los componentes a a b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;
- 10 i-d) 0 a 1 % en peso, referido a los componentes a a c de un agente de alargamiento de cadena o agente de ramificación;
- ii) 3 a 14 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de un poliéster alifático-aromático que contiene:
- ii-a) 30 a 70 % molar, referido a los componentes ii-a a ii-b, de un ácido dicarboxílico C₆-C₁₈;
- ii-b) 30 a 70 % molar, referido a los componentes ii-a a ii-b, de ácido tereftálico;
- 15 ii-c) 98 a 100 % molar, referido a los componentes ii-a a ii-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;
- ii-d) 0 a 1 % en peso, referido a los componentes a a c de un agente de alargamiento de cadena o agente de ramificación;
- iii) 15 a 24 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de ácido poliláctico;
- 20 iv) 10 a 35 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de por lo menos un material mineral de relleno;
- en el que para los materiales en compuestos de los componentes i a iv es válido que la relación del componente i al componente iii en el material compuesto es de 2,2 a 3,2 y la MVR de acuerdo con DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2012 (190°C, 2,16 kg) del material compuesto es de 8 a 50 cm³/10 min.
2. Artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación del componente i componente iii es de 2,5 a 3,1.
- 25 3. Artículo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el poliéster i exhibe una MVR de acuerdo con DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2012 (190°C, 2,16 kg) de 15 a 40 cm³/10 min.
4. Artículo de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, en el que el poliéster ii exhibe una MVR de acuerdo con DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2012 (190°C, 2,16 kg) de 5 a 15 cm³/10 min.
- 30 5. Artículo de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, en el que el ácido poliláctico iii exhibe una MVR de acuerdo con DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2012 (190°C, 2,16 kg) de 30 a 40 cm³/10 min.
6. Artículo de acuerdo con la reivindicación 1 a 5, el cual exhibe por lo menos 20 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de un material iv de relleno mineral.
7. Artículo de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el material iv de relleno mineral es talco.
- 35 8. Artículo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 con una resistencia al impacto según Charpy, de acuerdo con DIN EN 179-1/1eU:2000, mayor a 80 kJ/m².
9. Artículo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 con un volumen de llenado de 1 a 80 ml, con una rata de transmisión de oxígeno de acuerdo con ASTM D1434 de 0 a 1000 g/m²/d, adecuado para la fabricación de cápsulas para café.
- 40 10. Uso de un artículo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 como vajilla para microondas o tapa de recipientes para bebidas calientes.