TEJIDOS BIODEGRADABLES, MEZCLA MAESTRA Y MÉTODO PARA LA CONFECCIÓN DE FIBRAS BIODEGRADABLES

La presente invención hace referencia a composiciones de polímeros adecuadas para tejidos, que también son biodegradables en un plazo útil razonable corto en comparación con la mayoría de los polímeros comunes.

Antecedentes

Los tejidos son fundamentales para la cultura humana y han sido fabricados y utilizados por los seres humanos durante miles de años. Los primeros productos textiles se tejieron, y se siguen tejiendo, a partir de fibras naturales tales como lino, lana, seda y algodón. Más recientemente, los hilados, tejidos y fibras textiles también se producen industrialmente a partir de polímeros, tales como poliéster, olefinas de nylon, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos. Muchos polímeros modernos pueden utilizarse para confeccionar una variedad casi interminable de formas y productos atractivos, duraderos y resistentes al agua. En muchos casos, estas fibras o hilos sintéticos (en función de la técnica y el producto final deseados) pueden mezclarse con fibras naturales para obtener productos finales con características deseadas de materiales naturales y sintéticos.

Si bien la durabilidad y la resistencia al agua son características deseables, estas mismas propiedades pueden conducir a problemas ambientales secundarios. Los tejidos producidos a partir de fibras poliméricas no se biodegradan naturalmente de la misma forma que las fibras naturales tales como algodón y lana, y pueden permanecer en vertederos y agua (por ejemplo, lagos, océanos) durante cientos de años o más. Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, casi 44 millones de libras de tejidos (poliméricos) sintéticos terminan en los vertederos a diario. Además, una gran parte de las microfibras que se desprenden de las prendas durante el ciclo de lavado quedan atrapadas en los lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales. El lodo finalmente se convierte en biosólidos que se envían al vertedero o se usan como fertilizante. Estas microfibras poliméricas se acumulan luego en la tierra u otros ambientes terrestres, e incluso pueden tornarse móviles, y eventualmente pueden pasar de ambientes terrestres a acuáticos. De acuerdo con algunas estimaciones, se estima que anualmente se libera alrededor de medio millón de toneladas de microfibras plásticas resultantes del lavado de tejidos hacia el océano. Determinadas microfibras con área superficial elevada pueden absorber grandes cargas de toxinas y asemejarse al plancton microscópico, con lo que finalmente se bioacumulan en la cadena alimentaria en varios órdenes de magnitud. A su vez, debido a que los seres humanos suelen consumir especies de depredadores superiores, tal contaminación con microfibras puede

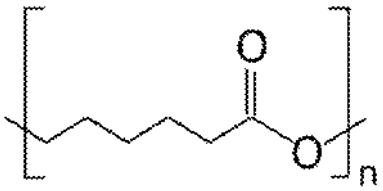
tener un impacto negativo sobre la salud humana.

Como problemas adicionales, algunos artículos tales como las alfombras y la tapicería (tanto residencial como comercial) son voluminosos en relación con las prendas de vestir, y típicamente incorporan hilos más grandes y voluminosos y, por lo tanto, pueden ocupar un espacio significativo en vertederos.

En el contexto no tejido, las ahora omnipresentes “toallitas” de todos los tipos (típicamente una hoja de material no tejido o una hoja de varias capas) abarcan asimismo un espacio significativo, y también pueden tener una tendencia, incluso cuando se consideran “desechables”, a obstruir los sistemas municipales de alcantarillado, particularmente dado el uso creciente de inodoros de bajo volumen y flujo.

En vista de estos problemas ambientales, la creación de polímeros biodegradables ha sido objeto de un intenso interés académico e industrial. Estos incluyen los siguientes ejemplos, que son representativos y no taxativos.

Shah et ál. en “Microbial degradation of aliphatic and aliphatic-aromatic co- polyesters,” Appl. Microbiol. Biotechnol (2014) 98:3437-3447 reseñaron la bibliografía sobre la degradación de los poliésteres y observaron que “la mayoría de los plásticos biodegradables son poliésteres con enlaces ésteres posiblemente hidrolizables, y estos son susceptibles a la hidrólisis mediante despolimerasas”; y que los poliésteres alifáticos se degradan fácilmente en comparación con los ésteres aromáticos debido a su cadena polimérica flexible. Algunos poliésteres, tales como PET, no son biodegradables, tal como se usa ese término en la invención descrita en la presente.



Numerosas patentes han descrito composiciones poliméricas biodegradables. Por ejemplo, en WO 2016/079724, otorgada a Rhodia Poliamida, se modifican composiciones de poliamida para producir fibras de poliamida biodegradables.

En esta patente, la tasa de biodegradación se mide de acuerdo con la norma de evaluación ASTM D5511. En las páginas 8-9, se tratan los abordajes a la biodegradación de la técnica previa, que incluyen: fotodegradación, aditivos prodegradantes tales como sales de metales de transición, y polímeros biodegradables que se degradan rápidamente, dejando atrás una estructura porosa que tiene un área de interfaz grande y baja potencia estructural; estos polímeros biodegradables 10 se enumeran como polímeros a base de almidón, ácido poliláctico, policaprolactona, succinato de polibutileno, polibutileno tereftalato-coadipato y varios otros; sin embargo, la solicitud de patente indica que “desafortunadamente, son necesarias cantidades mayores para que el polímero sea biodegradable, y también son necesarios plastificantes y aditivos compatibles”. Como ejemplos de agentes de biodegradación, esta patente hace referencia a la solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2008/0103232 15, otorgada

a Lake et ál. El agente de biodegradación es favorablemente una mezcla maestra que incluye al menos seis aditivos: (1) compuesto quimioatrayente o de quimiotaxis; (2) ácido glutárico; (3) ácido carboxílico con una longitud de cadena de 5-18 carbonos; (4) polímero biodegradable; (5) resina portadora; y (6) agente de dilatación. El ejemplo de invento confeccionó fibra de poliamida mediante hilado con fusión con 2 % de la mezcla maestra del agente de biodegradación Eco-one® disponible en el mercado. Las fibras resultantes se evaluaron a través de la norma ASTM D5511 y se halló que se degradaban 13.9 % o 15.5 % después de 300 días. Las fibras sin agente de biodegradación se degradaron 2.2 y 2.3 % según la misma evaluación ASTM D5511.

LaPray et ál., en US 2018/0100060, producen artículos biodegradables tales como una película, bolsa, botella, tapa, hoja, caja u otro recipiente, placa o similar que se confeccionan a partir de una mezcla de un polímero con un polímero a base de carbohidrato. La biodegradabilidad se evalúa de acuerdo con normas establecidas, tales como ASTM D-5511 y ASTM D-6691 (condiciones marinas simuladas).

Tokiwa et ál. describen composiciones de resina biodegradables que comprenden una resina biodegradable y un producto de digestión de manano (polisacárido). Tokiwa et ál. enumeran productos de digestión de manano biodegradables que incluyen diversos mannooligosacáridos.

Bastioli et ál., en la patente estadounidense n.º 30 8,466,237, describen un copoliéster alifático-aromático biodegradable confeccionado a partir de 51 al 37 % de un ácido alifático que comprende al menos 50 % de ácido brasílico (ácido 1,11-undecanodicarboxílico) y de 49 a 63 % de un ácido carboxílico aromático. El polímero biodegradable puede modificarse adicionalmente a través de la adición de almidón o succinato de polibutileno y copolimerización con ácido láctico o policaprolactona.

Lake et ál., en la patente estadounidense n.º 9,382,416, describen un aditivo biodegradable para material polimérico que comprende un compuesto quimioatrayente, un ácido glutárico, un ácido 5 carboxílico y un agente de dilatación. Se mencionan los compuestos de furanona como atrayentes de bacterias.

Wnuk et ál., en la patente estadounidense n.º 5,939,467, describen un polímero biodegradable de polihidroxialcanoato que contiene un segundo polímero biodegradable tal como policaprolactona con ejemplos de películas fundidas y sopladas.

Se conoce una variedad de formulaciones biodegradables, típicamente fuera del campo de los tejidos, que no abordan la cuestión de la capacidad de lavado, algunas de las cuales pueden utilizar carbonato de calcio. Por ejemplo, Yoshikawa et ál. en la solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2013/0288322, Jeong et ál. en WO/2005/017015, Tashiro et ál. en la patente estadounidense 9,617,462 y Whitehouse en la solicitud de patente estadounidense 2007/0259584.

A pesar de estos esfuerzos intensivos, siguen siendo necesarios nuevos métodos y materiales que proporcionen tejidos sintéticos duraderos y resistentes al agua, pero que se degraden en los digestores anaerobios de tratamiento de aguas residuales, condiciones de vertedero y entornos marinos. Por lo tanto, sería favorable crear tejidos sintéticos que mantengan sus propiedades deseables, pero que también se degraden más rápidamente que los materiales textiles sintéticos convencionales durante el tratamiento de aguas residuales, en digestores anaerobios, en condiciones de vertedero y en ambientes marinos.

Compendio de la invención:

En un aspecto, la invención proporciona una mezcla maestra, que comprende: 0.2 a 5 % en masa de $CaCO_3$; un poliéster alifático que comprende una unidad de repetición que tiene de dos a seis carbonos en la cadena entre los grupos éster, donde la unidad de repetición de la cadena de 2 a 6 carbonos no incluye carbonos de la cadena lateral; y un polímero portador que comprende PET, nylon, olefinas, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos. Los 2 a 6 carbonos de la unidad de repetición de cadena no incluyen carbonos en el resto de éster (COOR) y si existen carbonos de cadena lateral presentes, podría haber más de 6 carbonos (más carbono de éster) en un grupo de repetición.

En algunas de las modalidades preferidas de cualquiera de los aspectos de la invención, el poliéster alifático comprende una unidad de repetición que tiene de tres a seis carbonos, o de 2 a 4 carbonos, en la cadena entre los grupos éster. En modalidades particularmente preferidas, el poliéster alifático comprende policaprolactona. En algunas modalidades preferidas, la mezcla maestra comprende además succinato de polibutileno (PBS), adipato de succinato de polibutileno (PBSA), ácido poliláctico (PLA), polietersulfona (PES), polihidroxibutirato (PHB), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV), tereftalato de adipato de polibutileno (PBAT), adipato de succinato de polibutileno (PBSA), poli(succinato-co-tereftalato de butileno) (PBST), poli(succinato/tereftalato/isoftalato de butileno)-co-(lactato) PBSTIL y combinaciones de estos. Preferentemente, la mezcla maestra (y el tejido) comprende esencialmente ningún sacárido.

En otro aspecto, la invención proporciona un intermedio fundido, que comprende: un poliéster alifático, que no sea PET, que comprende una unidad de repetición que tiene de dos a seis carbonos en la cadena entre grupos éster, donde la unidad de repetición de cadena de 2 a 6 carbonos no incluye carbonos de la cadena lateral; 0.01 a 0.2 % en masa de $CaCO_3$; y al menos 90 % en masa de PET, nylon, olefinas, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos. Tal como se utiliza en la presente, la frase “que no sea PET” puede expresarse como “que no sea tereftalato de polietileno” o “con la condición de que el poliéster alifático no sea tereftalato de polietileno”.

En un aspecto adicional, la invención proporciona una fibra, que comprende: un poliéster alifático, que no sea PET, que comprende una unidad de repetición que tiene de dos a seis carbonos en la cadena entre grupos éster, donde la unidad de repetición de cadena de 2 a 6 carbonos no incluye carbonos de la cadena lateral; 0.01 a 0.2 % en masa de $CaCO_3$; y al menos 90 % en masa de PET, nylon, olefinas, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos.

En diversas modalidades, el tejido puede tener una o cualquier combinación de las siguientes propiedades: biodegradabilidad tal que, al someterse a las condiciones de ASTM D5511 durante 266 días, el tejido se descompone al menos 40 %, al menos 50 %, dentro del intervalo de 40 % a alrededor de 80 %, o un intervalo de 40 % a alrededor de 75 %; donde los productos de descomposición de las evaluaciones ASTM son principalmente metano y dióxido de carbono; una estabilidad dimensional tal que el tejido conserve su forma y se contraiga menos que 10 %, menos que 5 % o menos que 3 % al someterse a las condiciones de la prueba de lavado doméstico AATCC 135-2015 1IIAii (lavado a máquina a 80 °F, secado en secadora, cinco ciclos de lavado); donde el tejido es de color y posee una estabilidad del color de al menos Grado 3, al menos Grado 4 o Grado 5 cuando se somete a las condiciones de AATCC 61-2013 2A (mod 105 °F) o AATCC 8-2016 o AATCC 16.3-2014 (Opción 3, 20 AFU); una resistencia a la rotura de al menos 20 psi, preferentemente al menos 50 psi, al menos 100 psi, dentro del intervalo de 50 a alrededor de 200 psi, o de 50 a alrededor de 150 psi, cuando se somete a las condiciones de ASTM D3786/D3886M-13; y una capacidad de absorción tal que al someterse a las condiciones de AATCC 197-2013; Opción B: el tejido absorbe agua a una distancia de al menos 10 mm o al menos 20 mm, o en un intervalo de alrededor de 10 o alrededor de 20 mm a alrededor de 150 mm en 2 minutos.

En aun otro aspecto, la invención proporciona un método para la confección de fibras, hilo o tela que comprende: mezclar la mezcla maestra descrita en la presente para formar un polímero que comprende: PET, nylon, olefinas, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos para formar una mezcla fundida; extruir la mezcla para formar filamentos; y enfriar los filamentos. Estos filamentos pueden texturizarse y tejerse (“hilado de filamentos”), conformar telas no tejidas o cortarse en formas para aplicaciones de tela tejida, hilada o no tejida. De manera alternativa, la mezcla fundida puede extruirse para formar precipitados, y estos pueden volver a fundirse después antes de la etapa de extrusión de la mezcla para formar fibras. En un aspecto adicional, la invención proporciona un tejido, que comprende: una fibra que comprende $CaCO_3$ y al menos 90 % en masa de PET, nylon, olefinas, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos, y que posee una biodegradabilidad tal que, al someterse a las condiciones de ASTM D5511 durante 266 días, el tejido se descompone al menos 40 %, al menos 50 %, dentro del intervalo de 40 % a alrededor de 80 % o un intervalo de 40 % a alrededor de 75 %; y donde el tejido comprende una o

más de las siguientes propiedades: una estabilidad dimensional tal que el textil conserve su forma y se contraiga menos que 10 %, menos que 5 % o menos que 3 % al someterse a las condiciones de la prueba de lavado en domicilio AATCC 135-2015 1IIAii (lavado a máquina a 80 F, secado en secadora, cinco ciclos de lavado); donde el textil es de color y posee una estabilidad del color de al menos Grado 3, al menos Grado 4 o Grado 5 cuando se somete a las condiciones de AATCC 61-2013 2A (mod 105 F) o AATCC 8-2016 o AATCC 16.3-2014 (Opción 3, 20 AFU); una resistencia a la rotura de al menos 20 psi, preferentemente al menos 50 psi, al menos 100 psi, dentro del intervalo de 50 a alrededor de 200 psi, o de 50 a alrededor de 150 psi, cuando se somete a las condiciones de ASTM D3786/D3886M-13; y una capacidad de absorción tal que al someterse a las condiciones de AATCC 197-2013; Opción B, el textil absorbe agua a una distancia de al menos 10 mm o al menos 20 mm, o en un intervalo de alrededor de 10 o alrededor de 20 mm a alrededor de 150 mm en 2 minutos.

Las ventajas de la invención pueden incluir, en algunas modalidades preferidas, una mayor biodegradabilidad por % en masa de una mezcla maestra; mayor durabilidad de la fibra o tejido en comparación con otros tratamientos de biodegradabilidad; mejor mantenimiento de las propiedades del tejido o de la fibra.

Lo que antecede y otros objetos y ventajas de la invención, así como la forma en que se logran, se esclarecerá en función de la descripción detallada que figura más adelante, tomada en conjunto con las figuras adjuntas.

Breve descripción de las figuras

Las Figuras 1-5 son gráficas de porcentaje (%) de biodegradación en función del tiempo transcurrido (expresado en días) para varias modalidades de la presente invención junto con ejemplos de control de materiales celulósicos y polímeros convencionales.

La Figura 6 es una micrográfica de SEM de fibras parcialmente digeridas de acuerdo con la invención.

La Figura 7 es una serie de fotografías que ilustran la evaluación en la planta de la invención.

Descripción detallada de la invención

Glosario

Un “poliéster alifático” contiene unidades de éster repetitivas con cadenas de hidrocarburos que comprenden cadenas abiertas (no aromáticas). Estas pueden ser homopolímeros, copolímeros que contienen solo grupos alifáticos o copolímeros que contienen tanto grupos alifáticos como grupos arilo.

Un “polímero portador” es un polímero de la mezcla maestra que es igual, o es compatible y

miscible, con el polímero en el que se mezcla la mezcla maestra.
Denier (Dpf) es el peso en gramos de 9000 metros del filamento individual. Puede calcularse al tomar el denier del hilo y dividirlo entre la cantidad de filamentos del conjunto de hilos.
A los fines de la presente invención, un polímero no biodegradable es uno que se degrada 10 % o menos después de 266 días de la evaluación de acuerdo con ASTM D-5511.
PET, nylon y elastano tienen el significado convencional. El nylon es una poliamida; uno de los nylons preferidos es el nylon 6,6. El elastano es un copolímero de poliéter-poliurea.
Los polímeros son moléculas grandes (peso molecular de más de 100 Daltons, típicamente miles de Daltons) que comprenden muchas unidades de repetición.
Un tejido es un tipo de material compuesto por fibras, filamentos o hilados naturales y/o sintéticos 5, y puede encontrarse en forma de material tejido, hilado o no tejido.
El experto en la técnica comprende la expresión “tela no tejida”, y esta utiliza en la presente de forma congruente con este entendimiento, que incluye definiciones como las de Tortora, Phyllis G. y Robert S. Merkel. Fairchild's Dictionary of Textiles. 7ma ed. Nueva York, NY: Fairchild Publications, 2009, página 387.
Por lo tanto, una tela no tejida es “una estructura textil producida por la unión o el entrelazado de fibras, o ambos; confeccionada a través de medios mecánicos, químicos, térmicos o solventes y combinaciones de estos”. Los ejemplos de métodos para formar la tela básica incluyen el cardado de fibras, hilatura a chorro de aire y formación en húmedo. Estos tejidos pueden fijarse o unirse a través del uso de adhesivos, que incluyen fibras de baja fusión intercaladas entre el tejido, enlaces térmicos para polímeros termoplásticos adecuados, punzonado, spunlace (cohesión por chorro de agua) y procesos de hilado continuo.
El experto en la técnica entiende que, en las técnicas textiles, la palabra “hilado” tiene dos definiciones distintas, ambas de contexto claro. Al formar un filamento sintético, el término “hilado” hace referencia a la etapa de extruir el polímero fundido para componer un filamento.
En el contexto de las fibras naturales, o fibras discontinuas cortadas de filamentos sintéticos texturados, el término “hilado” se utiliza en su sentido más histórico (que data de la antigüedad) de trenzar los filamentos para formar una estructura cohesiva de hilo a partir de la cual pueden tejerse telas.
Como referencia general, Phyllis G. Tortora y Robert S. Merkel, *Fairchild's Dictionary of Textiles 7a Edición,* Nueva York, Fairchild Publications 2009, proporciona muchas otras definiciones reconocidas por los expertos en la técnica (personas calificadas).
Los protocolos de evaluación ASTM y AATCC se consideran normas de la industria. Estos protocolos no suelen cambiar significativamente con el tiempo; sin embargo, si surge alguna pregunta sobre las fechas de estas normas, no especificadas en este documento, se seleccionará

la norma vigente a enero de 2018.

A menos que se defina lo contrario, el término “porcentaje” o el símbolo “%” hace referencia al porcentaje de masa (“% en masa”), que en esta memoria descriptiva tiene el mismo significado que “porcentaje de peso” o “porcentaje en peso”. El experto en la técnica entiende estos usos en el contexto.

La formulación de mezcla maestra que permite la biodegradación comprende típicamente un polímero portador. El polímero portador se formula preferentemente para que coincida con la matriz (es decir, el polímero no biodegradable). Por lo tanto, en ejemplos de modalidades, el polímero portador se selecciona del grupo que consiste en PET, nylon, olefinas, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos. Como lo demuestran los ejemplos, se ha demostrado que PET y nylon, junto con otros componentes de la invención, dan como resultado una biodegradabilidad superior en un tejido lavable.

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que la adición de carbonato de calcio en la mezcla maestra aumenta sustancialmente la biodegradabilidad de los tejidos resultantes y evita al mismo tiempo efectos negativos sobre la capacidad de lavado.

Si bien la invención no está limitada por el mecanismo por el cual funciona el carbonato de calcio, y aunque los inventores no desean limitarse a ninguna teoría en particular, la siguiente hipótesis parece razonable. La presencia de partículas inorgánicas microscópicas de carbonato de calcio mezcladas en una matriz polimérica orgánica homogénea introduce una plétora de puntos de nucleación para la biodegradación. Este carbonato de calcio se dosifica simultáneamente con otros ingredientes biodegradables, lo que hace que los puntos de nucleación estén muy cerca de estos ingredientes. Los iones de calcio pueden desempeñar un papel importante en el crecimiento de bacterias. Las proteínas de unión al calcio presentes en las bacterias ayudan en la transducción de señales, y pueden ayudar en el proceso importante de quimiotaxis positiva, donde las bacterias se mueven hacia concentraciones mayores de un químico.

De acuerdo con esta hipótesis, la descomposición del polímero en monómeros y oligómeros mediante hidrólisis de los enlaces de éster a través de la acción de bacterias anaerobias se acelera con la presencia de carbonato de calcio disperso. La presencia de dióxido de carbono, un subproducto metabólico, también puede mejorar la disolución del carbonato de calcio presente en la matriz polimérica.

Otro mecanismo en el que las proteínas de unión al calcio y el calcio en las bacterias pueden desempeñar un papel importante es en la detección de quórum; es decir, un medio de comunicación en las bacterias optimizado para el crecimiento de la población. Las bacterias individuales funcionan para crear un hidrogel, compuesto por bacterias y materiales poliméricos extracelulares que crean una comunidad funcional coordinada. Esta estructura macroscópica

magnifica la acción bacteriana y ayuda a conducir a la biodegradación de polímeros de acuerdo con la invención, especialmente las microfibras con área superficial grande que pueden incorporarse en tal hidrogel.

La formulación de mezcla maestra está integrada en la matriz polimérica. Como aspecto adicional de la hipótesis, la parte química del ataque hidrolítico a las cadenas de polímeros comienza desde dentro. La mezcla maestra dispersa dentro de la matriz crea puntos de nucleación para el ataque y multiplica exponencialmente el área superficial de la fibra. Las enzimas bacterianas atacan desde el exterior, hacia adentro. Las bacterias, que se encuentran en el intervalo de 1 micrón, inicialmente funcionan en las fibras textiles desde el exterior, pero a medida que la matriz polimérica se disuelve y se descompone, se expone una nueva área superficial. Con la formación de una comunidad bacteriana coordinada en el hidrogel, las cadenas poliméricas grandes se descomponen en cadenas oligoméricas y se descomponen en monómeros y se digieren en CO_2 y CH_4.

Como resultado, puede considerarse que la mezcla maestra de la invención actúa en dos fases: fisicoquímica al comienzo en la descomposición en fracciones más pequeñas y bioquímica en la segunda mitad para digerir el material 25.

En algunas modalidades, las fibras de los hilos o tejidos tienen un denier por filamento (dpf) en el intervalo de 1 a 50 o 2 a 30, o tanto como 1000. No se considera que el denier de las fibras es fundamental en la biodegradabilidad porque los tejidos fibrosos generalmente tendrán un área superficial suficiente para contribuir al crecimiento de bacterias.

En ejemplos de modalidades, la mezcla maestra comprende al menos 0.5 % en masa de carbonato de calcio; en algunas modalidades hasta 10 % de carbonato de calcio, en algunos casos entre alrededor de 0.5 a 5 % de carbonato de calcio, y típicamente, al menos alrededor de 1.0 % de carbonato de calcio. Las composiciones de la invención utilizan preferentemente polvos finos de carbonato de calcio, que tienen preferentemente un tamaño de partícula con promedio de masa de 15 micrones (µm) o menos, 10 µm o menos, en algunas modalidades 7 µm o menos, y puede encontrarse en el intervalo de un tamaño de partículas con promedio masa de 0.1 a 10 µm, de 1 a 8 µm, o de 5 a 8 µm. Como es convencional, el tamaño de partícula puede medirse a través de equipos de fotoanálisis comerciales u otros medios convencionales. El polvo de carbonato de calcio tiene un área superficial de al menos 0.5 metros cuadrados por gramo (m^2/g); en algunos casos, al menos 1.0 m^2/g y, en algunas modalidades, entre 0.5 y 10 m^2/g. Como es convencional, el área superficial puede determinarse a través de un método tal como la norma ISO 9277 para calcular el área superficial específica de los sólidos, que a su vez se basa en la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

En algunas modalidades preferidas, la formulación de mezcla maestra contiene uno o cualquier

combinación de los siguientes: policaprolactona (PCL), polihidroxibutirato (PHB), succinato de polibutileno (PBS), ácido poliláctico (PEA), y poli(adipato de tetrametileneno-cotereftato). La policaprolactona, o mezclas que comprenden PCL como componente alifático de poliéster principal aparentan ser favorables porque, sorprendentemente, se halló que el rendimiento de la PCL es mayor que el del ácido poliláctico (PLA), PHB y PBS.

Debido a que los tejidos deben ser duraderos, las composiciones de mezcla maestra y tejidos deben evitar componentes que afecten la durabilidad de manera negativa. Preferentemente, las composiciones tienen menos de 5 % en masa, más preferentemente menos de 2 % o menos de 1 % de sacáridos; cantidades menores que estas de furanonas; o cantidades menores que estas de componentes orgánicos (a base de carbono) que se filtran durante el lavado. En algunas modalidades, las composiciones de la invención carecen de componentes que disminuyan sustancialmente la durabilidad con el lavado.

Los tejidos tienen preferentemente una estabilidad dimensional tal que el tejido mantiene su forma y se contrae menos de 10 %, menos de 5 % o menos de 3 %, según se mide con la prueba de lavado doméstico AATCC 135-2015 1IIAii (lavado a máquina a 80F, secado en secadora, cinco ciclos de lavado).

Los tejidos o fibras pueden ser de color (tal como rojo, azul, verde, etc.) y, preferentemente, poseen una estabilidad de color de color de al menos Grado 3, al menos Grado 4, o Grado 5, según se mide a través de AATCC 61-2013 2A (mod 105 F), AATCC 8-2016 o AATCC 16.3-2014 (Opción 3, 20 AFU). Una hoja del tejido (por ejemplo, una muestra de tela cortada de una camisa o pantalones) tiene preferentemente una resistencia a la rotura de al menos 20 psi, preferentemente al menos 50 psi, al menos 100 psi, dentro del intervalo de 50 a alrededor de 200 psi o de 50 a alrededor de 150 psi, donde la resistencia a la rotura se mide 30 de acuerdo con ASTM D3786/D3886M-13.

En algunas modalidades preferidas, los tejidos no tienen pelusas ni acumulaciones (Grado 5 según ASTM D 3512M-16).

En algunas modalidades, el tejido absorbe agua; esto es especialmente deseable en la ropa en la cual se absorbe el sudor del portador; en algunas modalidades preferidas, la tela absorbe agua a una distancia de al menos 10 mm o al menos 20 mm, o dentro del intervalo de alrededor de 10 o alrededor de 20 mm a alrededor de 150 mm en 2 minutos; según se mide a través de AATCC 197-2013. Las medidas de los tejidos confeccionados de acuerdo con algunas modalidades de la invención se muestran en las tablas de comparación de evaluaciones de rendimiento (es decir, Tablas 1-7).

En algunos casos, la estructura química precisa dentro de las fibras puede no ser conocida y una, o una combinación, de las propiedades antemencionadas es la forma más exacta y/o precisa de

caracterizar el tejido. La mezcla maestra se mezcla con un polímero no biodegradable tal como el tereftalato de polietileno, nylon, olefinas, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos. A los fines de la presente invención, un polímero no biodegradable es uno que se degrada 10 % o menos (preferentemente 5 % o menos, en algunas modalidades, 3 % o menos y en algunas modalidades entre 2 y 10 % o 2 y 5 %) después de 266 días de evaluación de conformidad con ASTM D-5511 cuando el polímero no contiene los aditivos (dicho de otra forma, antes de mezclarse con la mezcla maestra). La fibra comprende al menos 50 % en masa, más preferentemente al menos 70 %, aún más preferentemente al menos 90 % o al menos 95 %, y en algunas modalidades al menos 99 % de un polímero que se selecciona del grupo que consiste en tereftalato de polietileno (PET), nylon, olefinas, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos.

La invención incluye tejidos que comprenden estas fibras, ya sea como tejidos de un único componente o en mezclas con otras fibras. Muchos tejidos comprenden mezclas de fibras; por ejemplo, los tejidos que contienen elastano a menudo incluyen fibras de algodón. En algunas modalidades, los tejidos incluyen al menos 10 %, al menos 20 %, al menos 50 %, al menos 80 %, al menos 90 % o 100 % de las fibras confeccionadas a partir de tereftalato de polietileno (PET), nylon, olefinas, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos.

Las fibras producidas a partir de la mezcla maestra incluyen típicamente al menos 90 % en masa de un polímero no biodegradable. Debido a que la mezcla maestra se agrega preferentemente en una cantidad de 0.5 a 5 %, preferentemente al menos 1 %, en algunas modalidades entre 1 y 5 %, en algunas modalidades entre 2 y 5 %, y debido a que toda la mezcla maestra está presente en la composición resultante, las fibras resultantes contendrán las cantidades correspondientes de materiales.

La invención también incluye mezclas de intermedios, fibras, hilos y tejidos. Los ejemplos de productos acabados de acuerdo con la presente invención incluyen: telas hiladas, telas tejidas, telas no tejidas, indumentaria, tapicería, alfombras, ropa de cama tal como sábanas o fundas de almohadas, telas de uso industrial para agricultura o construcción. Los ejemplos de indumentaria incluyen: camisas, pantalones, sujetadores, ropa interior, sombreros, abrigos, faldas, vestidos, leotardos, pantalones elásticos y bufandas.

Desde luego, las partículas de carbonato de calcio se muelen hasta alcanzar un tamaño útil para la invención. Expresado de manera funcional, las partículas molidas pueden ser lo más pequeñas posible, y las partículas muy pequeñas no presentan ninguna desventaja.

Sin embargo, un límite superior del tamaño de las partículas se define en parte por el denier, que una persona común describiría en términos de diámetro. En estos términos, el promedio del tamaño de partícula de carbonato de calcio no debe ser mayor que 10 % del diámetro del filamento

extruido, y el tamaño de partícula máximo no debe ser mayor que 20 % del diámetro del filamento extruido, ya que es mucho más probable que los tamaños de partícula mayores que 10 % del diámetro del filamento provoquen una rotura en todas las fases de la producción y el uso.
Tal como se señaló anteriormente, el límite inferior es menos crucial, y la consideración principal es la mayor dificultad y el costo de producción de partículas cada vez más pequeñas.
Por lo tanto, a modo de ejemplo práctico, una fibra de poliéster de un denier (1 D) tiene un diámetro de 10 micrones (μ), lo que significa que el tamaño de partícula del carbonato de calcio no debe superar alrededor de 1 μ. Los expertos podrán seleccionar los tamaños de partícula pertinentes en función de esta relación general de 10 %.
En una relación similar, la composición de mezcla maestra puede producirse en forma de chip sólido para almacenamiento y transporte. El usuario final puede entonces moler el chip hasta alcanzar los tamaños deseados para sus aplicaciones particulares de uso final.
En algunas modalidades, las partículas de mezcla maestra molidas se mezclan luego con un líquido que a su vez será miscible con el polímero final deseado. A modo de ejemplo (no taxativo), el polietilenglicol o el alcohol etílico son adecuados para los procesos de poliéster.
Como consideraciones adicionales, la mezcla maestra preparada puede agregarse al polímero objetivo en etapas alternativas de la producción. Como una opción, la mezcla maestra puede agregarse a una línea de producción de polímeros después de haber confeccionado el polímero, pero mientras el polímero permanece en el estado fundido.
De manera alternativa, la mezcla maestra puede agregarse a una línea de polímeros continua durante la polimerización del polímero objetivo. En tales disposiciones, la mezcla maestra funciona bien si es miscible con la última etapa de la polimerización, por ejemplo, en el polimerizador alto de una línea continua.
Elastano. En el contexto de la invención, elastano puede ser el polímero objetivo para el proceso de mezcla maestra, siempre que el elastano pueda hilarse por fusión. El experto reconoce que las variaciones de elastano se hilan con solvente en lugar de hilarse por fusión, y la invención se utiliza con las versiones de hilado por fusión.
No se pretende que los ejemplos de esta descripción sean taxativos, pero, en diversas modalidades, la invención puede caracterizarse mediante cualquier combinación seleccionada de características. En algunas modalidades, las composiciones pueden definirse, en parte, mediante la ausencia de determinados componentes. En algunas modalidades, se evita que las composiciones incluyan almidón o sacáridos; tales componentes pueden ser excesivamente solubles y llevar a que los tejidos carezcan de una durabilidad suficiente. Los aditivos tales como succinato de polibutileno preferentemente no se copolimerizan con el polímero no biodegradable, sino que forman fases degradables dentro de las composiciones.

En algunas modalidades, las composiciones de la invención evitan poliésteres aromáticos alifáticos.

Las fibras, hilos y telas de la invención pueden caracterizarse por sus propiedades físicas, tal como las evaluaciones ASTM y/o AATCC descritas en los Ejemplos. Por ejemplo, las fibras, hilos y telas pueden definirse según el grado de degradación de acuerdo con una prueba ASTM en función del % en masa de un agente de biodegradación en la fibra.

La composición molecular de los precursores, intermedios y productos finales puede determinarse a través de métodos convencionales, tales como cromatografía de permeación en gel, más preferentemente el análisis de gradientes de las mezclas de polímeros.

El experto comprenderá, desde luego, que luego de utilizar la mezcla maestra junto con el polímero principal, los números de composición cambiarán con respecto a la cantidad relativa de mezcla maestra agregada al polímero principal.

El experto también entenderá que, cuando la invención se considera en su modalidad como un intermedio fundido, la fusión puede extruirse en forma de gránulos o filamento en las aplicaciones textiles más comunes. La extrusión y enfriamiento del material fundido como gránulos brinda la oportunidad de almacenar, enviar y volver a fundir los gránulos en una ubicación distinta, por ejemplo, en la ubicación de un cliente.

Cuando los filamentos enfriados de la composición pueden texturizarse mediante el uso de técnicas conocidas por el experto, después de lo cual la tela puede formarse directamente a partir del filamento texturizado (“hilo de filamento”), o el filamento texturizado puede cortarse en fibras de corte. Tal fibra de corte puede a su vez hilarse para formar un hilo, más comúnmente en un sistema abierto, pero obviamente también puede someterse a hilatura en anillo. A su vez, el hilo puede utilizarse para confeccionar telas (tejidas, hiladas, no tejidas) o puede mezclarse con otro polímero (por ejemplo, rayón), o con fibra natural (algodón o lana) para formar un hilo mezclado que a su vez puede tornarse en telas que tengan la característica de las fibras combinadas.

Cualquier receta de la tabla 1 puede utilizarse en cualquiera de los filamentos, gránulos, fibras discontinuas, fibras discontinuas texturizadas, filamentos texturizados o telas mencionadas en la presente.

Tal como se utiliza en la presente, el término “napa”, “napas” o “formado de napa” hacen referencia a la etapa de acabado conocida de los textiles fabricados, por ejemplo, Tortora, supra, en las páginas 378-79. En este contexto, la invención también es útil en lana polar; es decir, la tela aislante de napa suave típicamente hecha de poliéster.

Cuando se forma como un filamento adecuado, se espera que las composiciones de acuerdo con la invención funcionen muy bien como relleno para prendas con aislamiento.

El experto en la técnica comprende la naturaleza, estructura y muchas variaciones de las prendas

con aislamiento. Básicamente, un material aislante está envuelto en una capa ligera, para la cual es típico el nylon de bajo denier, que a menudo incluye un tratamiento impermeable que puede soportar al menos algunas precipitaciones.

El plumón, desde luego, es el mejor material aislante en función de la capacidad de compresión de peso-en-peso, espesor y relación de calidez con respecto al peso, pero los rellenos sintéticos tales como la ofrecen presente invención menor ofrecen un menor costo y mejores propiedades aislantes cuando tras humedecerse, aunque son ligeramente más pesados y pueden comprimirse ligeramente menos.

Como otro ejemplo, se espera que los filamentos, fibras e hilos de acuerdo con la invención rindan muy bien como una alfombra biodegradable, o porciones de tales alfombras. Tal como lo entiende el experto, una alfombra es una cubierta textil del suelo hecha típicamente de hilos de peine o de capitoneado unidos a una base. Antes de la llegada de los materiales sintéticos, y todavía en uso en la actualidad, el peine típico se confeccionaba a partir de lana y la base estaba hecha de una tela tejida en la cual el hilo podría tejerse, capitonearse o adherirse de otra manera.

El experto en la técnica típicamente utiliza los términos “alfombra” y “tapete” de manera intercambiable, aunque en algún contexto una “alfombra” abarca una habitación completa (“alfombra de pared a pared”) y un “tapete” abarca un área más pequeña que una habitación completa.

Debido a que el material sintético tal como el nylon, polipropileno, poliéster y las mezclas de estos con lana son materiales útiles para alfombra, fibras o hilos formados a partir de la invención son completamente apropiados y útiles para el alfombrado. El experto reconoce una amplia variedad de materiales de base, estructuras de base y medios para unir el peine o el capitoneado a la base. La repetición de todas estas posibilidades sería redundante en lugar de aclarar y el experto puede adoptar los materiales y etapas necesarios en cualquier contexto dado y sin experimentación indebida.

Ejemplos

Se preparó una variedad de composiciones de mezcla maestra con las composiciones que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

N.º de receta	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**
PET	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	39
PCL	49	49	49	49	49	39	49	39	39	39	49	39	39
PLA	10	0	0	0	0	0	0	10	0	0	5	0	0

P3HB (PHA)	0	10	0	5	0	0	0	0	10	10	0	10	10
PBS - versión 1	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0
PBS - versión 2	0	0	10	0	0	20	0	0	0	10	0	10	10
$CaCO_3$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1
PBAT	0	0	0	5	0	0	10	10	10	0	5	0	0
SiO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
Total (en %)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Estas mezclas maestras se mezclaron en tereftalato de polietileno (1 % de la mezcla maestra es típico) y se alimentaron con un alimentador gravimétrico en un bucle cerrado a la extrusora de material fundido equipada con dos hélices. El lote de aditivos se mezcla a 250 ºC y se extruye a través de un troquel estándar en un baño de agua o equipo de enfriamiento equivalente. Después de que un clasificador retire las partículas en los extremos de la distribución de tamaño de los gránulos, los gránulos se secan y se embolsan.

El carbonato de calcio utilizado en las evaluaciones tenía un tamaño de partícula promedio de masa de 6.5 micrones y un área superficial de alrededor de 1.5 metros cuadrados por gramo.

Las formulaciones se extruyeron en PET a una tasa de carga de 1 % y se evaluaron las recetas más compatibles con el proceso de extrusión para determinar la degradación de acuerdo con ASTM D5511. Los resultados se muestran en la Figura 1 y la Tabla 2 para 266 días y en la Figura 2 y la Tabla 3 para 353 días.

Tabla 2 — Actualización de biodegradación ASTM D5511 de 266 días — Fibras de las recetas seleccionadas

	Inóculo	**Negativo**	**Positivo**	**Receta n.º 2**	**Receta n.º 3**	**Receta n.º 6**	**Receta n.º 7**	**Receta n.º 11**
Volumen de gas acumulado (mL)	3567.7	4312.7	11822.8	15922.6	20920.1	19036.7	9476.7	13849.5
Porcentaje de CH_4 (%)	47.2	44.7	42.6	48.2	53.3	48.4	49.6	51.8
Volumen de CH_4 (mL)	1682.6	1925.7	5030.9	7680.8	11143.6	9214.4	4698.8	7176.8
Masa de CH_4 (g)	1.20	1.38	3.59	5.49	7.96	6.58	3.36	5.13

Porcentaje de CO_2 (%)	38.8	38.2	41.0	35.4	35.7	37.5	35.7	35.4
Volumen de CO_2 (mL)	1385.1	1648.2	4849.0	5640.3	7461.6	7137.6	3383.4	4907.0
Masa de CO_2 (g)	2.72	3.24	9.52	11.08	14.66	14.02	6.65	9.64
Masa de la muestra (g)	1000	10	10	20	20	20	20	20
Masa de muestra teórica (g)	0	8.6	4.2	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
Masa biodegradada (g)	1.64	1.96	5.29	7.14	9.97	8.76	4.33	6.47
Porcentaje de biodegradación (%)		3.2	86.5	43.6	66.1	56.5	21.3	38.3

Tabla 3 — Actualización de biodegradación ASTM D5511 de 353 días — Fibras de las recetas seleccionadas

	Inóculo	**Negativo**	**Positivo**	**Receta n.º 2**	**Receta n.º 3**	**Receta n.º 6**	**Receta n.º 7**	**Receta n.º 11**
Volumen de gas acumulado (mL)	3567.7	4397.5	11886.0	16868.9	22359.2	19793.3	10703.0	15057.3
Porcentaje de CH_4 (%)	47.2	44.9	42.6	48.6	53.4	48.6	50.2	52.1
Volumen de CH_4 (mL)	1682.6	1975.8	5068.1	8197.3	11943.1	9622.8	5368.6	7176,87840,4
Masa de CH_4 (g)	1.2	1.41	3.62	5.86	8.53	6.87	3.83	5.60
Porcentaje de CO_2 (%)	38.8	38.2	41.0	35.3	35.6	37.3	35.4	35.3
Volumen de CO_2 (mL)	1385.1	1678.5	4871.0	5955.1	7968.3	7380.2	3792.4	5317.5
Masa de CO_2 (g)	2.72	3.30	9.57	11.70	15.65	14.50	7.45	10.45
Masa de la muestra (g)	1000	10	10	20	20	20	20	20
Masa de muestra teórica (g)	0	8.6	4.2	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
Masa biodegradada (g)	1.64	1.96	5.32	7.58	10.67	9.11	4.91	7.05

Porcentaje de biodegradación (%)		3.7	87.2	47.1	71.6	59.2	25.9	42.9

Las lecturas iniciales se tomaron a los 59 días; en esta lectura muy temprana, la receta 13 (Tabla 1) aparentó mostrar una degradación de 3.9 %, mientras que la receta 14 no aparentó comenzar a degradarse en absoluto. Sin embargo, en función de un evento barométrico y ruido en los datos, parece que los datos de las recetas 13 y 14 son poco fiables y no pueden repetirse. Además, esta lectura de degradación baja es demasiado cercana al valor de referencia como para ser confiable (3 % de degradación para el PET sin aditivo) y la evaluación de estas recetas se detuvo.

Los resultados que se mostraron anteriormente demuestran una superioridad con respecto a la técnica previa. En estas condiciones de vertedero, las fibras de PET se degradan a metano y dióxido de carbono. Después de 266 días, las muestras de PET confeccionadas con 1 % en masa de las recetas de mezcla maestra n.º 2, 3, 6, 7 y 11 en la Tabla se degradaron 43.6, 66.1, 56.5, 21.3 y 38.3 %, respectivamente. El PET no modificado se degradó 3.2 % en las mismas condiciones. La degradación mayor se produjo en una mezcla maestra que contenía 49 % de policaprolactona y 10 % de polihidroxibutirato, mientras que la degradación menor se produjo en una mezcla maestra que contenía 39 % de policaprolactona y 20 % de succinato de polibutileno.17 El material confeccionado a partir de 49 % de policaprolactona y 10 % de polihidroxibutirato también se degradó sustancialmente mejor que el PET modificado con 1 % de una mezcla maestra que contiene 39 % de policaprolactona, 10 % de polihidroxibutirato y 10 % de succinato de polibutileno.

Los resultados que anteceden pueden compararse con los resultados indicados en WO 2016/079724 (“Tabla 1—Resultados después de 300 días”), donde las fibras de poliamida se sometieron a hilado por fusión mediante el uso de 2 % del lote maestro del agente de biodegradación disponible en el mercado Eco-One® (https://ecologic-llc.com/about/eco-one-video-tour; consultado el 11 de febrero de 2019). Las fibras resultantes se evaluaron a través de la norma ASTM D5511 y se halló que se degradaban 13.9 % (“PA 6.6”) o 15.5 % (“PA 5.6”) después de 300 días. Las fibras de WO 2016/079724 sin agente de biodegradación se degradaron 2.2 y 2.3 % según la misma evaluación ASTM D5511.

En función de las fibras no modificadas, e ignorando la diferencia entre 266 y 300 días, el PET convencional (Tabla 2 de la presente) parece ser 3.2/2.25 = 1.42 veces más degradable que las fibras de poliamida de WO 2016/079724. En comparación, el PET modificado de acuerdo con la invención fue entre 21.3/15.5 = 1.37 veces y 66.1/15.5 = 4.26 veces más degradable que las fibras de poliamida modificadas de WO 2016/079724. Ajustando por el hecho de que las fibras de poliamida de WO 2016/079724 se modificaron con dos veces más mezcla maestra (2 % contra

1 %), el PET de acuerdo con la invención fue entre 2.74 veces y 8.52 veces más degradable. Ajustando por la diferencia de 2.74/1.42 entre el poliéster no modificado y la poliimida, la presente invención demostró tener una biodegradabilidad entre 1.92 veces y 3.00 veces mayor.

La Tabla 4 y la Figura 3 muestran la mejora de la biodegradación de las telas confeccionadas a partir de la Receta 2 (Tabla 1) y un poliéster de control.

Tabla 4 — Actualización de biodegradación ASTM D5511 de 112 días — Telas de una receta seleccionada y un control

	Inóculo	**Negativo**	**Positivo**	**Tela de PET con la Receta n.º 2**	**Tela de PET convencional**
Volumen de gas acumulado (mL)	1420.6	1588.7	10124.6	5480.3	1753.7
Porcentaje de CH_4 (%)	24.0	28.9	39.7	43.5	41.6
Volumen de CH_4 (mL)	340.8	459.3	4024.5	2384.0	729.5
Masa de CH_4 (g)	0.24	0.33	2.87	1.70	0.52
Porcentaje de CO_2 (%)	48.8	41.9	42.1	38.5	40.0
Volumen de CO_2 (mL)	692.7	665.5	4261.7	2109.6	701.1
Masa de CO_2 (g)	1.36	1.31	8.37	4.14	1.38
Masa de la muestra (g)	10	10	10	20	20
Masa de muestra teórica (g)	0	8.6	4.2	12.4	12.4
Masa biodegradada (g)	0.55	0.60	4.44	2.41	0.77
Porcentaje de biodegradación (%)		**0.6**	**92.1**	**15.0**	**1.7**

ASTM D5210 - Degradación anaeróbica en presencia de lodos de aguas residuales

Las telas acabadas de dos formulaciones se sometieron a tambor de piedra para crear microfibras, y las microfibras se evaluaron para determinar la degradación de acuerdo con ASTM D5210 durante 55 días, que modela las condiciones que se experimentan típicamente en una instalación de tratamiento de agua. Los resultados se resumen en la Tabla 5 y en la Figura 4.

Tabla 5 — Actualización de biodegradación ASTM D5210 de 55 días — Microfibras de las recetas seleccionadas							
	Inóculo	**Negativo**	**Positivo**	**Microfibras de PET sin tratar**	**Microfibras de PET de la Receta n.º 2**	**Microfibras de PET de la Receta n.º 6**	**Microfibras de PET de la Receta n.º 3**
Volumen de gas acumulado (mL)	377.9	274.6	5515.8	397.9	3268.4	2895.2	3160.5
Porcentaje de CH_4 (%)	49.8	45.3	53.6	47.0	42.0	41.2	43.3
Volumen de CH_4 (mL)	188.2	124.5	2958.2	186.9	1372.6	1194.1	1368.3
Masa de CH_4 (g)	0.13	0.09	2.11	0.13	0.98	0.85	0.98
Porcentaje de CO_2 (%)	37.9	38.4	37.3	42.2	41.8	41.0	38.8
Volumen de CO_2 (mL)	143.1	105.5	2055.9	167.8	1365.3	1188.3	1226.7
Masa de CO_2 (g)	0.28	0.21	4.04	0.33	2.68	2.33	2.41
Masa de la muestra (g)	10	10	10	20	20	20	20
Masa de muestra teórica (g)	0	8.6	4.2	12.4	12.4	12.4	12.4
Masa biodegradada (g)	0.18	0.12	2.69	0.19	1.47	1.28	1.39
Porcentaje de biodegradación (%)		-0.6	59.4	0.1	10.4	8.9	9.8

ASTM D6691 - Modelado de degradación aeróbica 5 en un entorno marino

La tela acabada de una formulación se sometió a tambor de piedra para crear microfibras, y las microfibras se evaluaron para determinar la degradación de acuerdo con ASTM D6691 durante 112 días. Los resultados se resumen en la Tabla 6 y en la Figura 5.

Tabla 6 — Actualización de biodegradación ASTM D6691 de 112 días — Microfibras de una receta seleccionada y un control de PET					
	Inóculo	**Negativo**	**Positivo**	**Microfibras de PET sin tratar**	**Microfibras de PET de la Receta n.º 6**
Volumen de gas acumulado (mL)	9.93	8.63	86.55	16.17	39.5

Porcentaje de CO_2 (%)	75.23	74.22	80.94	70.50	77.0
Volumen de CO_2 (mL)	7.47	6.41	70.06	11.40	30.4
Masa de CO_2 (g)	0.015	0.013	0.138	0.022	0.060
Masa de la muestra (g)	1000	0.1	0.1	0.1	0.10
Masa de muestra teórica (g)	0	0.09	0.04	0.07	0.07
Masa biodegradada (g)	0.004	0.003	0.038	0.006	0.016
Porcentaje de biodegradación (%)		-0.66	79.45	2.81	16.9

Ejemplo - toxicidad no existente

Se evaluó una composición mediante el uso del método ASTM E1963, un protocolo para llevar a cabo pruebas de toxicidad vegetal mediante el uso de especies vegetales terrestres tales como frijoles, maíz y guisantes para determinar los efectos de las sustancias de ensayo sobre el crecimiento y desarrollo de las plantas. Los guisantes son un buen indicador, porque son muy sensibles a las condiciones de la tierra. El lixiviado de tierra residual que contiene los subproductos de la evaluación ASTM D5511 de la Receta 2 se utilizó en esta evaluación ASTM E 1963. La Figura 7 muestra los resultados de la evaluación ASTM E 1963.

La inspección del crecimiento de las plantas en el fondo (1ra columna) y la muestra (3ra columna) demuestra que no existe ningún efecto de inhibición del lixiviado de la muestra de subproductos pertinente sobre el crecimiento de las plantas.

Tabla 7 — Ejemplos de propiedades del tejido con y sin mezcla maestra

Tipo de análisis	Tela con la invención	Tela sin la invención	Explicación de los resultados del análisis
Cambios dimensionales después del lavado domiciliario AATCC 135-2015, 1IIaii (Ciclo normal de lavado a máquina en frío a 80º +/- 5º F; secado en secadora a baja temperatura)	-1.7	-2.7	Ambas telas tienen tasas de contracción extremadamente bajas; se considera que los porcentajes +/- 3 % son excelentes resultados. Hay una diferencia negativa entre la invención y las versiones convencionales

Después de 5 lavados LONGITUD (promedio) Observaciones: (+) significa extensión (-) significa contracción			
Cambios dimensionales después del lavado domiciliario AATCC 135-2015, 1IIaii (Ciclo normal de lavado a máquina en frío a 80º +/- 5º F; secado en secadora a baja temperatura) Después de 5 lavados ANCHO (promedio) Observaciones: (+) significa extensión (-) significa contracción	-1.3	-0.9	Ambas telas tienen tasas de contracción extremadamente bajas; se considera que los porcentajes +/- 3 % son excelentes resultados. Hay una diferencia negativa entre la invención y las versiones convencionales
Estabilidad de color ante lavado acelerado AATCC 61-2013 2A mod105º F CAMBIO DEL COLOR Grado 5 - Sin cambio de color ni transferencia de color/tinción, o cambio de color insignificante o nulo Grado 4 - Cambio de color o tinción/transferencia de color leve o nulo Grado 3 - Cambio de color o tinción/transferencia de color perceptible Grado 2 - Cambio de color o tinción/transferencia de color considerable Grado 1 - Gran cambio de color o tinción/transferencia de color	4.5	4.5	Ambas telas se evaluaron mediante el uso de métodos de lavado acelerado con temperaturas elevadas. El cambio de color/estabilidad de color general muestran un cambio de color de leve a insignificante; se considera que un 4.5 es bueno/excelente de acuerdo con los estándares de la industria. No hay ninguna diferencia entre la invención y las versiones convencionales
Estabilidad del color ante crocking: Método Crockmeter AATCC 82016 (tal como se recibió) SECO Grado 5 - Sin cambio de color ni	3.5	3.5	La muestra de ensayo se frota con un paño de ensayo blanco SECO en condiciones controladas. La estabilidad del color de ambos tejidos se encuentra dentro de un intervalo aceptable, aunque se aprecia cierta transferencia de color. No hay ninguna

transferencia de color/tinción, o cambio de color insignificante o nulo Grado 4 - Cambio de color o tinción/transferencia de color leve o nulo Grado 3 - Cambio de color o tinción/transferencia de color perceptible Grado 2 - Cambio de color o tinción/transferencia de color considerable Grado 1 - Gran cambio de color o tinción/transferencia de color			diferencia entre la invención y la tela convencional
Estabilidad del color ante crocking: Método Crockmeter AATCC 82016 (tal como se recibió) HÚMEDO Grado 5 - Sin cambio de color ni transferencia de color/tinción, o cambio de color insignificante o nulo Grado 4 - Cambio de color o tinción/transferencia de color leve o nulo Grado 3 - Cambio de color o tinción/transferencia de color perceptible Grado 2 - Cambio de color o tinción/transferencia de color considerable Grado 1 - Gran cambio de color o tinción/transferencia de color	3.5	4.0	La muestra de ensayo se frota con un paño de ensayo blanco HÚMEDO en condiciones controladas. La estabilidad del color de ambos tejidos se encuentra dentro de un intervalo aceptable, aunque se aprecia cierta transferencia de color. La diferencia entre 3.5 y 4 es insignificante.
Estabilidad del color ante la luz AATCC 16.3-2014; opción 3 (20 AFU) Fuente de luz de xenón Cambio del color La estabilidad del color es esencial para las calificaciones	4.0	3.0	Ambas telas se evaluaron mediante el uso de una fuente de luz de xenón. La estabilidad de color de la invención se encuentra dentro de un intervalo aceptable, de acuerdo con la mayoría de los estándares de la industria. La tela convencional se encuentra

(determinadas mediante el uso de escalas de grises de AATCC para evaluar la tinción y cambio del color) Grado 5 - Sin cambio de color ni transferencia de color/tinción, o cambio de color insignificante o nulo Grado 4 - Cambio de color o tinción/transferencia de color leve o insignificante Grado 3 - Cambio de color o tinción/transferencia de color perceptible Grado 2 - Cambio de color o tinción/transferencia de color considerable Grado 1 - Gran cambio de color o tinción/transferencia de color			en el extremo inferior y típicamente sería necesario volver a evaluarla
Resistencia a la rotura de las telas textiles Método de evaluación de resistencia a la rotura del diafragma (hidráulico) ASTM Delta 3786 Delta 3786 Mike 13 nueva línea promedio Papa Sierra India	116.4	117	Ambas telas se colocaron en un evaluador de ruptura de diafragma hidráulico que estira la tela para garantizar la resistencia general (es decir, para asegurarse de que el tejido no se rasgue/rompa). Ambas telas tienen excelentes propiedades de resistencia a la rotura y se consideran telas fuertes. Hay una diferencia insignificante entre la invención y las telas convencionales
Resistencia a la formación de pelusas y otros cambios superficiales relacionados de telas tejidas formación aleatoria de pelusas ASTM 3512/D 3512M-16. Después de 30 minutos (promedio) Formación de pelusas Clave para la clasificación 5 - Sin pelusas ni acumulaciones 4 - Pocas pelusas o acumulaciones 3 - Pelusas o acumulaciones moderadas	5.0	5.0	Mediante el uso del evaluador de formación aleatoria de pelusas, ambos resultados de resistencia a la formación de pelusas en las telas son excelentes. No hay ninguna diferencia entre la invención y la tela convencional

2 - Pelusas o acumulaciones graves 1 - Pelusas o acumulaciones muy graves			
Resistencia a la formación de pelusas y otros cambios superficiales relacionados de telas tejidas formación aleatoria de pelusas ASTM 3512/D 3512M-16. Formación de pelusas después de 30 minutos (promedio) Clave para la clasificación 5 - Sin pelusas ni acumulaciones 4 - Pocas pelusas o acumulaciones 3 - Pelusas o acumulaciones moderadas 2 - Pelusas o acumulaciones graves 1 - Pelusas o acumulaciones muy graves	5.0	5.0	Mediante el uso del evaluador de formación aleatoria de pelusas, ambos resultados de resistencia a la formación de pelusas en las telas son excelentes y no hay ninguna diferencia entre la invención y la tela convencional
Propiedades de elasticidad de las telas tejidas con potencia baja ASTM D 2594-04 (2012) ajuste holgado (elasticidad de comodidad) después de la extensión estática (2 horas) y relajación (1 hora) Crecimiento promedio (%) de la columna	0.00	0.00	Este método de evaluación abarca la medición de la elasticidad de la tela y el crecimiento de las telas tejidas destinadas a aplicaciones que requieren propiedades de elasticidad con potencia baja. Ambas telas no mostraron ningún porcentaje de crecimiento en la dirección de la columna, lo que lleva a un resultado excelente. No hay ninguna diferencia entre la invención y los materiales convencionales
Propiedades de elasticidad de las telas tejidas con potencia baja ASTM D 2594-04 (2012) ajuste holgado (elasticidad de comodidad) después de la extensión estática (2 horas) y relajación (1 hora) Recuperación promedio (%) de la columna	100	100	Este método de evaluación abarca la medición de la elasticidad de la tela y el crecimiento de las telas tejidas destinadas a aplicaciones que requieren propiedades de elasticidad con potencia baja. Ambas telas no mostraron ningún porcentaje de crecimiento en la dirección de la columna, lo que lleva a un resultado excelente. No hay ninguna diferencia entre la invención y la tela

			convencional
Propiedades de elasticidad de las telas tejidas con potencia baja ASTM D 2594-04 (2012) ajuste holgado (elasticidad de comodidad) después de la extensión estática (2 horas) y relajación (1 hora) Crecimiento promedio (%) de la fila	2.1	1.3	Este método de evaluación abarca la medición de la elasticidad de la tela y el crecimiento de las telas tejidas destinadas a aplicaciones que requieren propiedades de elasticidad con potencia baja. Ambas telas mostraron un porcentaje de crecimiento muy bajo en la dirección de la fila y esto se encuentra dentro de un intervalo aceptable. Hay una diferencia insignificante entre la invención y las telas convencionales
Propiedades de elasticidad de las telas tejidas con potencia baja ASTM D 2594-04 (2012) ajuste holgado (elasticidad de comodidad) después de la extensión estática (2 horas) y relajación (1 hora) Recuperación promedio (%) de la fila	93.1	95.8	Este método de evaluación abarca la medición de la elasticidad de la tela y el crecimiento de las telas tejidas destinadas a aplicaciones que requieren propiedades de elasticidad con potencia baja. Ambas telas mostraron un porcentaje de crecimiento muy bajo en la dirección de la fila y esto se encuentra dentro de un intervalo aceptable. Hay una diferencia insignificante entre la invención y las telas convencionales
Absorción vertical de las telas AATCC 197-2013 opción B en estado original Distancia de absorción de agua en 2 minutos-tasa de absorción de plazo corto Longitudinal (promedio)	21 mm 0.17 mm/s	20 mm 0.34 mm/s	Este método de ensayo se utiliza para evaluar la capacidad de las muestras de tela alineadas de forma vertical para transportar líquidos a través del aire. Ambas telas mostraron capacidades de absorción excelentes y se encuentran dentro de un intervalo aceptable. Hay una diferencia insignificante entre la invención y las telas convencionales.
Absorción vertical de las telas AATCC 197-2013 opción B en estado original Distancia de absorción de agua en 10 minutos-tasa de absorción de plazo largo Longitudinal (promedio)	72 mm 0.12 mm/s	73 mm 0.12 mm/s	Este método de ensayo se utiliza para evaluar la capacidad de las muestras de tela alineadas de forma vertical para transportar líquidos a través del aire. Ambas telas mostraron capacidades de absorción excelentes y se encuentran dentro de un intervalo aceptable. Hay una diferencia insignificante entre la invención y las telas convencionales
Absorción vertical de las telas	146 mm	146 mm	Este método de ensayo se utiliza para

AATCC 197-2013 opción B en estado original Distancia de absorción de agua en 30 minutos-tasa de absorción de plazo largo Longitudinal (promedio)	0.08 mm/s	0.08 mm/s	evaluar la capacidad de las muestras de tela alineadas de forma vertical para transportar líquidos a través del aire. Ambas telas mostraron capacidades de absorción excelentes y se encuentran dentro de un intervalo aceptable. Hay una diferencia insignificante entre la invención y las telas convencionales.
Absorción vertical de las telas AATCC 197-2013 opción B en estado original Distancia de absorción de agua en 2 minutos-tasa de absorción de plazo corto Ancho (promedio)	18 mm 0.15 mm/s	17 mm 0.29 mm/s	Este método de ensayo se utiliza para evaluar la capacidad de las muestras de tela alineadas de forma vertical para transportar líquidos a través del aire. Ambas telas mostraron capacidades de absorción excelentes y se encuentran dentro de un intervalo aceptable. No hay ninguna diferencia entre la invención y las telas convencionales
Absorción vertical de las telas AATCC 197-2013 opción B en estado original Distancia de absorción de agua en 10 minutos-tasa de absorción de plazo largo Ancho (promedio)	70 mm 0.12 mm/s	69 mm 0.12 mm/s	Este método de ensayo se utiliza para evaluar la capacidad de las muestras de tela alineadas de forma vertical para transportar líquidos a través del aire. Ambas telas mostraron capacidades de absorción excelentes y se encuentran dentro de un intervalo aceptable. Hay una diferencia insignificante entre la invención y las telas convencionales
Absorción vertical de las telas AATCC 197-2013 opción B en estado original Distancia de absorción de agua en 30 minutos-tasa de absorción de plazo largo Ancho (promedio)	139 mm 0.08 mm/s	139 mm 0.08 mm/s	Este método de ensayo se utiliza para evaluar la capacidad de las muestras de tela alineadas de forma vertical para transportar líquidos a través del aire. Ambas telas mostraron capacidades de absorción excelentes y se encuentran dentro de un intervalo aceptable. No hay ninguna diferencia entre la invención y las telas convencionales.

Análisis microscópico de las fibras sometidas a descomposición bacteriana

Las imágenes de microscopio electrónico de fibras sometidas a descomposición bacteriana de

fibras de acuerdo con la invención en ASTM D5511 se muestran en la imagen de SEM de la Figura 6 (SEM HV: 15 kV; campo de visión de 173 micrones; ampliación de SEM 1.5; sistema de SEM de emisión termiónica de tungsteno Tescan™ Vega 3™ (https://www.tescan.com/en-us/technology/sem/vega3); visitado el 12 de febrero de 2019), y muestran una colonización bacteriana en la superficie de fibras de poliéster crudas de acuerdo con la invención, después de >1 año de exposición a bacterias.

En las figuras y la memoria descriptiva se estableció una modalidad preferida de la invención y, a pesar de que se emplearon términos específicos, se utilizan en un sentido genérico y descriptivo únicamente y no con fines taxativos, de modo que el alcance de la invención se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una fibra biodegradable que comprende:
un poliéster alifático, que no es PET, que comprende una unidad de repetición que tiene de dos a seis carbonos en la cadena entre los grupos éster, donde los 2 a 6 carbonos de la cadena no incluyen carbonos de la cadena lateral;
0.01 a 0.2 % en masa de $CaCO_3$; y
al menos 90 % en masa de PET, nylon, olefinas, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos.

2. La fibra de la reivindicación 1 que, cuando se somete a las condiciones de ASTM D5511 durante 266 días, se descompone al menos 40 %, al menos 50 %, dentro del intervalo de 40 a alrededor de 80 % o un intervalo de 40 a alrededor de 75 %.

3. La fibra de la reivindicación 2, donde los productos de descomposición de las evaluaciones ASTM son principalmente metano y dióxido de carbono.

4. La fibra de la reivindicación 1, caracterizada por una estabilidad dimensional tal que el tejido mantiene su forma y se contrae menos de 10 %, menos de 5 % o menos de 3 % cuando se sujete a las condiciones de la prueba de lavado doméstico 20 AATCC 135-2015 1IIAii (lavado a máquina a 80F, secado en secadora, cinco ciclos de lavado).

5. Una fibra teñida de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por una estabilidad de color de al menos Grado 3, al menos Grado 4 o Grado 5 cuando se somete a las condiciones de AATCC 61-2013 2A (mod 105 F), AATCC 8-2016 o AATCC 16.3-2014 (Opción 3, 20 AFU).

6. La fibra de la reivindicación 1, caracterizada por una resistencia a la rotura de al menos 20 psi, preferentemente al menos 50 psi, al menos 100 psi, dentro del intervalo de 25 o 50 a alrededor de 200 psi, o de 50 a alrededor de 150 psi, cuando se somete a las condiciones de ASTM D3786/D3886M-13.

7. La fibra de la reivindicación 1, caracterizada por una capacidad de absorción tal que al someterse a las condiciones de AATCC 197-2013; Opción B, el tejido absorbe agua a una distancia de al menos 10 mm, al menos 20 mm, dentro de un intervalo de alrededor de 10 o alrededor de 20 mm a alrededor de 150 mm en 2 minutos.

8. La fibra de la reivindicación 1, que consiste esencialmente en:
entre 0.9 y 1.1 por ciento en masa de carbonato de calcio; y
donde el éster alifático de 2-6 carbonos es policaprolactona en una cantidad de 44-54 por ciento en masa;
y comprende además succinato de polibutileno en una cantidad de 9-11 por ciento en masa; y donde el resto de la mezcla maestra es tereftalato de polietileno como polímero portador.

9. La fibra de la reivindicación 8, que consiste esencialmente en:

0.39-0.48 % en peso de poliéster;

0.39-0.49 % en peso de PLC; y

0.01 % en peso de carbonato de calcio; y

al menos 90 % en masa de PET.

10. La fibra de la reivindicación 9, que comprende además una composición que se selecciona del grupo que consiste en 0.05-0.1 % en peso de PLA, 0.05-0.1 % en peso de PHA, 0.05-0.1 % en peso de PBAT, 0.10-0.20 % en peso de PBS, 0.01 % en peso de dióxido de silicio y combinaciones de estas composiciones.

11. Una fibra texturizada de acuerdo con la reivindicación 1.

12. Un hilo formado a partir de la fibra texturizada de la reivindicación 11.

13. Una tela formada a partir del hilo de la reivindicación 12.

14. Una tela de acuerdo con la reivindicación 13, que se selecciona del grupo que consiste en telas tejidas, no tejidas e hiladas.

15. Una tela teñida de acuerdo con la reivindicación 14.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

Recibidas por el Organismo Internacional el 25 de octubre de 2019 (25.10.2019)

1. Una fibra biodegradable que comprende:
0.39-0.49 % en peso de policaprolactona;
0.01 % en peso de carbonato de calcio; y
al menos 90 % en masa de tereftalato de polietileno.

2. La fibra de la reivindicación 1 que, cuando se somete a las condiciones de ASTM D5511 durante 266 días, se descompone al menos 40 %, al menos 50 %, dentro del intervalo de 40 a alrededor de 80 % o un intervalo de 40 a alrededor de 75 %.

3. La fibra de la reivindicación 2, donde los productos de descomposición de las evaluaciones ASTM son principalmente metano y dióxido de carbono.

4. La fibra de la reivindicación 1, caracterizada por una estabilidad dimensional tal que el tejido mantiene su forma y se contrae menos de 10 %, menos de 5 % o menos de 3 % cuando se sujete a las condiciones de la prueba de lavado doméstico 20 AATCC 135-2015 1IIAii (lavado a máquina a 80F, secado en secadora, cinco ciclos de lavado).

5. Una fibra teñida de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por una estabilidad de color de al menos Grado 3, al menos Grado 4 o Grado 5 cuando se somete a las condiciones de AATCC 61-2013 2A (mod 105 F), AATCC 8-2016 o AATCC 16.3-2014 (Opción 3, 20 AFU).

6. La fibra de la reivindicación 1, caracterizada por una resistencia a la rotura de al menos 20 psi, preferentemente al menos 50 psi, al menos 100 psi, dentro del intervalo de 25 o 50 a alrededor de 200 psi, o de 50 a alrededor de 150 psi, cuando se somete a las condiciones de ASTM D3786/D3886M-13.

7. La fibra de la reivindicación 1, caracterizada por una capacidad de absorción tal que al someterse a las condiciones de AATCC 197-2013; Opción B, el tejido absorbe agua a una distancia de al menos 10 mm, al menos 20 mm, dentro de un intervalo de alrededor de 10 o alrededor de 20 mm a alrededor de 150 mm en 2 minutos.

8. La fibra de la reivindicación 1, que comprende además succinato de polibutileno en una cantidad de 9-11 por ciento en masa.

9. La fibra de la reivindicación 8, que comprende además una composición que se selecciona del grupo que consiste en 0.05-0.1 % en peso de PLA, 0.05-0.1 % en peso de PHA, 0.05-0.1 % en peso de PBAT, 0.10-0.20 % en peso de PBS, 0.01 % en peso de dióxido de silicio y combinaciones de estas composiciones.

10. Una fibra texturizada de acuerdo con la reivindicación 1.

11. Un hilo formado a partir de la fibra texturizada de la reivindicación 10.

12. Una tela formada a partir del hilo de la reivindicación 11.

13. Una tela de acuerdo con la reivindicación 12, que se selecciona del grupo que consiste en telas tejidas, no tejidas e hiladas.

14. Una tela teñida de acuerdo con la reivindicación 13.

RESUMEN

Se describe una mezcla maestra, junto con métodos asociados, y filamentos, fibras, hilos y telas biodegradables. La mezcla maestra incluye de 0.2 a 5 % en masa de $CaCO_3$, un poliéster alifático con una unidad de repetición que tiene de dos a seis carbonos en la cadena entre los grupos éster, con la condición de que los 2 a 6 carbonos de la cadena no incluyan carbonos de la cadena lateral, y un polímero portador que se selecciona del grupo que consiste en PET, nylon, otros polímeros termoplásticos y combinaciones de estos.