

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 961**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**C08L 67/04** (2006.01)  
**C08L 75/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08855721 .0**  
96 Fecha de presentación: **28.11.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2217635**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2010**

54 Título: **Sistema compuesto biodegradable y su uso**

30 Prioridad:  
**30.11.2007 DE 102007057768**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.03.2012**

73 Titular/es:  
**UNIVERSITÄT ULM  
HELMHOLTZSTRASSE 16  
89081 ULM, DE**

72 Inventor/es:  
**SELIGER, Hartmut y  
HÄBERLEIN, Hans**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 376 961 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

Sistema compuesto biodegradable y su uso

5 La invención se refiere a un sistema compuesto de al menos un combinado biodegradable, que contiene al menos un copoliésteruretano de bloque (PEU) biodegradable así como al menos un polihidroxialcanoato (PHA), eventualmente una carga de un polisacárido y/o sus derivados así como eventualmente otros aditivos biocompatibles. Tales sistemas compuestos se usan para la producción de cuerpos conformados, piezas conformadas o extruidos. Además, la invención se refiere a posibilidades de uso del sistema compuesto.

10 Los poli-(R)-3-hidroxialcanoatos (PHA), tales como, por ejemplo, poli-(R)-3-hidroxibutirato (R-PHB) son un material polimérico prácticamente ideal en cuanto a aspectos medioambientales y desde del punto de vista de la sostenibilidad. Se preparan a partir de desechos de la producción de azúcar, es decir, de materias primas que se regeneran, mediante fermentación bacteriana a escala técnica. Es estable en condiciones en las que se usan habitualmente los plásticos, sin embargo, puede degradarse biológicamente en el intervalo de semanas a meses en el vertedero o en el procedimiento de compostaje. El R-PHB puede procesarse termoplásticamente y puede reciclarse sin más como termoplástico. Es biocompatible, biodegradable y puede usarse como constituyente de materiales para implantes y como un buen sustrato para el desarrollo celular. Mediante degradación de R-PHB se pueden obtener elementos constituyentes para la síntesis orgánica estereoregular.

15 El R-PHB obtenido de bacterias tiene muchas aplicaciones, pero propiedades de material inadecuadas. Es quebradizo e inelástico y la producción de láminas transparentes no es posible. El punto de fusión se encuentra con 177 °C tan alto que hasta el comienzo de la descomposición a aproximadamente 210 °C se obtiene solamente un intervalo de temperaturas relativamente pequeño para el procesamiento termoplástico. Todas estas desventajas se producen a partir de la alta cristalinidad del R-PHB. Finalmente permanecen del tratamiento del material biológico con frecuencia además desechos celulares que se descomponen durante el procesamiento, lo que conduce a una molestia por olores desagradables.

20 Para eliminar las dificultades del procesamiento termoplástico se iniciaron sobre todo dos vías. De esta manera, por un lado se intentó ajustar temperaturas de procesamiento bajas mediante medidas físicas, particularmente mediante retraso de la cristalización. Por otro lado se usaron cultivos bacterianos y sustratos que posibilitan la producción de copolímeros, particularmente de poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato. En el primer caso, a pesar de esto, el envejecimiento conduce a una cristalización posterior, es decir, conversión en quebradizo. En el último caso se consigue una disminución de la temperatura de fusión y aumento de la elasticidad, sin embargo, la posibilidad para el control de las propiedades mediante copolimerización bacteriana se da solamente en estrechos límites.

25 El poli-(R)-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato (PHB-HV) tiene un bajo punto de fusión; sin embargo, las bacterias incluyen solamente una parte relativamente pequeña de hidroxivalerato (hasta aproximadamente el 12 %), mientras que se esperan buenas propiedades material solamente a partir de aproximadamente una parte de HV del 20 %.

30 Partiendo de esto era objetivo de la presente invención proporcionar un sistema polimérico que eliminase las desventajas que se han mencionado del estado de la técnica y proporcionase un material polimérico, cuya elasticidad fuese controlable, debiendo ser el material por completo biológicamente degradable.

35 Este objetivo se resuelve mediante el sistema compuesto genérico con las características de la reivindicación 1 así como mediante los cuerpos conformados, piezas conformadas y extruidos preparados según esto de acuerdo con la reivindicación 16. En la reivindicación 17 se describe el uso de los sistemas compuestos de acuerdo con la invención. Las demás reivindicaciones dependientes muestran perfeccionamientos ventajosos.

40 De acuerdo con la invención se proporciona un sistema compuesto, que contiene al menos un copoliésteruretano de bloque biodegradable, formándose el copoliésteruretano de bloque a partir de un segmento duro de un diol de polihidroxialcanoato así como un segmento blando de diol de poliéster y/o diol de poliésteréter partiendo de un diol y un ácido dicarboxílico o ácido hidroxicarboxílico y sus derivados como co-componente mediante asociación con un isocianato bifuncional, así como al menos un polihidroxialcanoato, eventualmente una carga de un polisacárido y/o sus derivados así como eventualmente otros aditivos biocompatibles. Para el sistema compuesto de acuerdo con la invención es esencial que el copoliésteruretano de bloque esté formado a partir de un segmento duro de un diol de polihidroxialcanoato así como un segmento blando de diol de poliéster y/o diol de poliésteréter, partiendo de un diol y un ácido dicarboxílico o ácido hidroxicarboxílico y sus derivados como co-componente mediante asociación con un isocianato bifuncional. A este respecto, el sistema compuesto de PEU y PHA está presente preferentemente como combinado, mezcla y/o aleación polimérica.

45 Sorprendentemente se halló que las propiedades de PHA biosintéticos se mejoran considerablemente mediante la adición mediante mezcla o combinación mediante mezcla de cantidades en particular relativamente pequeñas de PEU. Particularmente se obtienen a este respecto las siguientes ventajas:

- 55
- se disminuye la temperatura de fusión.
  - se supera el carácter de material quebradizo.
  - se obtienen materiales duros/resistentes de alta resistencia a impacto o resiliencia.

- se puede aumentar la dureza del material adicionalmente mediante adición mediante mezcla de fibras de lino, cáñamo o madera.

Un segundo punto de vista atractivo es el ecológico: la mezcla de acuerdo con la invención contiene sólo aproximadamente del 2 al 5 % de partes de sustancia no obtenidas de material que se regenera, por tanto, se aproxima mucho a un biomaterial obtenido completamente a partir de una materia prima que se regenera y, por tanto, al concepto de una industria circular.

Una ventaja adicional del material de acuerdo con la invención generado mediante mezcla frente al uso único de poliesteruretanos, en el que PHB es uno de los componentes de partida o se puede añadir eventualmente como aditivo, pero que ventajosamente se usa siempre solamente en una menor cantidad, consiste en que el componente de PEU de acuerdo con la invención se usa ahora a su vez solamente en una adición por mezcla pequeña al componente principal PHA. A partir de esto se obtiene una menor complejidad durante la preparación del material, ya que se pueden usar como material biosintético directamente PHA, por el contrario, el PEU requiere un procedimiento de dos etapas para la transformación a partir de los PHA. De este modo se disminuye considerablemente la necesidad de disolventes y energía que se requiere para la preparación de la misma cantidad de material.

Es ventajoso en este caso que la parte en peso del copoliesteruretano de bloque en el combinado sea del 0,1 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 35 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 5 y el 25 % en peso y la parte en peso del polihidroxialcanoato en el combinado, del 99,9 al 50 % en peso, preferentemente del 95 al 65 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 95 y el 75 % en peso.

En este caso, el polihidroxialcanoato (PHA) es particularmente un poli-2-hidroxi-alcanoato, poli-3-hidroxi-alcanoato y/o poli-4-hidroxi-alcanoato y/o un polihidroxialcanoato que contiene cadenas laterales alifáticas, aralifáticas o aromáticas. Particularmente, el polihidroxialcanoato (PHA) está seleccionado entre el grupo compuesto por poli-(R)-3-hidroxi-butirato (PHB) y/o poli-(R)-3-hidroxi-butirato-co-valerato (PHB-co-HV).

Preferentemente se ajusta de forma dirigida la elasticidad, resistencia y dilatación por tracción del sistema compuesto mediante la parte en masa del copoliesteruretano de bloque y de la carga.

El diol de polihidroxialcanoato usado como un segmento duro es preferentemente un diol de poli-2-hidroxi-alcanoato, un diol de poli-3-hidroxi-alcanoato y/o un diol de poli-4-hidroxi-alcanoato y/o el diol de polihidroxialcanoato contiene cadenas laterales alifáticas, aralifáticas o aromáticas. Particularmente, el diol de polihidroxialcanoato se selecciona entre el grupo compuesto por diol de poli-3-hidroxi-butirato (diol de PHB) y/o diol de poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato (diol de PHB-co-HV).

La preparación del segmento duro se realiza a este respecto mediante una transesterificación con un diol que contienen de 2 a 10 átomos de C y que preferentemente es alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático, sin embargo, también puede ser un diol de oligo- o poliéter, por ejemplo, polietilenglicol 200 o 300. De forma particularmente preferente se usa como diol 1,4-butanodiol o dietilenglicol.

La preparación del segmento duro puede realizarse también con un triol. A este respecto es particularmente preferente glicerina.

El segmento blando se prepara mediante transesterificación de un ácido dicarboxílico con un diol. A este respecto, el ácido dicarboxílico es preferentemente alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático. Para la transesterificación se prefieren dioles alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos.

En este caso es particularmente preferentemente 1,4-butanodiol o dietilenglicol.

Como segmento blando preferentemente se usa diol de adipato de polibutilenglicol (diol de PBA).

Además, el copoliesteruretano de bloque de acuerdo con la invención está estructurado a partir de un isocianato bifuncional, que preferentemente es alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático como elemento de asociación. D forma particularmente preferente, el isocianato bifuncional se selecciona entre el grupo diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno y diisocianato de isofozona.

Como cargas biodegradables se usan cargas basadas en polisacáridos, preferentemente los del grupo almidón y sus derivados, ciclodextrinas así como pasta de madera, harina de papel y derivados de celulosa, tales como acetatos de celulosa o éter de celulosa. Son particularmente preferentes como derivados de celulosa a este respecto compuestos del grupo metilcelulosa, etilcelulosa, dihidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxibutilcelulosa, metilhidroxibutilcelulosa, etilhidroxibutilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboxialquilcelulosa, sulfoalquilcelulosa y cianoetilcelulosa.

La carga es preferentemente un producto natural y se usa preferentemente en forma de fibra, por ejemplo, como fibra de lino, cáñamo o harina de madera.

Además de los constituyentes principales que se han mencionado pueden estar contenidos adicionalmente aditivos

en el sistema compuesto. A esto pertenecen preferentemente adhesivos biocompatibles, pigmentos de color o agentes de desmoldeo tales como talco. También puede estar contenido hollín como aditivo adicional. Son particularmente preferentes como aditivos polietilenglicol y/o alcohol polivinílico como adhesivos biocompatibles.

5 Con respecto a las partes en masa de los componentes individuales, el sistema compuesto no está limitado. Preferentemente, el sistema compuesto contiene entre el 1 y el 90 % en peso de la carga, de forma particularmente preferente entre el 1 y el 70 % en peso. Estas indicaciones de cantidades se refieren al sistema compuesto total.

En una forma de realización preferente, el sistema compuesto está estructurado por capas, estando revestida una capa de carga basada en polisacáridos al menos por zonas en uno y/o ambos lados con un combinado.

10 En una forma de realización preferente adicional está añadido mediante combinación o añadido mediante aleación al sistema compuesto al menos un polímero adicional.

De acuerdo con la invención se proporcionan asimismo cuerpos conformados, piezas conformadas y extruídos que se produjeron a partir de un sistema compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 22.

15 Los sistemas compuestos de acuerdo con la invención se usan para la producción de materiales de revestimiento, láminas, películas, laminados, cuerpos conformados, piezas conformadas, extruídos, recipientes, materiales de envasado, materiales de recubrimiento y formas de administración de medicamentos. Los ámbitos de aplicación para tales materiales son muy amplios y se refieren, por ejemplo, a revestimientos laterales de puertas y piezas de montaje en el habitáculo en el ámbito automovilístico, partes inferiores de asiento y respaldos de muebles, trampas para caracoles, lámparas funerarias en horticultura, tees de golf, sujeciones para baterías en el ámbito de los juguetes, elementos de protección en el ámbito del envasado, piezas que se pueden perder en el sector de la construcción o incluso, por ejemplo, decoración de navidad.

20

Mediante las siguientes figuras y ejemplos se quiere explicar con más detalle el objeto de acuerdo con la invención, sin limitar el mismo a las formas de realización especiales mostradas en el presente documento.

La Figura 1 muestra el esquema de síntesis para la representación de un poliesteruretano.

La Figura 2 muestra el espectro de resonancia nuclear de  $^1\text{H}$  (400 MHz) del diol de PHB.

25 La Figura 3 muestra el espectro de resonancia nuclear de  $^1\text{H}$  de poliesteruretano 50:50 (400 MHz).

La Figura 4 muestra una comparación de la resiliencia de compuestos de bio-poliesteruretano con carga de lino o harina de madera.

## Ejemplo 1

### Preparación de los copoliesteruretanos de bloque

30 El poliesteruretano se representa según una variante de G. R. Saad (G. R. Saad, Y. J. Lee, H. Seliger, J. Appl. Poly. Sci. 83 (2002) 703-718), que se basa en una especificación de W. Hirt y col. (7, 8). La síntesis se realiza en dos etapas. En primer lugar se hace reaccionar poli-3-hidroxi-butarato bacteriano (PHB Industrial S.A.) en presencia de ácido sulfúrico como catalizador con 1,4-butanodiol. Después de la purificación se poliañade asimismo catalíticamente (acetilacetato de circonio) el diol de butilenglicol-bis-(poli-(R)-3-hidroxi-butarato) (diol de PHB) de

35 cadena corta obtenido con diol de poli(adipato de butileno) (diol de PBA) como cocomponente y diisocianato de hexametileno a poliesteruretano. En la Figura 1 está representado el esquema de síntesis para la representación del poliesteruretano.

#### 1.1. Representación de diol de poli(butilen-(R)-3-hidroxi-butarato)

40 Se preparó diol de poli(butilen-(R)-3-hidroxi-butarato) en tres preparaciones distintas. A este respecto se disolvió PHB bacteriano en cloroformo y se transesterificó con 1,4-butanodiol a 61 °C. Como catalizador se usó ácido *p*-toluenosulfónico. Mediante precipitación posterior y lavado posterior se obtuvo el producto en forma sólida.

En los ensayos individuales se variaron distintos parámetros, tales como morfología de PHB, cantidad de disolvente, cantidad de catalizador, tiempo de agitación, tratamiento.

45 Se usó PHB molido y fibroso. En las condiciones elegidas, el PHB no se pudo disolver completamente. Por tanto, el contenido del matraz antes de la adición de 1,4-butanodiol y ácido *p*-toluenosulfónico tenía forma de papilla, pero todavía se podía agitar bien con calor. Con el tiempo de reacción creciente, la masa de reacción era cada vez más líquida, sin embargo, permaneció turbia. Además se pudo comprobar una dependencia prácticamente lineal del tiempo de reacción de la cantidad de catalizador.

50 Había grandes diferencias en la precipitación de las soluciones de cloroformo en metanol, dietiléter, tolueno y ciclohexano. Mientras que con metanol, tolueno y ciclohexano se produjeron precipitados cristalinos muy finos, que se pudieron aspirar y lavar de forma muy difícil, el dietiléter produjo un material muy limpio, cristalino de forma

grosera. Los pesos molares, por el contrario, apenas se diferenciaron. El ciclohexano se sometió a un examen más preciso. A este respecto, independientemente de la concentración de disolvente/agente de precipitación, se produjo solamente un producto cristalino fino. Si se dispone la solución de reacción y se añade gota a gota ciclohexano, la precipitación se comporta de forma completamente diferente. Después de una turbidez inicial, el producto se obtuvo en una forma de polvo bastante grosera y se pudo filtrar igual de bien que los sólidos de dietiléter. Todos los sólidos se produjeron como polvo prácticamente blanco.

Los rendimientos fueron de 60 al 94 % del valor teórico. Los  $M_n$  fueron entre 1500 y 5500 g/mol. Los productos se examinaron mediante espectroscopía de resonancia nuclear de  $^1\text{H}$  (véase la Figura 2).

### 1.2. Directriz de procedimiento general para la síntesis de los componentes de macro-diol I (diol de PHB, diol de PHB-co-HV)

Se calientan el dioxano y el componente diol de 85 ° a 90 °. Se añade cuidadosamente ácido sulfúrico al 98 %. Después se añade PHA. Se calienta con agitación hasta reflujo. Después de la homogeneización completa se deja reaccionar con reflujo, produciéndose por norma general una solución prácticamente clara. Después de la reacción se enfría a 85 °. Para la neutralización se añade una solución al 45 % de KOH en agua. Después se añade la masa de reacción lentamente al agente de precipitación (dioxano al 25 % + ciclohexano al 75 %). Después se deja enfriar la masa a temperatura ambiente y se retira mediante filtración en macro-diol I.

Rendimiento: 90-96 % del valor teórico.

Caracterización y propiedades de los componentes de macro-diol-I:

Caracterización química:

El procedimiento esencial para la caracterización de los componentes de macrodiol I fue, al igual que antes, la espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ . La Figura 2 muestra el espectro de RMN de una carga de butanodiol-bis-PHB. A partir de este espectro de RMN es posible tanto la asignación de estructura al igual que, a partir de la integración, el cálculo del peso molecular.

### 1.3. Directriz para la síntesis de pequeñas cantidades de macro-dioles II (segmento blando - macrodioles)

En todos los enfoques descritos hasta ahora se partió de un componente de macro-diol II comercial, en primer lugar poli- $\epsilon$ -caprolactona, después por norma general la mayoría de las veces diol de adipato de poli-butilenglicol, en ocasiones diol de adipato de poli-dietilen-glicol. La síntesis del componente de macrodiol II se realizó según la siguiente directriz general:

El dimetiléster de ácido dicarboxílico a usar y el diol se mezclan en una proporción 18:19. Los componentes se funden en presencia de cantidades catalíticas del catalizador de transesterificación (por ejemplo, óxido de dibutilestaño). El metanol liberado se retira mediante destilación a presión normal. Después se reduce la temperatura del baño de aceite de 140 ° a aproximadamente 70 °, se aplican 5 horas adicionales de vacío por chorro de agua para la retirada del metanol restante. El producto resultante se obtiene como masa fundida. Se usa en forma líquida, como masa fundida o como solución de dioxano en la reacción hasta dar el poliesteruretano. La misma directriz se puede aplicar también para la síntesis de macro-dioles II mediante el uso de ácidos hidroxicarboxílicos o sus derivados en lugar de dimetiléster de ácido dicarboxílico + diol.

## 2. Directrices de síntesis para la producción de poliesteruretanos

### 2.1. Representación de las poliesteruretanos (Variante 1)

Después de una destilación parcial azeótropa del 1,2-dicloroetano se sintetizaron los poliesteruretanos mediante poliadición de diol de poli(-(R)-3-hidroxi-butirato) y diol de poli(adipato de butileno) con diisocianato de 1,6-hexametileno (según G. R. Saad). Se usó dilaurato de dibutilestaño como catalizador. Los polímeros se precipitaron, lavaron y secaron. El análisis se realizó a su vez mediante GPC y espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ . En este caso se examinó la composición de los productos dependiendo de la proporción de mezcla de los reactantes, la cantidad de destilación de azeótropo, la cantidad de catalizador, el tiempo de reacción, la cantidad de diisocianato de 1,6-hexametileno y la concentración de disolvente.

La Figura 3 muestra de forma ilustrativa el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de poliesteruretano 50:50 (400 MHz).

En otros ensayos se ha mostrado que se pueden conseguir mejoras adicionales con respecto a la directriz de G. R. Saad.

Por un lado, el 1,2-dicloroetano puede sustituirse sin desventajas por 1,4-dioxano. Por otro lado se sustituyó el catalizador orgánico de estaño por distintos acetilacetatos de metal. Particularmente resaltó positivamente el catalizador de acetilacetato de zirconio-(IV) por una alta actividad (disminución del tiempo de reacción) y una alta selectividad (baja formación de alofanato).

Con el uso de los acetilacetatos de metal como catalizador se tiene que señalar que en este caso se trata, a diferencia de los catalizadores orgánicos de estaño con su potencial parcialmente carcinógeno, de catalizadores biocompatibles. De este modo se pudo proporcionar sorprendentemente un sistema de reacción que se basa únicamente en componentes biocompatibles, es decir, reactantes, disolventes y catalizadores.

- 5 Para la reacción de diol de PHB y diol de PBA (en proporción en peso 1:1) con cantidades equimolares de diisocianato de 1,6-hexametileno (PEU 50:50) a 75 °C se consiguieron los siguientes resultados (Tabla 1).

Tabla 1

Catalizador	Peso molecular
Acetilacetato de manganeso(II)	6300 g/mol
Acetilacetato de aluminio(III)	16000 g/mol
Acetilacetato de zirconio(IV)	43000 g/mol

10 Los dos componentes PHA y PEU se mezclan entre sí normalmente en una proporción 80/20 a 90/10. La parte de PEU, sin embargo, puede moverse de forma general en el intervalo del 1 % al 50 %. La composición del componente PEU normalmente es tal que están contenidos los segmentos de diol de PHB:diol de PBA (= diol de adipato de polibutilenglicol) en proporción de aproximadamente 40:60 a 80:20, preferentemente en proporción 60:40. La mezcla se prepara preferentemente de tal manera que los componentes se mezclan entre sí en la extrusora en la masa fundida. Como alternativa se pueden mezclar los componentes en solución, siendo razonables como disolvente, por ejemplo, 1,4-dioxano, 1,3-dioxolano o cloroformo.

## 2.2. Representación de los poliesteruretanos (Variante 2)

20 Una mezcla de macrodiol I y macrodiol II en la proporción de entrada predefinida se disuelven en el dioxano y agente de precipitación (dioxano al 25 % + ciclohexano al 75 %) en proporción 4:1. Toda la cantidad de disolvente se reduce mediante retirada por destilación a 3/5 del volumen (óptimo para preparación de diol de PHB al 60 % y diol de PBA al 40 %; en la preparación de diol de PHB al 40 % y al 60 % se parte de dioxano : agente de precipitación = 6:1 y se retira mediante destilación hasta 5/6 del volumen). A este respecto se retira al mismo tiempo el agua residual. La temperatura se reduce después de 101 ° a 92 °. Se añade acetilacetato de zirconio. A continuación se añade gota a gota una cantidad equimolar de diisocianato de hexametileno durante 2,5 horas; después se desarrolla la reacción en total durante 4 horas. Después se dispone agente de precipitación (dioxano al 25 % + ciclohexano al 75 %). La solución de reacción caliente se introduce lentamente con agitación. El poliesteruretano precipita y se retira mediante filtración después del enfriamiento a temperatura ambiente. El material se seca al aire después de la filtración. Normalmente se consigue un rendimiento de >98 %.

## 3. Combinados de bio-poliéster-uretano y PHB o PHB-co-HV

### Componentes PEU:

30 PEU de dietilenglicol-bis-PHB (60 o 65 % en peso) y diol de PBA (40 o 35 % en peso).

### PHB-co-HV:

PHB-co-HV con una parte de HV al 15 % (determinado a partir de la evaluación del espectro de RMN, PHB Industrial S.A.)

### Materiales de fibra:

35 Fibras de lino abiertas por presión de vapor (lino DDA), fibras de madera en forma de harina de madera, serrín de madera, astillas de madera

### 3.1. Propiedades mecánicas de los combinados de PEU y PHB-co-HV

Se prepararon los siguientes combinados (indicaciones respectivamente en % en peso):

- 40 - PHB-co-HV al 90 % + PEU al 10 % de dietilenglicol-bis-PHB + PBA 60:40  
 - PHB-co-HV al 80 % + PEU al 20 % de dietilenglicol-bis-PHB + PBA 60:40  
 - PHB-co-HV al 70 % + PEU al 30 % de dietilenglicol-bis-PHB + PBA 60:40

Las propiedades mecánicas determinadas están resumidas en la Tabla 2.

El modelo de elasticidad de tracción de estas muestras se encuentra con aproximadamente 420-500 N/mm<sup>2</sup>

claramente por encima de las muestras de PEU no reforzadas con fibra consideradas hasta ahora (compárese con las muestras N° 1-6 en la Tabla 2). Algo similar se cumple para el módulo de elasticidad de flexión.

### 3.2. Ejemplo: Refuerzo con fibras naturales

Materiales de fibra:

5 La selección de los materiales de fibra se realizó esencialmente basándose en que se podían conseguir de forma sencilla, con un precio reducido así como en cualquier cantidad y especificación adecuada. De forma convencional se usaron:

- fibras de lino abiertas mediante presión de vapor (lino DDA)
- fibras de madera en forma de serrín de madera, astillas de madera, en parte, fibras de madera pretratadas

10 Inclusión de las fibras en los combinados:

la inclusión de los componentes de fibra se realizó

- en una amasadora o
- en un mecanismo de cilindros.

15 La Tabla 3 resume las experiencias que se acumularon durante el procesamiento en la amasadora. La inclusión de las fibras se realizó en condiciones de temperatura muy distintas por debajo o por encima del punto de fusión y a lo largo de un periodo de tiempo más corto (aproximadamente 50 minutos) o más largo (aproximadamente 1,5 h). En general se pudieron incluir mejor las astillas de madera que las fibras de lino. La masa de madera polimérica se coloreó a marrón, no pudiéndose excluir la descomposición que comienza a una temperatura mayor. La inclusión de fibra conduce a un material gris, gris-marrón con un tratamiento más prolongado a temperatura mayor.

### 20 3.3. Propiedades mecánicas de los combinados con carga de fibra

Se obtiene un salto espectacular en las propiedades a un nuevo orden de magnitudes cuando se añaden a una mezcla de combinado de PHB-co-HV al 80 % + PEU al 20 % de dietilenglicol-bis-PHB:PBA = 60:40 aproximadamente el 30 % de fibras de lino o madera. La Tabla 2 presenta para estas muestras módulos elásticos de tracción y flexión en el intervalo de 4500 a 5000 N/mm<sup>2</sup>. Para la comparación están reproducidas en la Tabla 3 las propiedades mecánicas determinadas de materiales compuestos basados en petróleo, tales como, por ejemplo, la resistencia a la tracción y flexión de polipropileno, cargado con lino y algodón.

30 Tal como se ve en la comparación se consiguen los valores existentes para los materiales compuestos de fibra basados en polipropileno de las propiedades mecánicas con estos nuevos materiales producidos con base biológica, si no incluso se superan, al menos en lo que se refiere a los módulos de elasticidad de tracción y flexión. La resiliencia permanece en el orden de magnitudes mostrado en la Figura 4. Solamente disminuye algo la elasticidad, representada por la dilatación por tracción y flexión.

### 4. Discusión: Combinados y compuestos de PEU-PHB-co-HV

Mediante los combinados de acuerdo con la invención que comprenden PEU y PHB-co-HV se ha abierto la puerta a una nueva vía de material mejor desde cualquier punto de vista y ventajosa, tal como es evidente por la siguiente discusión que describe las ventajas esenciales de los materiales novedosos.

#### Discusión de las propiedades de material:

Tal como se puede ver a partir de la anterior descripción, después del refuerzo con lino o harina de madera por primera vez se generaron compuestos basados en PHB, que son iguales a los polímeros de masa llenos de fibras basados en petróleo, tales como polietileno o polipropileno, desde el punto de vista de sus propiedades.

#### Discusión de aspectos medioambientales:

45 Aparte de los componentes que siguen basados en química adipato de polibutilenglicol y diisocianato de hexametileno, todos los demás constituyentes de los compuestos están estructurados a partir de biomateriales. La producción se realiza en procedimientos respetuosos con el medio ambiente. A pesar de que todavía están pendientes los exámenes para la degradación biológica, es de suponer que la misma se realiza igual de sencillo en el vertedero que la biodegradación ensayada y conocida para los componentes.

#### Discusión de aspectos económicos:

50 En comparación con los bio-poliéster-uretanos que se han considerado anteriormente y los compuestos preparados a partir de los mismos se obtiene un nuevo enfoque económico: el componente PEU más caro ocupa en los nuevos combinados de acuerdo con la invención descritos ya solamente del 10 al 30 %, por tanto, asume prácticamente el papel de un aditivo. En la mayoría de los casos examinados, el 80 % de la parte del combinado supuso el "material

de base" biógeno PHB-co-HV. Ya que los procedimientos novedosos de fermentación de suero de la leche o glicerina van cada vez más en sentido a la producción de PHB-co-HV, la combinación de ambas líneas de desarrollo deja esperar para el futuro una producción claramente más económica de combinados y compuestos basados en PEU + PHB-co-HV.

- 5 El hecho de que los materiales de carga económicos, tales como lino o harina de madera, ejercen un efecto de refuerzo tan enorme, permite además la expectativa de que basándose en tales compuestos se puede producir una nueva vía de material, que proporcione productos con competitivos desde el punto de vista de las propiedades y los costes de producción para diversas aplicaciones.

Tabla 2: Propiedades mecánicas de combinados de PEU+PHB-co-HV así como compuestos de PEU+PHB-co-HV + lino o fibra de madera

Denominación de muestra	Tipo de carga, parte (%)	Módulo de tracción (N/mm <sup>2</sup> )	DT (+)	Tensión de tracción (N/mm <sup>2</sup> )	DT (+)	Dilatación por tracción (%)	Temperatura de fusión DSC (	
							(°C inicial)	(°C máxima)
10 % C2OC2 60:40 90 % BC 2000-0		503	27,1	32,8	0,7	11,7		
10 % C2OC2 60:40 90 % BC 2000-0 Velocidad de tracción 3 mm/min		474	32,2	30	0,5	11,1		
20 % C2OC2 60:40 80 % BC 2000-0		467	25	30,6	1,4	13,2		
20 % C2OC2 60:40 80 % BC 2000-0 Velocidad de tracción 3 mm/min		463	7,7	28,4	0,7	12,1		
30 % C2OC2 60:40 70 % BC 2000-1		423	12,3	26,2	0,6	12,2		
30 % C2OC2 60:40 70 % BC 2000-1 Velocidad de tracción 3 mm/min		409	10,6	23,6	0,9	10,7		
20 % C2OC2 60:40 80 % BC 2000-0	Li 20	547	36,6	33,8	0,4	127		
20 % C2OC2 60:40 80 % BC 2000-0 Velocidad de tracción 3 mm/min	Li 20	518	46,8	31,5	0,8	12,4		
01-01 (BC2000 [56 %], PEU60:40[14 %])	Li 30	4426	139	291	05	1,3		
01-02 (BC2000 [56 %], PEU60:40[14 %])	Ma 30	4734	223	23,7	0,7	0,7		
01-03 (BC2000 [56 %], PEU65:35[14 %])	Li 30	4523	96	25,1	0,4	1,2		
01-04 (BC2000[56 %], PEU65:35[14 %])	Ma 30	2364	23	11,9	0,1	0,7		
C2OC2 65:35	Ma 30	2494	64	13,2	0,3	0,8	130,15	147,98
C2OC2 65:35	Li 30							
C2OC2 65:35	FMa 20							

(continuación)

Denominación de muestra	DT (+-)	Módulo de flexión (N/mm <sup>2</sup> )	DT (+-)	Tensión de flexión (N/mm <sup>2</sup> )	DT (+-)	Dilatación por flexión (%)	DT (+-)	Resiliencia (mJ/mm <sup>2</sup> )	DT (+-)
10 % C2OC2 60:40 90 % BC 2000-0	0,5	1195	31,4	30,5	1,3	4,7	0,1	1,5	0,1
10 % C2OC2 60:40 90 % BC 2000-0 Velocidad de tracción 3 mm/min	0,1	1195	31,4	30,5	1,3	4,7	0,1	1,5	0,1
20 % C2OC2 60:40 80 % BC 2000-0	0,4	1060	29,1	28,8	0,7	5,3	0,2	1,4	0,2
20 % C2OC2 60:40 80 % BC 2000-0 Velocidad de tracción 3 mm/min	0,8	1060	29,1	28,8	0,7	5,3	0,2	1,4	0,2
30 % C2OC2 60:40 70 % BC 2000-1	0,5	913	21,2	23,2	0,4	4,5	0,3	1,9	0,4
30 % C2OC2 60:40 70 % BC 2000-0 Velocidad de tracción 3 mm/min	0,8	913	21,2	23,2	0,4	4,5	0,3	1,9	0,4
20 % C2OC2 60:40 80 % BC 2000-0	0,5	1597	28,1	32,3	0,4	4,2	0,1	4,4	0,3
20 % C2OC2 60:40 80 % BC 2000-0 Velocidad de tracción 3 mm/min	0,6	1597	28,1	32,3	0,4	4,2	0,1	4,4	0,3
01-01 (BC2000[56 %], PEU60:40[14 %])	0,1	4815	135	53,2	0,9	1,8	0,1	4,1	0,4
01-02 (BC2000 [56 %], PEU60:40[14 %])	0,1	5095	191	48,2	1,3	1,3	0,1	3,8	0,4
01-03 (BC2000[56 %], PEU65:35[14 %])	0,1	5291	66	52,7	1,5	1,6	0,1	3,7	0,3
01-04 (BC2000 [56 %], PEU65:35[14 %])	0	2437	82	21,9	0,6	1,2	0	4,1	0,4
C2OC2 65:35	0,1	4188	92	32,6	0,5	1,1	0,1	4,4	0,2
C2OC2 65:35									
C2OC2 65:35									

Tabla 3:

Comparación: Resistencia a la tracción y flexión de polipropileno, lino y algodón						
Placas prensadas	Resistencia a la tracción [N/mm <sup>2</sup> ]	Dilatación por tracción [%]	Módulo de elasticidad de tracción [N/mm <sup>2</sup> ]	Resistencia a la flexión [N/mm <sup>2</sup> ]	Módulo de elasticidad de flexión [N/mm <sup>2</sup> ]	Resistencia de impacto [mJ/mm <sup>2</sup> ]
Lino mec. (40 %) con PP	40	5,1	2000	80	4700	36
Lino DDA (40 %) con PP	75	5,4	3600	145	7000	45
Fibra de PA/Lino (50:50)	72,4	2,3	4040	143	5670	21
Lino tostado (25 %) Moldeo por inyección PP	34		4500	61	3400	
Lino DDA (25 %) Moldeo por inyección PP	35		4000	61	3200	
Algodón (25 %) Moldeo por inyección PP	40		4000	65	3400	

## REIVINDICACIONES

1. Sistema compuesto, que contiene
- 5 a) al menos un copoliesteruretano de bloque biodegradable, estando formado el copoliesteruretano de bloque a partir de un segmento duro de un diol de polihidroxicanoato así como un segmento blando de diol de poliéster y/o un segmento blando de diol de poliéster-éter partiendo de un diol y/o triol y un ácido dicarboxílico o ácido hidroxicarboxílico y sus derivados como co-componente mediante asociación con un isocianato bifuncional y siendo la parte en peso del copoliesteruretano de bloque del 0,1 al 50 % en peso,
- 10 b) al menos un polihidroxicanoato (PHA), siendo la parte en peso del polihidroxicanoato del 99,9 al 50 % en peso,
- c) eventualmente una carga de un polisacárido y/o sus derivados así como
- d) eventualmente otros aditivos biocompatibles.
2. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el copoliesteruretano de bloque y el polihidroxicanoato están presentes como combinado, mezcla polimérica y/o como aleación polimérica.
3. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se pueden ajustar de manera selectiva la elasticidad, la resistencia y la dilatación de tracción del sistema compuesto mediante la parte en peso del copoliesteruretano de bloque y carga.
- 15 4. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el polihidroxicanoato (PHA) es un poli-2-hidroxicanoato, un poli-3-hidroxicanoato y/o un poli-4-hidroxicanoato y/o porque el polihidroxicanoato contiene cadenas laterales alifáticas, aralifáticas o aromáticas y se selecciona preferentemente entre el grupo compuesto por poli-(R)-3-hidroxi-butilato (PHB) y/o poli-(R)-3-hidroxi-butilato-co-valerato (PHB-co-HV) o el diol de polihidroxicanoato es un diol de poli-2-hidroxicanoato, un diol de poli-3-hidroxicanoato y/o un diol de poli-4-hidroxicanoato y/o el diol de polihidroxicanoato contiene cadenas laterales alifáticas, aralifáticas o aromáticas y se selecciona preferentemente entre el grupo compuesto por diol de poli-3-hidroxi-butilato (diol de PHB) y/o diol de poli-3-hidroxi-butilato-co-3-hidroxi-valerato (diol de PHB-co-HV).
- 20 5. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el diol es alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático, siendo el diol preferentemente un diol de bajo peso molecular con 2 a 10 átomos de C y/o un diol de oligoéter y/o un diol de poliéter, por ejemplo, un polietilenglicol 200 o 300 y/o siendo el triol glicerina.
- 25 6. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el diol es 1,4-butanodiol y/o dietilenglicol.
- 30 7. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el ácido dicarboxílico usado para la preparación del segmento blando es alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático.
8. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el segmento blando se selecciona entre el grupo compuesto por diol de adipato de polibutilenglicol (diol de PBA), poli-ε-caprolactona, diol de adipato de polidietilenglicol y/o sus mezclas.
- 35 9. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el isocianato bifuncional es alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático, seleccionado particularmente entre el grupo de diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno y/o diisocianato de isoforona.
- 40 10. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la carga se selecciona entre el grupo de celulosa, sus derivados, tales como acetatos de celulosa, almidón, sus derivados, pasta de madera y harina de papel, pasta de madera, harina de papel y derivados de celulosa, tales como acetatos de celulosa o éter de celulosa y/o un producto natural, tal como fibras de lino, cáñamo o harina de madera, seleccionándose los derivados de celulosa preferentemente entre el grupo compuesto por metilcelulosa, etilcelulosa, dihidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxibutilcelulosa, metilhidroxibutilcelulosa, etilhidroxibutilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboxialquilcelulosa, sulfoalquilcelulosa y cianoetilcelulosa.
- 45 11. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la carga está presente en forma de fibra.
12. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como aditivos están contenidos adhesivos biocompatibles, pigmentos de color, agentes de desmoldeo tales como talco, hollín, polietilenglicol y/o alcohol polivinílico.
- 50 13. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sistema compuesto contiene entre el 1 y el 90 % en peso, particularmente del 1 al 70 % en peso con respecto a todo el sistema compuesto, de la carga.
14. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sistema

compuesto está estructurado por capas a partir de una capa de carga, que esta revestida con el copoliesteruretano de bloque y el polihidroxialcanoato.

15. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** al sistema compuesto está añadido por combinación y/o añadido por aleación al menos un polímero adicional.

5 16. Cuerpos conformados, piezas conformadas y extruídos producidos a partir de un sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.

10 17. Uso de los sistemas compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 para la producción de materiales de revestimiento, láminas, películas, laminados, cuerpos conformados, recipientes, materiales de envasado, piezas conformadas, extruídos, materiales de recubrimiento y formas de administración de medicamentos, como material de revestimiento para papel o almidón y como material para capas adhesivas reforzadas o como material de envasado para alimentos, particularmente en forma de bolsas, bolsas pequeñas y envoltorios o para implantes médicos o en la forma galénica en forma de comprimidos, cápsulas o supositorios.

Figura 1

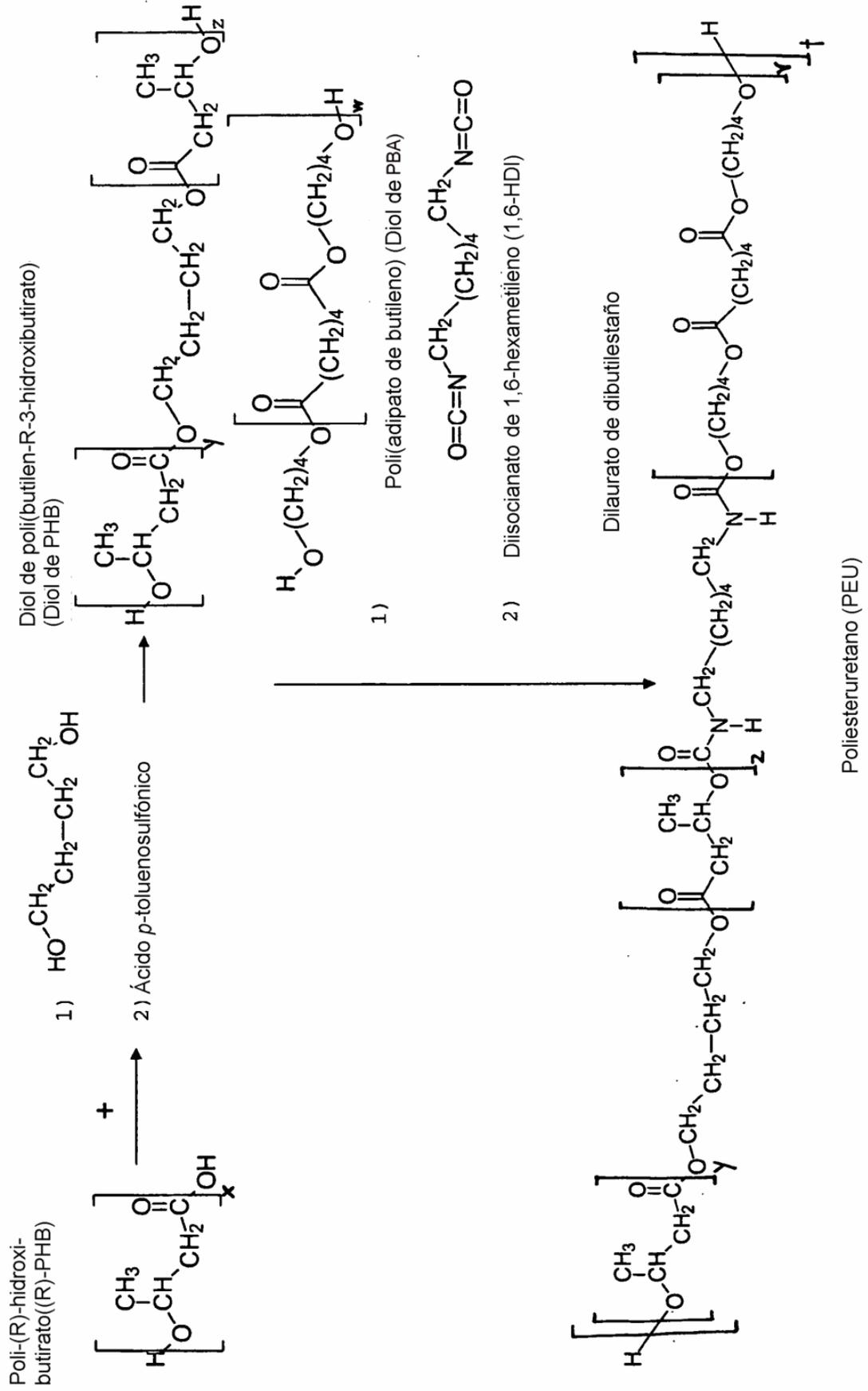


Figura 2A

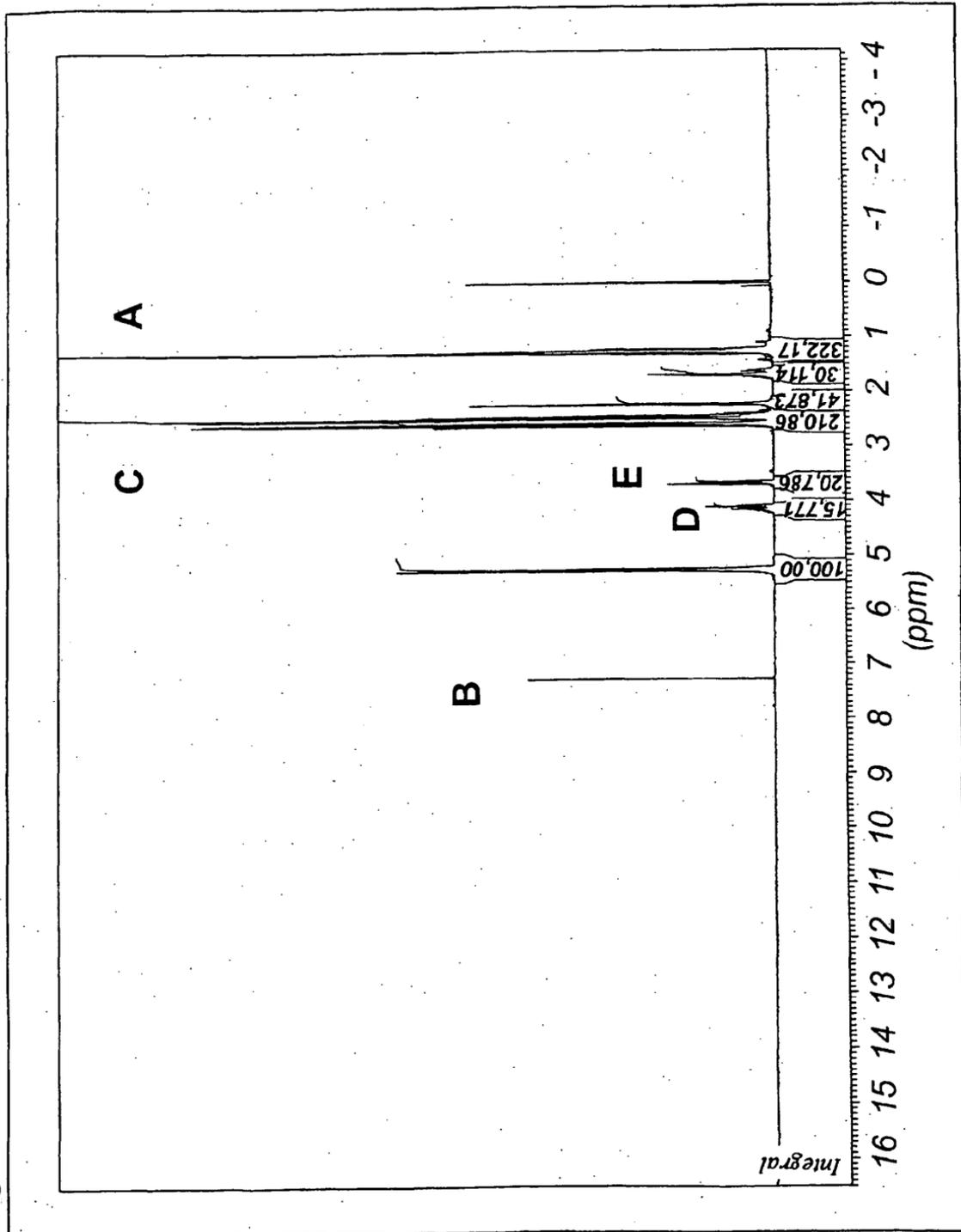


Figura 2B

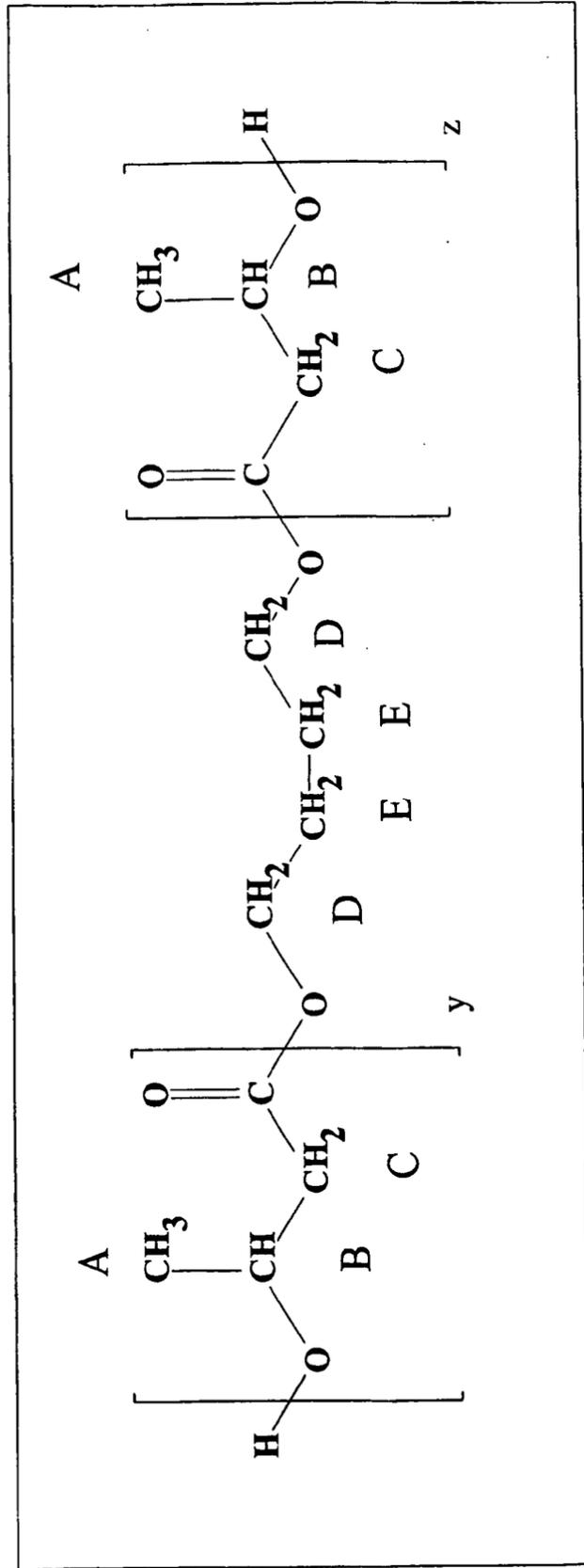


Figura 3A

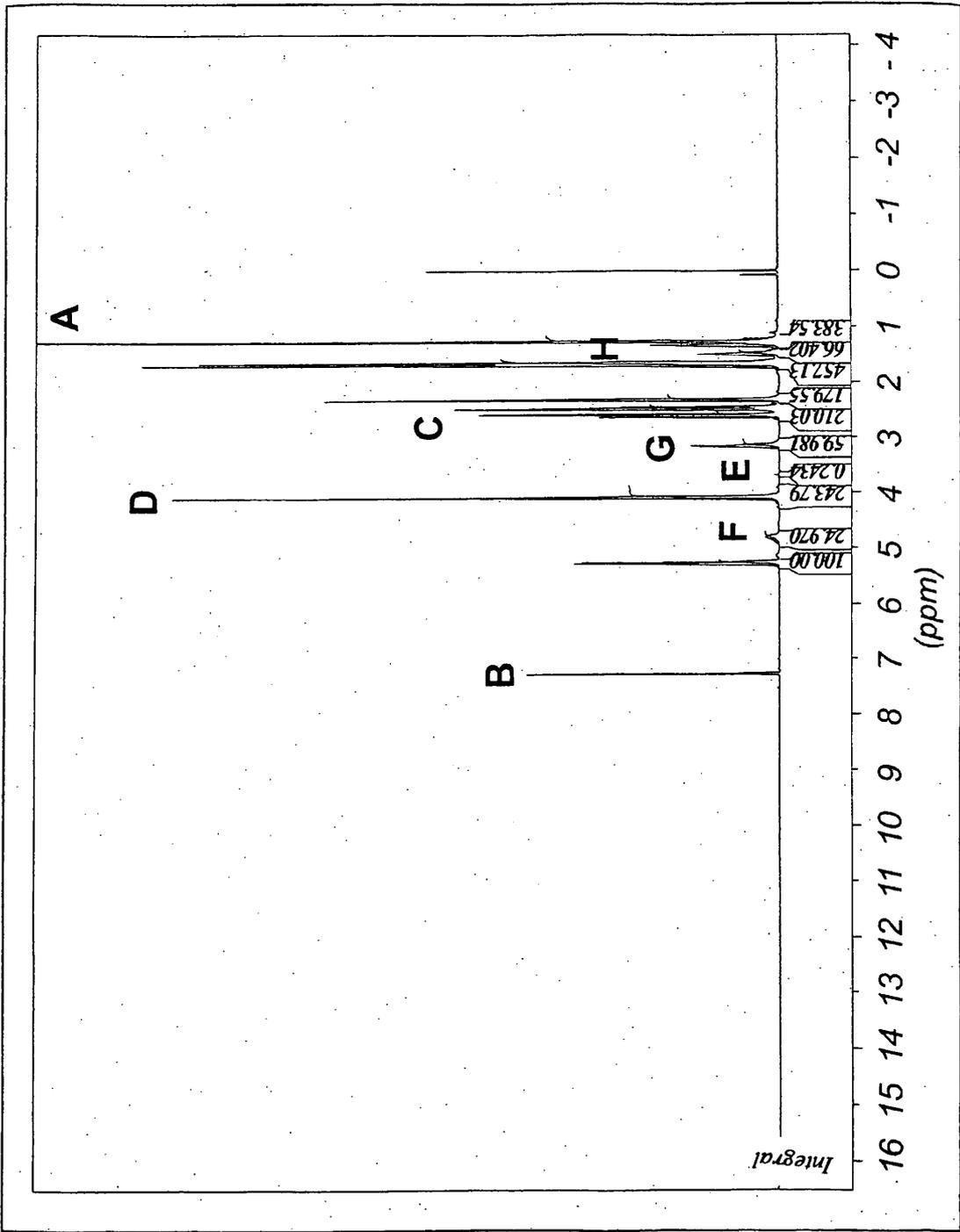


Figura 3B

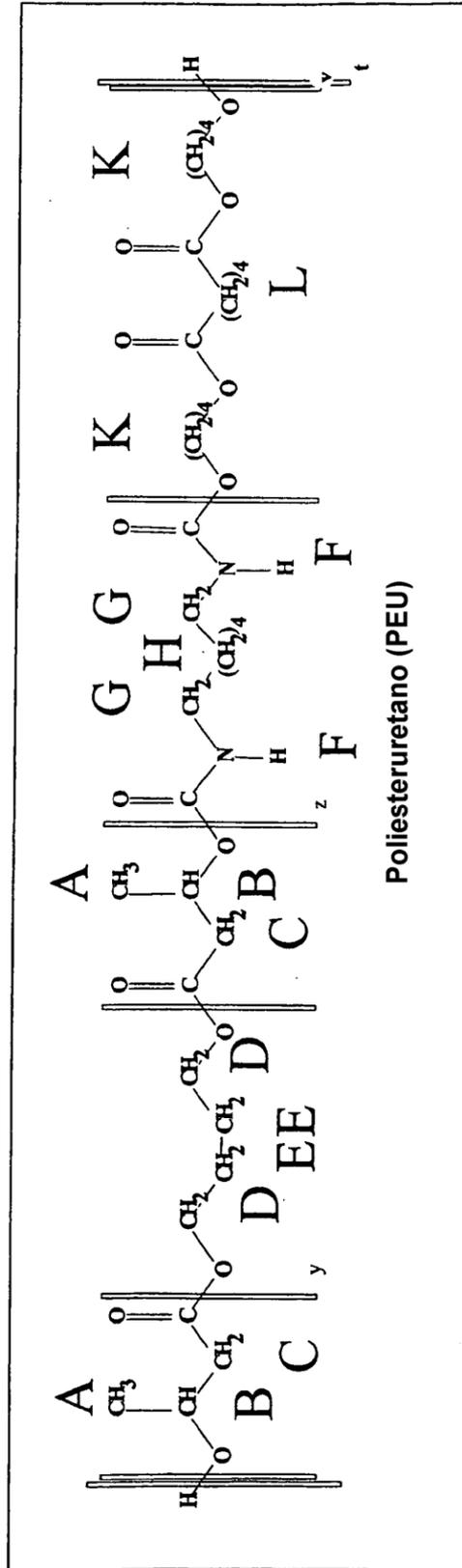


Figura 4

