



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 532**

51 Int. Cl.:
C08G 63/16 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06723663 .8**
96 Fecha de presentación : **17.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1863861**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

54 Título: **Poliéster alifático-aromático biodegradable.**

30 Prioridad: **18.03.2005 IT MI05A0452**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.10.2011

73 Titular/es: **NOVAMONT S.p.A.**
Via G. Fauser, 8
28100 Novara, IT

72 Inventor/es: **Bastoli, Catia;**
Milizia, Tiziana;
Floridi, Giovanni;
Scaffidi Lallaro, Andrea;
Cella, Gian Domenico y
Tosin, Maurizio

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 365 532 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

Poliéster alifático-aromático biodegradable.

5 La presente invención se refiere a un poliéster aromático-alifático biodegradable (AAPE) obtenido a partir de un ácido alifático, 50% del cual es, por lo menos, ácido brasílico, por lo menos un ácido polifuncional aromático y por lo menos un dialcohol, así como a unas mezclas de dichos poliésteres con otros polímeros biodegradables, tanto de origen sintético como de origen natural.

10 Los poliésteres aromático-alifáticos biodegradables que se obtienen a partir de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes, son conocidos en la literatura y están comercialmente disponibles. La presencia del componente aromático en la cadena poliéster es importante para obtener polímeros con temperaturas de fusión suficientemente altas y con tasas adecuadas de cristalización.

15 Aunque los poliésteres de este tipo están comercialmente disponibles de forma habitual, la cantidad del ácido aromático en la cadena es típicamente inferior al 49%, ya que el umbral citado anteriormente, el porcentaje de biodegradación de los poliésteres, disminuye significativamente por encima de dicho umbral.

20 Se informa en la literatura (Muller *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed* (1999), 38, págs 1438-1441), de que los copolímeros del tipo adipato-co-tereftalato de polibutileno con una fracción molar de tereftalato del 42%, se biodegradan completamente para formar un compuesto en doce semanas, mientras que los productos con un 51% de fracción molar de tereftalato, muestran un porcentaje de biodegradación inferior al 40%. Este distinto comportamiento se atribuyó a la formación de un número más elevado de secuencias de tereftalato de butileno con una longitud igual o superior a 3, que son menos fácilmente biodegradables.

25 Si se pudieran conservar las propiedades apropiadas de biodegradación, un aumento en el porcentaje del ácido aromático en la cadena, sería, sin embargo, deseable, hasta el punto de que permitiría un aumento en la temperatura de fusión del poliéster, un aumento, o por lo menos, una conservación de importantes propiedades mecánicas tales como la fuerza final y el módulo de elasticidad, y además, un aumento en la tasa de cristalización del poliéster, mejorando, por lo tanto, su capacidad de procesamiento industrial.

30 Otro inconveniente de los poliésteres aromáticos alifáticos biodegradables que están comercialmente disponibles de forma habitual, está representado por el hecho de que los monómeros de los que están constituidos, provienen de fuentes no renovables, que mantienen, por lo tanto, un significativo impacto ambiental asociado con la producción de dichos poliésteres, a pesar de su capacidad de biodegradación. Presentan, con mucho, más contenido energético que LDPE y HDPE, particularmente en presencia del ácido adipico. Por otra parte, la utilización de monómeros de origen vegetal contribuirá a la reducción de la emisión del CO₂ en la atmósfera y a la reducción en la utilización de monómeros derivados de fuentes no renovables.

35 La patente US nº 4.966.959 da a conocer ciertos copoliésteres que incluyen entre 60 y 75% moles de ácido tereftálico, 25 a 40% moles de un ácido carboxílico alifático o cicloalifático, y un componente glicólico. La viscosidad inherente de dichos poliésteres está comprendida entre 0,4 y 0,6 aproximadamente, haciendo que los poliésteres sean útiles como adhesivos pero que no sean apropiados para otras muchas aplicaciones.

40 La patente US nº 4.398.022 da a conocer unos copoliésteres que comprenden ácido tereftálico y ácido 1,12-dodecanodioico y un componente glicólico que incluye 1,4-ciclohexanodimetanol. El componente ácido puede incluir opcionalmente uno o varios ácidos que se utilicen convencionalmente en la producción de poliésteres, pero los ejemplos muestran que el ácido 1,12-dodecanodioico debe estar presente para que los poliésteres tengan la intensidad deseada de fusión.

45 La patente US nº 5.559.171 da a conocer unas mezclas binarias de ésteres de celulosa y de copoliésteres aromáticos-alifáticos. El componente AAPE de dichas mezclas comprende una mitad derivada de un diácido alifático C₂-C₁₄ que puede estar comprendida entre el 30 y el 95% molar en el copolímero, y una mitad derivada de un ácido aromático que puede estar comprendida entre un 70 y un 5% molar en el copolímero. Ciertos AAPE que se dan a conocer en este documento no requieren la mezcla y son útiles para aplicación pelicular. Comprenden una mitad derivada de un diácido alifático C₂-C₁₀ que puede estar comprendida entre el 95 y el 35% molar en el copolímero, y una mitad derivada de un ácido aromático que puede estar comprendida entre el 5 y el 65% molar en el copolímero.

50 El documento DE-A-195 08 737 da a conocer unos AAPE biodegradables que comprenden ácido tereftálico, un diácido alifático y un componente diólico. El peso molecular promedio M_w de dichos AAPE es siempre muy bajo (máximo 51.000 g/mol), de forma que su aplicabilidad industrial es limitada.

55 Constituye, por tanto, el objetivo global de la presente invención dar a conocer un AAPE mejorado y las mezclas que lo contienen.

60 De hecho, la presente invención se refiere a unos copoliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables (AAPE) que

comprenden:

A) un componente ácido que incluye unidades repetitivas de:

- 5 1) un porcentaje molar de 49 a 63, preferentemente de 50 a 60, de un ácido dicarboxílico aromático;
- 2) un porcentaje molar del 51 al 37, preferentemente del 50 al 40, de un ácido alifático, 50% del cual, por lo menos, es ácido brasílico;
- 10 B) por lo menos, un componente diólico; desintegrándose dicho AAPE en 90 días, según la norma estándar ISO 20200 y que presenta:
- una densidad inferior o igual a 1,18 g/cc, preferentemente inferior a 1,17 g/cc;
- 15 - un peso molecular promedio M_n de 40.000-140.000;
- una viscosidad inherente de 0,8-1,5.

20 Por "ácidos aromáticos polifuncionales" para los propósitos de la presente invención, se entienden unos compuestos dicarboxílicos aromáticos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente el ácido tereftálico.

 El contenido del ácido dicarboxílico aromático en los poliésteres biodegradables según las reivindicaciones de la presente invención está comprendido en un porcentaje molar de entre 49 y 63 y más preferentemente en un porcentaje molar de entre 50 y 60, con respecto al contenido total molar de ácidos dicarboxílicos.

25 El peso molecular M_n del poliéster según la presente invención está comprendido entre 40.000 y 140.000. El índice de polidispersión M_w/M_n determinado mediante cromatografía de penetración en gel (GPC) está comprendido entre 1,7 y 2,6, preferentemente, entre 1,8 y 2,5.

30 Ejemplos de dioles según la presente invención son 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexandimetanol, propilenglicol, neo-pentil glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, ciclohexanodiol, y ciclohexan-metanodiol. Se prefieren particularmente los dioles del tipo C_2 - C_{10} . Incluso, se prefieren más particularmente los dioles C_2 - C_4 . El butanodiol es el más preferido.

35 El poliéster según la invención se puede cristalizar rápidamente y posee una temperatura de cristalización T_c superior a 35°C, preferentemente superior a 40°C, y más preferentemente, superior a 50°C.

40 Los poliésteres según la invención poseen una viscosidad inherente (medida con el viscosímetro Ubbelohde para soluciones en $CHCl_3$ de una concentración de 0,2 g/dl a 25°C) comprendida entre 0,8 dl/g y 1,5 dl/g, preferentemente entre 0,83 dl/g y 1,3 dl/g, e incluso más particularmente preferida entre 0,85 dl/g y 1,2 dl/g.

45 La Tasa de Flujo de Fusión (MFR) de los poliésteres según la invención, en el caso de utilizarlos para aplicaciones típicas de materiales plásticos (como son, por ejemplo, películas de burbuja, moldes de inyección, espumas, etc), está comprendida entre 0,5 y 100 g/10 min, preferentemente entre 1,5-70 g/10 min, más preferentemente entre 2,0 y 50 g/10 min (medición realizada a 190°C/2,16 kg, según la norma estándar ASTM D1238).

50 Los poliésteres tienen una densidad, que se mide con un dispositivo de Mohr-Westphal para averiguar el peso, inferior a 1,25 g/cm³, preferentemente inferior a 1,22 g/cm³ e, incluso, más preferentemente, inferior a 1,20 g/cm³.

Sorprendentemente, el poliéster según la presente invención muestra una energía a la rotura superior a 100 MJ/m².

55 El poliéster según la presente invención muestra también una fuerza Elmendorf al desgarro (determinada según la norma ASTM D1922-89 y medida sobre una película inflada con un tasa de inflado de 2-3 y una tasa de extracción de 7-14) superior a 100 N/mm en dirección transversal, superior a 20 N/mm en dirección longitudinal y superior a 60 N/mm para la cantidad

(dirección transversal + dirección longitudinal)2.

60 El ácido alifático A2 que puede ser distinto al ácido brasílico puede incluir o estar formado por, al menos, un hidroxíácido o un ácido dicarboxílico diferente del ácido brasílico, tal como el ácido sebáico o el azelaico, en una cantidad de hasta un porcentaje molar de 50, preferentemente 30, con respecto al contenido molar total del ácido alifático.

65 Ejemplos de hidroxíácidos apropiados son el ácido glicólico, el ácido hidroxibutírico, el ácido hidroxicaproico, el ácido

hidroxivalérico, el ácido 7-hidroxiheptanoico, el ácido 8-hidroxicaproico, el ácido 9-hidroxinonanoico, el ácido láctico o la lactida. Los hidroxiácidos pueden insertarse en la cadena como tales, o pueden hacerse reaccionar previamente con diácidos o dialcoholes. Las unidades de hidroxiácidos pueden insertarse al azar en la cadena o pueden formar bloques de unidades adyacentes.

5 En el procedimiento de preparación del copoliéster según la invención, una o varias moléculas polifuncionales, en porcentajes molares de 0,02 a 3,0, preferentemente en porcentajes molares de entre 0,1 y 2,5 con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos, (así como también con respecto a los hidroxiácidos posibles), pueden añadirse ventajosamente con objeto de obtener productos ramificados. Ejemplos de estas moléculas son glicerol,
10 pentaeritritol, trimetilol propano, ácido cítrico, dipentaeritritol, monoanhidrosorbitol, monohidromanitol, aceites epoxidizados tales como el aceite epoxidizado de soja, el aceite epoxidizado de semilla de linaza, y así sucesivamente, ácido dihidroxiesteárico, ácido itacónico y así sucesivamente.

15 Aunque los polímeros según la presente invención alcanzan altos niveles de prestaciones sin ninguna necesidad de añadir extensores de la cadena tales como di y/o poli isocianatos e isocianuratos, di y/o poli epóxidos, bis-oxazolininas o policarbodimidias o diviniléteres, se pueden, en todo caso, modificar sus propiedades tal como se requiera.

20 Generalmente, dichos aditivos se utilizan en porcentajes comprendidos entre 0,05 y 2,5, preferentemente entre 0,1 y 2,0%. Para mejorar la capacidad reactiva de dichos aditivos, pueden utilizarse catalizadores específicos tales como, por ejemplo, estearatos de zinc (sales metálicas o ácidos grasos) para poliepóxidos.

25 El aumento en el peso molecular de los poliésteres puede obtenerse ventajosamente, por ejemplo, añadiendo varios peróxidos orgánicos durante el proceso de estiramiento por presión. El aumento en el peso molecular de los poliésteres biodegradables puede detectarse fácilmente observando el aumento en los valores de viscosidad que siguen al tratamiento de los poliésteres con peróxidos.

30 En el caso de la utilización del poliéster según la presente invención para la producción de películas, la adición de los extensores de la cadena mencionados anteriormente según las enseñanzas de la patente EP 1 497 370, da lugar a la producción de una fracción de gel inferior al 4,5% peso/peso con respecto al poliéster. En relación con esto, se incorpora en la presente invención a título de referencia el contenido de la patente EP 1 497 370.

35 Los poliésteres según la invención presentan propiedades y valores de viscosidad que los hacen apropiados para su utilización, modulando apropiadamente el peso molecular relativo en numerosas aplicaciones prácticas, tales como películas, productos moldeados por inyección, productos de revestimiento mediante estiramiento por presión, fibras, espumas, productos termoformados, perfiles de estiramiento por presión y láminas, moldes de inflado por estiramiento mediante presión, moldes de inflado mediante inyección, rotomodelado, moldes de inflado mediante estiramiento, etc.

40 En el caso de películas, pueden utilizarse tecnologías de producción tales como inflado, moldeo o co-extrusión de películas. Además, dichas películas pueden someterse a biorientación en línea, o después de su producción. Las películas pueden orientarse también mediante estiramiento en una dirección con una tasa de estiramiento de 1:2 hasta 1:15, más preferentemente de 1:2,2 hasta 1:8. Asimismo, es posible que el estiramiento se obtenga en presencia de un material muy relleno con fibras inorgánicas. En tal caso, el estiramiento puede generar microorificios y la película obtenida de esta forma puede ser particularmente apropiada para aplicaciones higiénicas.

45 En particular, los poliésteres según la invención son apropiados para la producción de:

- películas monodireccionales o bidireccionales, y películas de múltiples capas con otros materiales poliméricos;
- 50 - películas para utilizar en el sector de la agricultura como películas protectoras de paja y estiércol;
- películas de adhesión (películas extensibles) para comestibles, para fardos en el sector agrícola, y para el embalaje de desechos;
- 55 - películas de ajuste por contracción, tales como por ejemplo, para bandejas de carga, agua mineral, anillos de plástico para el envasado de paquetes de seis botellas, y así sucesivamente;
- bolsas, placas de revestimiento para la recogida de material orgánico tal como la recogida de desechos de comestibles, y para reunir la hierba segada y los desperdicios de la granja;
- 60 - embalajes termoformados con una o varias capas, para comestibles, tales como por ejemplo, contenedores para leche, yogurt, carne, bebidas, etc.
- revestimientos obtenidos con la técnica de revestimiento por extrusión:
- 65 - laminados multicapa con capas de papel, materiales plásticos, aluminio, películas metalizadas;

- lechos espumados o espumables para la producción de piezas formadas mediante sinterización;
- 5 - productos espumados y semi-espumables incluyendo bloques espumados fabricados con partículas pre-espumadas;
- láminas espumadas, láminas espumadas termoformadas, contenedores obtenidos a partir de las mismas para el embalaje de comestibles;
- 10 - contenedores en general para frutas y vegetales;
- compuestos con almidones gelatinizados, desestructurados y/o complejos, almidón natural, harinas, y otros rellenos de origen natural, vegetal o inorgánico.
- 15 - fibras, microfibras, fibras compuestas con un núcleo constituido por polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, etc., y una cubierta externa realizada en material según la invención, fibras compuestas dablens, fibras con diversas secciones (desde redondas a multilobuladas), fibras escamosas, telas y telas no tejidas, o tejidos termounidos o hilados para el sector sanitario, sector de la higiene, sector de la agricultura, geocorrección, paisajismo, y el sector de la ropa.

20 Los poliésteres según la invención pueden además utilizarse en mezclas, obtenidas también mediante extrusión reactiva, bien con poliésteres del mismo tipo (tales como el copoliéster aromático/alifático, por ejemplo el tereftalato-adipato de polibutileno PBTA, tereftalato-succinato de polibutileno PBTS y el tereftalato-glutarato de polibutileno PBTG) o con otros poliésteres biodegradables (por ejemplo, ácido poliláctico, poli-captolactona, polihidroxibutiratos, tales como poli-3-hidroxibutiratos, poli-4-hidroxibutiratos y polihidroxibutirato-valerato, polihidroxibutirato-propanoato, polihidroxibutirato-hexanoato, polihidroxibutirato-decanoato, polihidroxibutirato-dodecanoato, polihidroxibutirato-hexadecanoato, polihidroxibutirato-octadecanoato, y succinatos de polialquileño y sus copolímeros con ácido adípico, ácido láctico o la lactida y sus combinaciones), u otros polímeros distintos de los poliésteres.

30 Se prefieren particularmente mezclas de poliésteres con ácido poliláctico.

Los poliésteres según la invención pueden utilizarse también en mezclas con polímeros de origen natural, tales como por ejemplo almidón, celulosa, quitosano, alginatos, gomas naturales o fibras naturales (tales como por ejemplo, cáñamo, yute, kenaf). Los almidones y las celulosas pueden modificarse, y entre éstos pueden mencionarse, por ejemplo, ésteres de almidón y celulosa con un grado de sustitución de entre 0,2 y 2,5, almidones hidroxipropilados, y almidones modificados con cadenas grasas. Los ésteres preferidos son acetatos, propionatos, butiratos y sus combinaciones. El almidón puede además ser utilizado tanto en su forma desestructurada como en su forma gelatinizada, o como rellenanante.

40 Las mezclas de AAPE según la invención, con almidón, son particularmente preferidas.

Las mezclas de AAPE según la presente invención, con almidón, pueden formar composiciones poliméricas biodegradables con una buena resistencia al envejecimiento y a las humedades. En estas composiciones, que comprenden almidón termoplástico y un polímero termoplástico incompatible con el almidón, éste constituye la fase dispersa y el polímero termoplástico AAPE la fase continua. En relación con esto, se incorpora en la presente invención a título de referencia el contenido de la patente EP 947 559.

45 Las composiciones poliméricas pueden conservar una alta fuerza al desgarro, en condiciones, incluso, de escasa humedad. Dicha característica se obtiene cuando el almidón está en forma de una fase dispersa con una dimensión promedio inferior a 1 µm. El tamaño promedio preferido de las partículas de almidón está comprendido entre 0,1-0,5 micrones, y más del 80% de las partículas tienen un tamaño inferior a 1 micrón.

50 Dichas características pueden alcanzarse cuando el contenido acuoso de la composición durante la mezcla de los componentes, se mantiene preferentemente entre el 1 y el 15%. También es posible, sin embargo, operar con un contenido inferior al 1% en peso, y, en este caso, comenzar con almidón presecado y pre-plastificado.

55 También podría ser útil degradar el almidón con un peso molecular bajo antes o después de la combinación con los poliésteres de la presente invención, con objeto de presentar en el material final o en el producto acabado una viscosidad inherente del almidón comprendida entre 1 y 0,2 dl/g, preferentemente entre 0,6 y 0,25 dl/g, más preferentemente entre 0,55 y 0,3 dl/g.

60 El almidón desestructurado puede obtenerse antes de llevar a cabo la mezcla con AAPE de la presente invención, en presencia de plastificantes tales como agua, glicerol, di y poligliceroles, etilen o propilenglicol, etilen y propilendíglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 1,2-propanodiol, trimetilol etano, trimetilol propano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, eritritol, xilitol, manitol, sacarosa, 1,3 propanodiol, 1,2, 1,3, 1,4 butanodiol, 1,5 pentanodiol, 1,6, 1,5 hexanodiol, 1,2,6, 1,3,5-hexantriol, neopentilglicol, y prepolímeros y polímeros de alcohol polivinílico,

acetatos poliólicos, etoxilatos y prepoxilatos, particularmente, etoxilato de sorbitol, acetato de sorbitol, y acetato de pentaeritritol. La cantidad de plastificantes con una alta temperatura de fusión (plastificantes distintos del agua) que se utilizó fue generalmente del 0 al 50%, preferentemente del 10 al 30% en peso, con respecto al almidón.

5 El agua puede utilizarse como un plastificante en combinación con plastificantes con una alta temperatura de ebullición, o sola, durante la fase de plastificación del almidón, antes o durante la mezcla de la composición, pudiéndose eliminar al nivel requerido mediante desgasificación en una o varias etapas durante el estiramiento por presión. Después de finalizar la plastificación y la mezcla de los componentes, el agua se elimina desgasificando, para obtener un contenido final de 0,2-3% aproximadamente en peso.

10 El agua, así como también los plastificantes con una alta temperatura de ebullición, modifican la viscosidad de la fase del almidón, y afectan a las propiedades reológicas del sistema almidón/polímero, ayudando a determinar las dimensiones de las partículas dispersas. Los compatibilizantes pueden también añadirse a la mezcla. Pueden pertenecer a los tipos siguientes:

15 - Aditivos tales como ésteres que tienen valores indiciales del equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) superiores a 8 y que se obtienen a partir de polioles y a partir de ácidos mono o policarboxílicos con constantes de disociación pK inferiores a 4,5 (el valor se refiere al pK del primer grupo carboxilo en el caso de los ácidos policarboxílicos).

20 - Ésteres con valores HLB de entre 5,5 y 8, obtenidos a partir de polioles y a partir de ácidos mono o policarboxílicos con menos de 12 átomos de carbono y con valores de pK superiores a 4,5 (este valor se refiere al pK del primer grupo carboxílico en el caso de ácidos policarboxílicos).

25 - Ésteres con valores HLB inferiores a 5,5, obtenidos a partir de polioles y a partir de ácidos grasos con 12-22 átomos de carbono.

Pueden utilizarse en cantidades de entre el 0,2 al 40% en peso y preferentemente, de entre el 1 al 20% en peso con respecto al almidón.

30 Las mezclas de almidón pueden contener asimismo agentes poliméricos de compatibilización que presentan dos componentes: uno, compatible o soluble con el almidón y un segundo soluble o compatible con el poliéster.

35 Unos ejemplos son unos copolímeros almidón/poliéster que se forman mediante catalizadores de transesterificación. Dichos polímeros pueden generarse mediante la mezcla reactiva durante la combinación, o pueden producirse en un proceso separado y añadirse entonces durante el estiramiento por presión. En general, los copolímeros en bloque de una unidad hidrofílica y de una hidrofóbica son particularmente apropiados. Aditivos tales como di y poliepóxidos, di y poliisocianatos, isocianuratos, policarbodiimidias y peróxidos, pueden también añadirse. Pueden operar como estabilizantes, así como extensores de las cadenas.

40 Todos los productos citados anteriormente pueden ayudar en la creación de la microestructura que se necesita. También es posible promover *in situ* reacciones para crear enlaces entre el almidón y la matriz polimérica. También pueden utilizarse, para obtener la microestructura requerida, cadenas de polímeros aromáticos alifáticos que se alargaron con diisocianatos aromáticos-alifáticos, o di y poliepóxidos o isocianuratos o oxazolinas con viscosidades intrínsecas superiores a 1 dl/g, o en cualquier caso, poliésteres aromáticos-alifáticos con una proporción entre Mn y MFI a 190°C, 2,16 kg superior a 10.000, preferentemente superior a 12.500 y más preferentemente, superior a 15.000.

50 Otro procedimiento para mejorar la microestructura es alcanzar la formación de complejos del almidón en una mezcla almidón-poliéster.

55 En relación con esto, se incorpora en la presente invención a título de referencia el contenido de la patente EP 965 615. En tal caso, en el espectro de Rayos X de las composiciones con el poliéster según la presente invención, la proporción Hc/Ha entre la altura del pico (Hc) en el intervalo de 13-14° del complejo y la altura del pico (Ha) del almidón amorfo que aparece a 20,5°C aproximadamente (el perfil del pico en la fase amorfa que se ha reconstruido), es inferior a 2 y superior a 0,02.

La proporción poliéster almidón está comprendida en el intervalo 5/95% en peso hasta el 60/40% en peso, más preferentemente 10/90-45/55% en peso.

60 En dichas mezclas que se basan en el almidón combinado con los poliésteres de la presente invención, es posible añadir poliolefinas, alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis alto y bajo, copolímeros de alcohol etilvinílico y etilvinilacetato y sus combinaciones, así como poliésteres alifáticos tales como polibutilensuccinato, polibutilensuccinato adipato, polibutilensuccinato adipato-caprolactato, polibutilensuccinato-lactato, polímeros y copolímeros de policaprolactona, PBT, PET, PTT, poliamidas, polibutilen-tereftalato adipatos con un contenido de ácido tereftálico entre 40 y 70% con y sin grupos sulfonados con o sin ramificaciones y posiblemente una cadena extendida con diisocianatos o isocianuratos, poliuretanos, poliamida-uretanos, ésteres de celulosa y almidón tales

como acetato, propionato y butirato con grados de sustitución entre 1 y 3 y preferentemente entre 1,5 y 2,5, polihidroxicanoatos, ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y lactidas, sus mezclas y copolímeros.

5 Las mezclas de almidón de los poliésteres de la presente invención conservan una mejor capacidad para cristalizar, en comparación con las mezclas de almidón capaces de formar compuestos, en los que el copoliéster son polibutilendiapato tereftalatos con un contenido en ácido tereftálico entre el 45 y el 49% (intervalo del producto con prestaciones industriales), y que puede procesarse fácilmente en el inflamiento de películas incluso con MFI (170°C, 5 kg) de 7 g/10 min, debido a la alta tasa de cristalización de la matriz. Además, tienen una fuerza de impacto superior a 20 kJ/m², superior preferentemente a 30 kJ/m² y muy preferentemente superior a 45 kJ/m² (medida sobre una película con un grosor de 30 µm, a 10°C y con una humedad relativa inferior al 5%).

10 Unos compuestos particularmente resistentes y fácilmente procesables contienen almidón desestructurado en combinación con los poliésteres de la invención, y polímeros y copolímeros de ácido poliláctico con y sin aditivos, tales como poliepoóxidos, carbodiimidias y/o peróxidos.

15 Las películas a base de almidón pueden ser incluso transparentes en el caso de nanopartículas de almidón con dimensiones inferiores a 500 µm y preferentemente, menores que 300 µm.

20 También es posible evolucionar desde una dispersión de almidón en forma de gotitas a una dispersión en la que coexistan dos fases co-continuas y la mezcla se caracterice por permitir un contenido acuoso más alto durante el procesamiento.

25 En general, para obtener estructuras co-continuas es posible trabajar en la selección del almidón con un alto contenido de amilopectina, y/o añadir a las composiciones de almidón-poliéster copolímeros en bloque con unidades hidrofóbicas e hidrofílicas. Ejemplos posibles son los copolímeros polivinil acetato/polivinilalcohol y poliéster/poliéter en los que la longitud del bloque, el equilibrio entre la hidrofiliidad y la hidrofobicidad de los bloques, y la calidad del compatibilizador que se utilizó, pueden ser cambiados apropiadamente para, finalmente, ajustar la microestructura de las composiciones almidón-poliéster.

30 Los poliésteres según la invención, pueden también utilizarse en mezclas con los polímeros de origen sintético y los polímeros de origen natural mencionados anteriormente. Las mezclas de poliésteres con almidón y ácido poliláctico son particularmente preferidas.

35 Las mezclas de AAPE con PLA, según la presente invención, son de particular interés, a causa de que la alta tasa de cristalización del poliéster aromático-alifático de la invención y de su alta compatibilidad con los polímeros PLA y los copolímeros, permite cubrir materiales con un amplio intervalo de rigideces y alta velocidad de cristalización, que hace que estas mezclas sean particularmente apropiadas para el moldeo por inyección y por extrusión.

40 Además, las mezclas de dicho poliéster con ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico o poli-L-lactida y poli-D-lactida en las que la proporción entre ácido poli-L-láctico y poli-D-láctico o -lactida es del orden de 10/90-90/10 y preferentemente de 20/80-80/20, y la proporción entre poliéster aromático-alifático y el ácido poliláctico o la mezcla PLA es del orden de 5/95-95/5 y preferentemente de 10/90-90/10, son de particular interés por la alta velocidad de cristalización y la alta resistencia térmica. Los polímeros o copolímeros del ácido poliláctico o de la lactida, presentan generalmente un peso molecular Mn del orden de entre 30.000 y 300.000 y, más preferentemente, de entre 50.000 y 250.000.

45 Para mejorar la transparencia y consideración de dichas mezclas y la disminución o evitación de una estructura lamelar de los polímeros de polilactida, sería posible introducir otros polímeros como agentes compatibilizadores o de resistencia tales como el polibutilensuccinato y copolímeros con ácido adípico y ácido láctico y o ácido hidroxilcaproico, o policaprolactona o polímeros alifáticos de dioles desde C₂ a C₁₃ y diácidos desde C₄ a C₁₃, o polihidroxicanoatos o alcohol polivinílico del orden de un grado de hidrólisis entre 75 y 99%, y sus copolímeros o polivinilacetato del orden de un grado de hidrólisis entre 0 y 70%, preferentemente entre 0 y 60%. Particularmente preferidos como dioles son el etilenglicol, propanodiol, butanodiol, y como ácidos: azelaico, sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico y ácido brásílico y sus combinaciones.

50 Para maximizar la compatibilidad entre los AAPE de la invención y el ácido poliláctico, es muy útil la introducción de copolímeros con bloques que presenten una alta afinidad por el copoliéster aromático-alifático de la invención, y bloques con afinidad por los polímeros o copolímeros de ácido poliláctico. Ejemplos particularmente preferidos son los copolímeros en bloque del copolímero aromático-alifático de la invención con el ácido poliláctico. Dichos copolímeros en bloque pueden obtenerse tomando los dos polímeros originales que finalizan con grupos hidroxilos y haciéndolos reaccionar entonces con los extensores de la cadena que pueden reaccionar con grupos hidroxilos tales como diisocianatos. Unos ejemplos son el 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, metilendifenildiisocianato, toluendiisocianato, o similares.

65 También es posible utilizar extensores de cadena capaces de reaccionar con grupos ácidos como di y poli epóxidos (por ejemplo, éteres bisfenoles diglicídlicos, éteres glicerol diglicídlicos), derivados divinilo si los polímeros de la

mezcla terminan con grupos ácidos.

Es posible también utilizar como extensores de cadena carbodiimidas, bis-oxazolininas, isocianuratos, etc.

5 La viscosidad intrínseca de dichos copolímeros en bloque puede estar entre 0,3 y 1,5 dl/g, más preferentemente entre 0,45 y 1,2 dl/g. La cantidad de compatibilizador en la mezcla de copoliésteres aromáticos-alifáticos y ácido poliláctico puede ser del orden de entre el 0,5 y el 50%, más preferentemente de entre el 1 y el 30%, y más preferentemente de entre el 2 y el 20% en peso.

10 El AAPE según la presente invención puede también mezclarse ventajosamente con el rellenanante, preferentemente, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. La cantidad preferida de rellenanantes es del orden de 0,5-70% en peso, preferentemente del 5-50% en peso.

15 Por lo que se refiere a rellenanantes orgánicos pueden mencionarse polvo de madera, proteínas, polvo de celulosa, residuos de uva, salvado, cascarillas de maíz, abono compuesto, otras fibras naturales, y granos de cereales con y sin plastificantes tales como polioles.

20 Por lo que se refiere a rellenanantes inorgánicos, pueden mencionarse sustancias que puedan dispersarse y/o reducirse a láminas con dimensiones submicroscópicas, preferentemente inferiores a 500 nm, más preferentemente inferiores a 300 nm, e incluso, más preferentemente, inferiores a 50 nm. Particularmente preferidas son las zeolitas y los silicatos de varios tipos, tales como las wollastonitas, montmorillonitas, hidrotalcitas, también funcionalizadas con moléculas capaces de interaccionar con el almidón y o el poliéster específico. La utilización de dichos rellenanantes puede mejorar la rigidez, la permeabilidad acuosa y gaseosa, la estabilidad dimensional y mantener la transparencia.

25 El procedimiento de producción de los poliésteres según la presente invención, puede llevarse a cabo según cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, los poliésteres pueden obtenerse ventajosamente con una reacción de policondensación.

30 Ventajosamente, el procedimiento de polimerización del copoliéster puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador apropiado. Como catalizadores apropiados, pueden citarse, como ejemplos, compuestos orgánico-metálicos de estaño, por ejemplo, derivados del ácido estannico, compuestos de titanio, por ejemplo, ortobutiltitanato, y compuestos de aluminio, por ejemplo, triisopropil aluminios, compuestos de antimonio, y compuestos de zinc.

35 Ejemplos

En los ejemplos que se dan a conocer a continuación,

40 - MFR se midió en las condiciones previstas por la norma estándar ASTM D1238-89 a 150°C y 5 kg, o a 190°C y 2,16 kg;

- las temperaturas de fusión y cristalización y las entalpías se midieron con un calorímetro de rastreo diferencial Perkin Elmer DSC7, que operaba con el siguiente termo perfil:

45 1^{er} rastreo entre -30°C a 200°C a 20°C/min
2^o rastreo entre 200°C a -30°C a 10°C/min
3^{er} rastreo entre -30°C a 200°C a 20°C/min

50 - T_m se midió como valor endotérmico del pico del 1^{er} rastreo, y T_{m2} como el del 3^{er} rastreo; T_c se midió como el valor exotérmico del pico del 2^o rastreo.

- Densidad

55 La determinación de la Densidad según el procedimiento de Mohr Westphal se llevó a cabo con una balanza analítica Sartorius AC 120S equipada con un Kit Sartorius YDK 01. El Kit se proporciona con dos pequeños receptáculos. Una vez montado el Kit, se introdujo etanol en el cristizador. La balanza se mantuvo a temperatura ambiente.

60 Cada ensayo se realizó con 2 g aproximadamente del polímero (uno o más sedimentos).

La densidad se determinó según la fórmula siguiente:

$$D=(W_a/G) d_{r1}$$

65 en la que

W_a : peso de la muestra en el aire

W_{f1} : peso de la muestra en alcohol

5 $G=W_a-W_{f1}$

d_{f1} = densidad del etanol a temperatura ambiente (Valores leídos en tablas proporcionadas por la compañía Sartorius con el Kit)

10 El error experimental de los valores de la Densidad es del orden de $\pm 2,5 \times 10^{-3}$.

- η_{in} se determinó según la norma estándar ASTM 2857-87

15 - M_n se determinó en un sistema GPC Agilent Serie 1100 con cloroformo como eluyente y un estándar de poliestireno para la curva de calibración.

Ejemplo 1

20 Un reactor de 25 litros de acero, provisto de un agitador mecánico, una entrada para el flujo de nitrógeno, un condensador, y una conexión a una bomba de vacío, se cargó con:

2865,4 g de dimetil tereftalato (14,77 moles)

3201,1 g de butanodiol (35,57 moles)

3072 g de ácido brasílico (12,59 moles)

25 7,0 g ácido mono butilestanoico

El porcentaje molar del contenido aromático con respecto a la suma de los ácidos fue de 54% en moles.

30 La temperatura del reactor se aumentó entonces hasta 200°C. Después de que se hubo destilado aproximadamente el 90% de la cantidad teórica de agua y metanol, la presión se redujo gradualmente a un valor inferior a 3 mmHg, y la temperatura se elevó a 240°C.

35 Después de 4 horas aproximadamente, se obtuvo un producto con una viscosidad inherente (medida en cloroformo a 25°C, $c=0,2$ g/dl) $\eta_{in}= 1,09$ (dl/g), densidad 1,15 g/cc, $M_n=80.100$, $M_w/M_n=2,3$, y MFR (190°C; 2,16 kg)= 3,1 g/10 min.

Ejemplo 2

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió con:

40 3244 g de dimetil tereftalato (16,72 moles)

3260,7 g de butanodiol (36,23 moles)

2720,1 g de ácido brasílico (11,15 moles)

45 7,0 g ácido mono butilestanoico

El porcentaje molar del contenido aromático con respecto a la suma de los ácidos fue de 60% en moles.

50 Después de 4 horas aproximadamente, se obtuvo un producto con una viscosidad inherente (medida en cloroformo a 25°C, $c=0,2$ g/dl) $\eta_{in}= 0,91$ (dl/g), densidad 1,16 g/cc, $M_n=70.720$, $M_w/M_n=2,3$, y MFR (190°C; 2,16 kg)= 4,4 g/10 min. Las muestras de los ejemplos se cubrieron con una película mediante la técnica de inflado de una membrana, sobre Formac Polyfilm 20, provisto con un equipo de medición 20C13, L/D= 25, RC=1,3; espacio de aire de 1 mm; 30-50 RPM; T=140-180°C. La proporción de inflado fue de 2,5, mientras que la de expulsión fue de 10. Las películas así obtenidas presentaban un grosor de 30 μ aproximadamente.

55 Una semana después de la formación de las películas, y después del acondicionamiento a 25°C, con un 55% de humedad relativa, se midieron las propiedades tensoras según la norma estándar ASTM D882-88.

60 En la Tabla 1 se muestran las propiedades térmicas de los materiales de los ejemplos, mientras que la Tabla 2 muestra las propiedades mecánicas de las películas.

TABLA 1

Propiedades térmicas						
Ejemplo	Contenido aromático	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/q)	T_c (°C)	ΔH_c (J/q)	T_{m2} (°C)
1	54%	-	-	76	16	133
2	60%	-	-	85	20	144

TABLA 2

Propiedades mecánicas		
EJEMPLO	1	2
Propiedades tensoras - longitudinal		
Punto de rendimiento (MPa)	7	8,5
Fuerza final (MPa)	38,5	35
Módulo elástico (MPa)	70	100
Energía en el lugar de rotura (MJ/m ³)	123	150
Fuerza Elmendorf al desgarro (N/mm)		
(A) Dirección longitudinal	24	24
(B) Dirección transversal	156	113
(A+B)/2	90	68,5

5 ENSAYO de desintegración

Para los materiales del Ejemplo 1 y 2, el ensayo de desintegración se llevó a cabo en condiciones simuladas de composición, en un ensayo a escala de laboratorio según la norma estándar ISO 20200.

- 10 Los ensayos se llevaron a cabo sobre películas de < 150-200 micrones moldeadas por compresión, que se desarrollaron en nitrógeno líquido hasta que se fragmentaron en tamaños inferiores a 2 mm. Después de 90 días, las muestras del material se desintegraron completamente según la norma estándar.

TABLA 3: DESINTEGRACIÓN

15

Ejemplo	Contenido aromático	Diácido/diol	Desintegración después de 90 días
1	54%	Brasílico butanodiol	completa
2	60%	Brasílico butanodiol	completa

TABLA 4: DENSIDAD

Ejemplo	Contenido aromático	Diácido/diol	Densidad
1	54%	Brasílico butanodiol	1,15
2	60%	Brasílico butanodiol	1,16

REIVINDICACIONES

1. Copoliéster aromático/alifático biodegradable (AAPE) que comprende:
- 5 A) un componente ácido que incluye unidades repetitivas de:
- 1) 49 a 63% en moles, de un ácido aromático polifuncional;
- 2) 51 al 37% en moles, de un ácido alifático, 50% del cual, por lo menos, es ácido brasílico;
- 10 B) un componente diólico; desintegrándose dicho AAPE en 90 días, según la norma estándar ISO 20200, y que presenta:
- 15 - una densidad inferior o igual a 1,18 g/cc,
- un peso molecular promedio M_n de 40.000-140.000;
- una viscosidad inherente de 0,8-1,5.
2. Poliésteres biodegradables según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho componente ácido (A) comprende unidades repetitivas de:
- 20 1) 50 a 60% en moles, de un ácido aromático polifuncional;
- 2) 50 al 40% en moles, de un ácido alifático, 50% del cual, por lo menos, es ácido brasílico;
- 25 3. Poliésteres biodegradables según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque presentan una densidad inferior a 1,17 g/cc.
4. Poliésteres biodegradables según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque dicho ácido aromático polifuncional es un ácido dicarboxílico.
- 30 5. Poliéster biodegradable según la reivindicación 1, caracterizado porque posee una temperatura de cristalización T_c superior a 35°C.
6. Poliéster biodegradable según la reivindicación 1, caracterizado porque posee una temperatura de cristalización T_c superior a 40°C.
- 35 7. Poliéster biodegradable según la reivindicación 1, caracterizado porque posee una temperatura de cristalización T_c superior a 50°C.
- 40 8. Poliéster biodegradable según la reivindicación 1, caracterizado porque posee una energía a la rotura superior a 100 Mj/m^2 .
9. Poliéster biodegradable según la reivindicación 8, caracterizado porque posee una fuerza de Elmendorf a la rotura superior a 100 N/mm en dirección transversal, superior a 20 N/mm en dirección longitudinal y superior a 60 N/mm para la cantidad (dirección transversal + dirección longitudinal)/2.
- 45 10. Poliéster biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los dialcoholes son seleccionados de entre el grupo constituido por 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexandimetanol, propilenglicol, neo-pentil glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, ciclohexanodiol, y ciclohexan-mecanodiol.
- 50 11. Poliéster biodegradable según la reivindicación 10, caracterizado porque dichos dialcoholes son dioles del tipo C_2-C_{10} .
- 55 12. Poliéster biodegradable según la reivindicación 10, caracterizado porque dichos dialcoholes son dioles del tipo C_2-C_4 .
- 60 13. Poliéster biodegradable según la reivindicación 10, caracterizado porque dichos dialcoholes son 1-4 butanodiol.
14. Poliéster biodegradable según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho ácido dicarboxílico es seleccionado de entre el grupo constituido por los ácidos ftálicos.
- 65 15. Poliéster biodegradable según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho ácido dicarboxílico es ácido tereftálico.

16. Mezcla que comprende un poliéster biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, obtenida mediante extrusión reactiva tanto con poliésteres del mismo tipo como con otros polímeros biodegradables de origen natural o sintético.
- 5 17. Mezcla de poliésteres biodegradables según la reivindicación 16, caracterizada porque los polímeros de origen sintético son seleccionados de entre el grupo constituido por ácido poliláctico, poli-ε-caprolactona, polihidroxitiratos, tales como polihidroxitirato-valerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitirato-hexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato, y succinatos de polialquileo.
- 10 18. Mezcla de poliésteres biodegradables según la reivindicación 16, en la que los polímeros de origen natural son almidón, celulosa, quitosan, alginatos o gomas naturales.
- 15 19. Mezcla de poliésteres biodegradables según la reivindicación 18, en la que dichos almidones y dichas celulosas están modificados.
- 20 20. Mezcla según la reivindicación 18, en la que dicho almidón o dicha celulosa son ésteres con un grado de sustitución de entre 0,2 y 2,5, almidones hidroxipropilados, y almidones modificados con cadenas grasas.
- 20 21. Mezcla de poliésteres biodegradables según la reivindicación 18, en la que el almidón está presente en la forma desestructurada o gelatinizada, o en forma de rellenos.
- 25 22. Mezclas de poliésteres biodegradables según la reivindicación 16, en las que el polímero de origen sintético es ácido poliláctico y el polímero de origen natural es almidón.
- 25 23. Utilización de los poliésteres según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la producción de:
- películas, monodireccionales o bidireccionales, y películas de múltiples capas con otros materiales poliméricos;
 - 30 - películas para utilización en el sector de la agricultura como películas protectoras de paja y estiércol;
 - bolsas y placas de revestimiento para la recogida de material orgánico;
 - embalajes con una o varias capas, para comestibles, tales como por ejemplo, contenedores para leche, yogurt, 35 carne, bebidas, etc.
 - revestimientos obtenidos con la técnica de revestimiento por extrusión:
 - laminados multicapa con capas de papel, materiales plásticos, aluminio, y películas metalizadas;
 - 40 - lechos espumados o espumables para la producción de piezas formadas mediante sinterización;
 - productos espumados y semi-espumados incluyendo bloques espumados fabricados con partículas pre-espumadas;
 - 45 - láminas espumadas, láminas espumadas termoformadas, contenedores obtenidos a partir de las mismas para el embalaje de comestibles;
 - contenedores en general para frutas y vegetales;
 - 50 - compuestos con almidones gelatinizados, desestructurados y/o complejos, almidón natural, harinas, y otros rellenos de origen natural, vegetal o inorgánico.
 - fibras, telas y telas no tejidas para el sector de la salud, productos sanitarios, e higiene.
- 55