

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 700**

51 Int. Cl.:

C09D 167/02 (2006.01)

D21H 19/28 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08G 63/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2009 E 09783286 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2331602**

54 Título: **Procedimiento para el revestimiento de papel**

30 Prioridad:

29.09.2008 EP 08165372

12.08.2009 EP 09010388

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

21.03.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SKUPIN, GABRIEL;
LOOS, ROBERT;
NEVALAINIEN, KIMMO y
FÜSSL, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 398 700 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para el revestimiento de papel

La presente invención se refiere a procedimiento para el revestimiento de papel, caracterizado porque como agente de revestimiento se emplea un poliéster biodegradable, alifático-aromático, que contiene:

- 5 i) un 40 a un 70 % en moles, referido a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados a partir del grupo constituido por: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido Brasilico;
- ii) un 60 a un 30 % en moles, referido a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico;
- 10 iii) un 98 a un 102 % en moles, referido a los componentes i a ii, de un alquilendiol con 2 a 8 átomos de carbono u oxialquilendiol con 2 a 6 átomos de carbono;
- iv) un 0,01 a un 2 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un agente de prolongación de cadenas y/o reticulante seleccionado a partir del grupo constituido por: un isocianato di- o polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido de ácido carboxílico y/o un alcohol al menos trifuncional, o un ácido tricarboxílico al menos trifuncional;
- 15 v) un 0,00 a un 50 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de una carga orgánica seleccionada a partir del grupo constituido por: almidón nativo o plastificado, fibras naturales, polvo de madera, y/o de una carga inorgánica seleccionada a partir del grupo constituido por: creta, carbonato de calcio precipitado, grafito, yeso, hollín conductivo, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato sódico, dióxido de titanio, silicato, volastonita, mica, montmorillonita, talco,
- 20 fibras de vidrio y fibras minerales, y
- vi) un 0,00 a un 2 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de al menos un estabilizador, agente de nucleación, agente deslizante y separador, agente tensioactivo, cera, antiestático, agente antiempañamiento, colorante, pigmento, filtro UV, estabilizador UV u otro aditivo de material sintético;

y con un índice volumétrico de fusión (MVR) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 3 a 50 cm³/10 cm.

25 Por lo demás, la invención se refiere a procedimientos para el revestimiento de papel, caracterizado porque como agente de revestimiento se emplea una mezcla de polímeros que contiene:

- un 5 a un 95 % en peso de un poliéster biodegradable, alifático-aromático, según la reivindicación 1; y
- un 95 a un 5 % en peso de uno o varios polímeros seleccionados a partir del grupo constituido por: ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxialcanoato, quitosano, gluten y/o uno o varios poliésteres alifáticos/aromáticos, como succinato de polibutileno, succinato-adipato de polibutileno o succinato-sebacato de polibutileno, tereftalato-co-
- 30 adipato de polibutileno,

y

- un 0 a un 2 % en peso de un rectificador de compatibilidad.

35 En la WO-A 92/09654, la WO-A 96/15173, la WO-A 2006/097353 a 56 se describen, a modo de ejemplo, tereftalato-succinatos, adipatos, sebacatos, -azelainatos y -brasilatatos de polibutileno, y en la WO 2006/074815 se describen mezclas de estos poliésteres alifáticos-aromáticos con otros polímeros biodegradables, como ácido poliláctico o polihidroxialcanoatos. La posibilidad de revestir papel con estos polímeros o estas mezclas de polímeros no se indica explícitamente en estos documentos.

40 En los intentos de revestir papel con los poliésteres y mezclas de poliésteres conocidos se pudieron obtener capas relativamente gruesas con relativa lentitud.

Por consiguiente, el objetivo de la presente invención era poner a disposición poliésteres, o bien mezclas de poliésteres biodegradables, que fueran apropiados para el revestimiento de papel.

5 Sorprendentemente, ahora se encontraron los procedimientos para el revestimiento de papel mencionados al inicio, que están caracterizados porque se emplea un poliéster con un índice volumétrico de fusión (MVR) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 3 a 50 cm³/10 min y/o mezclas de polímeros que contienen tales poliésteres.

En especial son apropiados poliésteres con un índice volumétrico de fusión (MVR) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 5 a 25 cm³/10 min, y de modo especialmente preferente de 5 a 12 cm³/10 min.

Si se emplean mezclas de polímeros de poliéster con otros polímeros biodegradables, como ácido poliláctico en especial, se ha mostrado ventajoso que también estos polímeros presenten una fluidez elevada.

10 A modo de ejemplo, ha dado buen resultado ácido poliláctico con un índice volumétrico de fusión (MVR) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 4 a 100 cm³/10 min, y de modo especialmente preferente de 9 a 70 cm³/10 min como componente de mezcla.

15 Como ya se ha mencionado, para el revestimiento de papel son especialmente apropiadas mezclas de polímeros que están constituidas por un poliéster fluido y un componente de mezcla fluido, como ácido poliláctico en especial. Para la mezcla de polímeros obtenida resulta preferentemente un índice volumétrico de fusión (MVR) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 4 a 70 cm³/10 min, y de modo especialmente preferente de 10 a 30 cm³/10 min. Para el revestimiento de papel son apropiadas además mezclas de poliésteres fluidos con las mezclas de polímeros fluidas citadas anteriormente.

20 También se entiende por poliésteres parcialmente aromáticos a base de dioles alifáticos y/o ácidos dicarboxílicos alifáticos/aromáticos derivados de poliéster, como polieteréster, poliesteramidas o polieteresteramidas. A los poliésteres parcialmente aromáticos apropiados pertenecen poliésteres de cadenas no prolongadas (WO 92/09654). En especial, son componentes de mezcla apropiados poliésteres alifáticos/aromáticos de butanodiol, ácido tereftálico y ácidos dicarboxílicos alifáticos con 6 a 18 átomos de carbono, como ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico (a modo de ejemplo como se describen en la WO 2006/097353 a 56). Son
25 preferentes poliésteres de cadenas prolongadas y/o ramificados parcialmente aromáticos. Estos últimos son conocidos por los documentos citados al inicio WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o WO 98/12242, a los que se hace referencia expresamente. Del mismo modo entran en consideración mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos.

30 Como se ha mencionado al inicio, para el procedimiento de revestimiento de papel según la invención son apropiados poliésteres biodegradables, alifáticos-aromáticos, que contienen:

i) un 40 a un 70 % en moles, referido a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados a partir del grupo constituido por: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico;

ii) un 60 a un 30 % en moles, referido a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico;

35 iii) un 98 a un 102 % en moles, referido a los componentes i a ii, de un alquilendiol con 2 a 8 átomos de carbono u oxialquilendiol con 2 a 6 átomos de carbono;

40 iv) un 0,01 a un 2 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un agente de prolongación de cadenas y/o reticulante seleccionado a partir del grupo constituido por: un isocianato di- o polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido de ácido carboxílico y/o un alcohol al menos trifuncional, o un ácido tricarboxílico al menos trifuncional;

v) un 0,00 a un 50 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de una carga orgánica seleccionada a partir del grupo constituido por: almidón nativo o plastificado, fibras naturales, polvo de madera, y/o de una carga inorgánica seleccionada a partir del grupo constituido por: creta, carbonato de calcio precipitado, grafito, yeso, hollín conductivo, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido

de silicio (cuarzo), carbonato sódico, dióxido de titanio, silicato, volastonita, mica, montmorillonita, talco, fibras de vidrio y fibras minerales, y

5 vi) un 0,00 a un 2 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de al menos un estabilizador, agente de nucleación, agente deslizante y separador, agente tensioactivo, cera, antiestático, agente antiempañamiento, colorante, pigmento, filtro UV, estabilizador UV u otro aditivo de material sintético;

y con un índice volumétrico de fusión (MVR) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 3 a 50 cm³/10 cm.

Los poliésteres alifáticos-aromáticos empleados preferentemente contienen:

10 i) un 52 a un 65 %, y en especial un 58 % en moles, referido a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados a partir del grupo constituido por: ácido succínico, ácido azelaico, ácido brasílico, y preferentemente ácido adípico, de modo especialmente preferente ácido sebácico;

ii) un 48 a un 35, y en especial un 42 % en moles, referido a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico;

iii) un 98 a un 102 % en moles, referido a los componentes i a ii, de 1,4-butanodiol, y;

15 iv) un 0 a un 2 % en peso, preferentemente un 0,01 a un 2 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un agente de prolongación de cadenas y/o reticulante seleccionado a partir del grupo constituido por: un isocianato di- o polifuncional, isocianurato, oxazolona, anhídrido de ácido carboxílico, como anhídrido de ácido maleico, epóxido (en especial un poli(met)acrilato que contiene epóxido) y/o un alcohol al menos trifuncional, o un ácido tricarboxílico al menos trifuncional.

20 Para el revestimiento de papel son apropiados en especial poliésteres alifáticos-aromáticos con una fracción elevada de ácido dicarboxílico alifático de un 52 a un 65, y de modo especialmente preferente de un 52 a un 58 % en moles. Con una fracción más elevada de ácido dicarboxílico alifático en los poliésteres alifáticos-aromáticos se pueden realizar capas más delgadas. Las láminas constituidas por estos poliésteres muestran una tendencia más reducida a la resonancia de fusión en instalaciones de revestimiento.

25 Como ácidos dicarboxílicos alifáticos es apropiado preferentemente ácido adípico, y de modo especialmente preferente ácido sebácico. Los poliésteres que contienen ácido sebácico tienen la ventaja de encontrarse disponibles también como materia prima regenerativa, y poderse extender para dar capas más delgadas. Las láminas constituidas por estos poliésteres muestran además una tendencia más reducida a la resonancia de fusión en instalaciones de revestimiento.

30 La síntesis de los poliésteres descritos se efectúa según los procedimientos descritos en la WO-A 92/09654, la WO-A 96/15173, o preferentemente en PCT/EP2009/054114 y PCT/EP2009/054116, preferentemente en una cascada de reacción de dos etapas. En primer lugar se hacen reaccionar los derivados de ácido dicarboxílico junto con un diol en presencia de un catalizador de transesterificación para dar un prepoliéster. Este prepoliéster presenta en general un índice de viscosidad (VZ) de 50 a 100 mUg, preferentemente 60 a 80 mL/g. Como catalizadores se emplean habitualmente catalizadores de cinc, aluminio, y en especial titanio. Los catalizadores de titanio, como orto-
35 titanato de tetra(isopropilo), y en especial ortotitanato de tetrabutilo (TBOT), frente a los catalizadores de estaño, antimonio, cobalto y plomo empleados frecuentemente en la literatura, como por ejemplo dioctanato de estaño, tienen la ventaja de que las cantidades restantes de catalizador que quedan en el producto, o el producto sucesivo del catalizador, presentan menor toxicidad. Esta circunstancia es especialmente importante en el caso de poliésteres
40 biodegradables, ya que pueden llegar directamente al medio ambiente a través del compostaje.

Con ambos procedimientos citados anteriormente se puede ajustar exactamente el intervalo de MVR deseado simplemente mediante la selección de parámetros de procedimiento, como tiempo de residencia, temperatura de reacción y cantidad de extracción de cabeza en el reactor de torre.

45 Ajustes de MVR a valores más elevados se pueden conseguir mediante adición del componente iv) en el intervalo de concentración indicado, o mediante un rectificador de compatibilidad en el caso de mezclas de polímeros.

Los poliésteres según la invención se obtienen a continuación en un segundo paso según los procedimientos descritos en la WO 96/15173 y la EP-A 488 617. El prepoliéster se hace reaccionar con agentes de prolongación de cadenas (ivb), a modo de ejemplo con diisocianatos o con polimetacrilatos que contienen epóxido en una reacción de prolongación de cadenas para dar un poliéster con un VZ de 50 a 450 mUg, preferentemente 80 a 250 mUg.

- 5 Por regla general se emplea un 0,01 a un 2 % en peso, preferentemente un 0,2 a un 1,5 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0,35 a un 1 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un reticulante (iva) y/o agentes de prolongación de cadenas (ivb) seleccionados a partir del grupo constituido por: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido de ácido carboxílico, un alcohol al menos trifuncional, o un ácido carboxílico al menos trifuncional. Como agentes de prolongación de cadenas (ivb) entran en consideración isocianatos polifuncionales, y en especial difuncionales, isocianuratos, oxazolinas, anhídrido de ácido carboxílico o epóxidos.

Agentes de prolongación de cadenas, así como alcoholes o derivados de ácido carboxílico con al menos tres grupos funcionales se pueden entender también como reticulantes. Compuestos especialmente preferentes tienen tres a seis grupos funcionales. A modo de ejemplo cítense: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico; trimetilolpropano, trimetiloletano; pentaeritrita; polietertrioles y glicerina, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido de ácido piromelítico. Son preferentes polioles, como trimetilolpropano, pentaeritrita, y en especial glicerina. Por medio de los componentes iv se pueden formar poliésteres biodegradables con una viscosidad estructural. El comportamiento reológico de la fusión se mejora; los poliésteres biodegradables se pueden elaborar más fácilmente, a modo de ejemplo se pueden extender mejor mediante solidificación de fusión, para dar láminas.

A continuación se explica más detalladamente ejemplos de agentes de prolongación de cadenas.

En especial se entiende por epóxidos copolímeros que contienen grupos epóxido a base de estireno, acrilato y/o metacrilato. Las unidades que portan grupos epóxido son preferentemente (met)acrilatos de glicidilo. Se han mostrado ventajosos copolímeros con una fracción de metacrilato de glicidilo de más de un 20, de modo especialmente preferente de más de un 30, y en especial de más de un 50 % en peso de copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros asciende preferentemente a 150 hasta 3000, y de modo especialmente preferente 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular medio (media ponderal) M_w de los polímeros asciende preferentemente a 2000 hasta 25000, en especial 3000 a 8000. El peso molecular medio (media numérica) M_n de los polímeros asciende preferentemente a 400 hasta 6000, en especial 1000 a 4000. La polidispersividad (Q) se sitúa en general entre 1,5 y 5. Los copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo citado anteriormente se distribuyen, a modo de ejemplo, por BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl® ADR. Como agente de prolongación de cadenas es especialmente apropiado Joncryl® ADR 4368.

Por regla general es razonable añadir los compuestos reticulantes (al menos trifuncionales) en un momento más temprano de la polimerización.

- 35 Como agentes de prolongación de cadenas bifuncionales son apropiados los siguientes compuestos:

se entiende por un diisocianato aromático ivb sobre todo 2,4-diisocianato de toluileno, 2,6-diisocianato de toluileno, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftileno o diisocianato de xilileno. Entre éstos son especialmente preferentes diisocianato de 2,2'-, 2,4'-, así como 4,4'-difenilmetano. En general se emplean estos últimos diisocianatos como mezcla. En cantidades subordinadas, por ejemplo hasta un 5 % en peso, referido al peso total, los diisocianatos pueden contener también grupos uretdiona, a modo de ejemplo para la protección de grupos isocianato.

En el ámbito de la presente invención se entiende por un diisocianato alifático sobre todo diisocianatos de alquileo o diisocianatos de cicloalquileo lineales o ramificados con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofozona o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). Los diisocianatos alifáticos especialmente preferentes son diisocianato de isofozona, y en especial diisocianato de 1,6-hexametileno.

Entre los isocianuratos preferentes cuentan los isocianuratos alifáticos, que se derivan de diisocianatos de alquileo o diisocianatos de cicloalquileo con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 3 a 12 átomos de carbono, por

ejemplo diisocianato de isoforona o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). En este caso, los diisocianatos de alquileo pueden ser tanto lineales, como también ramificados. Son especialmente preferentes isocianuratos que se basan en diisocianato de n-hexametileno, a modo de ejemplo trímeros cíclicos, pentámeros u oligómeros superiores de diisocianato de 1,6-hexametileno.

5 En general, las 2,2'-bisoxazolininas son accesibles mediante el procedimiento de Angew. Chem. Int. Ed., vol. 11 (1972), páginas 287-288. Bisoxazolininas especialmente preferentes son aquellas en las que R¹ significa un enlace sencillo, un grupo (CH₂)_z-alquileo, con z = 2, 3 o 4, como metileno, etan-1,2-diilo, propan-1,3-diilo, propan-1,2-diilo, o un grupo fenileno. Como bisoxazolininas especialmente preferentes cítense 2,2'-bis(2-oxazolína), bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano o 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, en especial
10 1,4-bis(2-oxazolinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benceno o 1,3-bis(2-oxazolinil)benceno.

Los poliésteres según la invención presentan generalmente un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de 5000 a 100000, en especial en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 15000 a 38000 g/mol, un peso molecular promedio en peso (Mw) de 30000 a 300000, preferentemente 60000 a 200000 g/mol, y una proporción Mw/Mn de 1 a 6, preferentemente 2 a 4. El índice de viscosidad se sitúa entre 50 y
15 450, preferentemente de 80 a 250 g/mL (medido en o-diclorobenceno/fenol (proporción ponderal 50/50)). El punto de fusión se sitúa en el intervalo de 85 a 150, preferentemente en el intervalo de 95 a 140°C.

El ácido dicarboxílico alifático i se emplea en un 40 a un 70 % en moles, preferentemente un 52 a un 65 % en moles, y de modo especialmente preferente un 52 a un 58 % en moles, referido a los componentes ácidos i y ii. Acido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico son accesibles a partir de materias primas regenerativas, en especial a
20 partir de aceite de ricino.

El ácido tereftálico ii se emplea en un 60 a un 30 % en moles, preferentemente un 48 a un 35 % en moles, referido a los componentes ácidos i y ii.

Acido tereftálico y ácido dicarboxílico alifático se pueden emplear como ácido libre, o bien en forma de derivados que forman ésteres. Como derivados que forman ésteres se deben citar en especial los ésteres de di-alquilo con 1 a 6
25 átomos de carbono, como dimetil-, dietil-, di-n-propil-, diisopropil-, di-n-butyl-, di-iso-butyl-, di-t-butyl-, di-n-pentil-, di-iso-pentil- o di-n-hexiléster. Del mismo modo se pueden emplear anhídridos de ácidos dicarboxílicos.

En este caso, los ácidos dicarboxílicos o sus derivados que forman ésteres se pueden emplear por separado o como mezcla.

1,4-butanodiol es accesible a partir de materias primas regenerativas. PCT/EP2008/006714 da a conocer un procedimiento biotecnológico para la obtención de 1,4-butanodiol partiendo de diferentes hidratos de carbono con microorganismos de la clase de Pasteurellaceae.
30

Por regla general, al comienzo de la polimerización se ajusta el diol (componente iii) respecto a los ácidos (componentes i y ii) en una proporción de diol respecto a diácidos de 1,0 a 2,5 : 1, y preferentemente 1,3 a 2,2 : 1. Durante la polimerización se extraen cantidades de diol excedentes, de modo que al final de la polimerización se
35 ajusta una proporción aproximadamente equimolar. Se entiende por aproximadamente equimolar una proporción de diol/diácidos de 0,98 a 1,02 : 1.

Los citados poliésteres pueden presentar grupos terminales hidroxí y/o carbonilo en cualquier proporción. Los citados poliésteres parcialmente aromáticos pueden estar también modificados en sus grupos terminales. A modo de ejemplo, grupos OH terminales pueden estar modificados con ácido mediante reacción con ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico o anhídrido de ácido piromelítico.
40 Son preferentes poliésteres con índices de ácido menores que 1,5 mg KOH/g.

En una forma de ejecución preferente se añade un 1 a un 80 % en peso, preferentemente un 5 a un 35 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de una carga orgánica seleccionada a partir del grupo constituido por: almidón nativo o plastificado, fibras naturales, polvo de madera, y/o de una carga inorgánica seleccionada a partir del grupo constituido por: creta, carbonato de calcio precipitado, grafito, yeso, hollín conductivo, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato sódico, dióxido de titanio, silicato, volastonita, mica, montmorillonita, talco, fibras de vidrio y fibras minerales.
45

Almidón y amilosa pueden ser nativos, es decir, no estar termoplastificados, o estar termoplastificados con plastificantes, como por ejemplo glicerina o sorbita (EP-A 539 541, EP-A 575 349, EP 652 910).

Se entiende por fibras naturales, por ejemplo, fibras de celulosa, fibras de cáñamo, sisal, kenaf, yute, lino, abacá, fibra de coco o fibras de cordenka.

5 Como cargas fibrosas preferentes cítense fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de titanato potásico y fibras naturales, siendo especialmente preferentes fibras de vidrio como vidrio E. Estas se pueden emplear como rovings, o en especial como vidrio cortado en las formas comerciales. Estas fibras presentan en general un diámetro de 3 a 30 μm , preferentemente 6 a 20 μm , y de modo especialmente preferente de 8 a 15 μm .
 10 La longitud de fibras en el compuesto asciende generalmente a 20 μm hasta 1000 μm , preferentemente 180 a 500 μm , y de modo especialmente preferente 200 a 400 μm .

Las mezclas de poliésteres biodegradables según la invención pueden contener otras sustancias de contenido conocidas por el especialista, pero no esenciales para la invención. A modo de ejemplo los aditivos habituales en la técnica de materiales sintéticos, como estabilizadores; agentes de nucleación, como tereftalato de polibutileno, N,N'-etilen-bis-estearilamida, fenilfosfonato de cinc, grafito, talco, creta, carbonato de calcio precipitado, caolín, arena de cuarzo, silicato; agentes deslizantes y separadores, como estearatos (en especial estearato de calcio); plastificantes (plastificadores), como por ejemplo citratos (en especial citrato de acetiltributilo), gliceratos, como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol, agentes tensioactivos, como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras, como por ejemplo cera de abeja o ésteres de cera de abeja; antiestáticos, filtros UV; estabilizadores UV, agentes antiempañamiento o colorantes. Los aditivos se emplean en concentraciones de un 0 a un 5 % en peso, en especial un 0,1 a un 2 % en peso, referido a los poliésteres según la invención. Los plastificantes pueden estar contenidos en los poliésteres según la invención en un 0,1 a un 10 % en peso. Es especialmente preferente el empleo de un 0,1 a un 1 % en peso de agente de nucleación.

La obtención de mezclas de copolímeros biodegradables según la invención a partir de los componentes aislados se pueden efectuar según procedimientos conocidos (EP 792 309 y US 5 883 199). A modo de ejemplo se pueden mezclar y hacer reaccionar todos los componentes de mezcla en un paso de procedimiento, en los dispositivos de mezcla conocidos por el especialista, a modo de ejemplo amasado o extrusión a temperaturas elevadas, a modo de ejemplo de 120°C a 300°C.

Mezclas de copolímeros típicas contienen:

* un 5 a un 95 % en peso, preferentemente un 30 a un 90 % en peso, de modo especialmente preferente un 50 a un 70 % en peso de un copolímero según la invención, y

* un 95 a un 5 % en peso, preferentemente un 70 a un 10 % en peso, de modo especialmente preferente un 50 a un 30 % en peso de uno o varios polímeros seleccionados a partir del grupo constituido por: ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxialcanoato, quitosano y gluten, y uno o varios poliésteres a base de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos/aromáticos, como por ejemplo succinato de polibutileno (PBS), succinato-adipato de polibutileno (PBSA), succinato-sebacato de polibutileno (PBSSe), tereftalato-co-adipato de polibutileno (PBTA), y

* un 0 a un 2 % en peso de un rectificador de compatibilidad.

Por su parte, las mezclas de copolímeros contienen preferentemente un 0,05 a un 2 % en peso de un rectificador de compatibilidad. Los rectificadores de compatibilidad preferentes son anhídridos de ácido carboxílico, como anhídrido de ácido maleico, y en especial los copolímeros que contienen grupos epóxido a base de estireno, acrilatos y/o metacrilatos, descritos anteriormente. Las unidades que portan grupos epóxido son preferentemente (met)acrilatos de glicidilo. Se distribuyen copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo citado anteriormente, a modo de ejemplo, por BASF Resins B. V. bajo la marca Joncryl® ADR. Como rectificador de compatibilidad es especialmente apropiado, a modo de ejemplo, Joncryl® ADR 4368.

Mezclas de poliésteres apropiadas contienen

* un 20 a un 90 % en peso, preferentemente un 30 % a un 50 %, de modo especialmente preferente un 35 % a un 45 % de un copolímero según las reivindicaciones 1 a 4, y

ES 2 398 700 T3

* un 80 a un 10 % en peso, preferentemente un 70 % a un 50 %, de modo especialmente preferente un 65 % a un 55 % de uno o varios polímeros seleccionados a partir del grupo constituido por: polihidroxicanoato, y en especial ácido poliláctico, y

* un 0 a un 2 % en peso de un poli(met)acrilato que contiene epóxido.

5 Se pueden emplear mezclas de polímeros como mezclas anhídras o como compuestos.

Como poliéster biodegradable es apropiado, a modo de ejemplo, ácido poliláctico. Preferentemente se emplea ácido poliláctico con el siguiente perfil de propiedades:

* un índice volumétrico de fusión (MVR a 190°C y 2,16 kg según ISO 1133 de 0,5 a 100, preferentemente 5 a 70, de modo especialmente preferente 9 a 50 ml/10 minutos;

10 * un punto de fusión por debajo de 240°C;

* un punto de transición vítrea (T_g) mayor que 55°C;

* un contenido en agua menor que 1000 ppm;

* un contenido residual en monómeros (lactida) menor que un 0,3 %;

* un peso molecular mayor que 50 000 Dalton.

15 Ácidos polilácticos preferentes son, a modo de ejemplo, Natureworks® 6201 D, 6202 D, 6251 D, 3051 D, y en especial 3251 D (ácido poliláctico de la firma Natureworks).

Mezclas de polímeros que contienen un poliéster alifático-aromático según la reivindicación 1 y ácido poliláctico son especialmente apropiadas para el revestimiento de papel. En especial se han mostrado convenientes en este caso mezclas de polímeros en las que el ácido poliláctico forma la fase continua. Esto se garantiza frecuentemente en mezclas de polímeros que contienen más de un 50 % en peso de ácido poliláctico. En comparación con PLA puro, estas mezclas se distinguen por un estrangulamiento más reducido del talón de fusión después de abandonar la tobera plana - el denominado neck-in se reduce en al menos un 10 %, preferentemente un 20 a un 80 %, de modo especialmente preferente en un 30 a un 60 %. En comparación con adipato-tereftalato de poli-butileno PBAT, el talón de fusión es claramente más estable, y permite una mayor capacidad de extensión a < 30 g/m², preferentemente < 20 g/m², de modo especialmente preferente < 17 g/m². La buena adherencia al sustrato de celulosa (papel, cartón) se mantiene dependiendo de las condiciones de enfriamiento mediante altas velocidades de trayectoria > 100 m/min.

En primer término se entiende por polihidroxicanoatos poli-4-hidroxitiratos y poli-3-hidroxitiratos, además se incluyen copoliésteres de los hidroxitiratos citados anteriormente con 3-hidroxi-valeratos o 3-hidroxi-hexanoato. Son conocidos poli-3-hidroxi-butiratos-co-4-hidroxitiratos en especial por la firma Metabolix. Se distribuyen bajo el nombre comercial Mirel®. Poli-3-hidroxitiratos-co-3-hidroxi-hexanoatos son conocidos por la firma P & G o Kaneka. Se distribuyen poli-3-hidroxitiratos, a modo de ejemplo, por la firma PHB Industrial bajo la marca registrada Biocycle® y por la firma Tianan bajo el nombre Enmat®.

35 Los polihidroxicanoatos presentan generalmente un peso molecular Mw de 100000 a 1000000, y preferentemente de 300000 a 600000.

Se comercializa policaprolactona por la firma Daicel bajo la marca registrada Placel®.

Los poliésteres y mezclas de poliésteres mencionados al inicio presentan un marcado carácter biodegradable con propiedades de película simultáneamente buenas.

40 En el sentido de la presente invención, la característica "biodegradable" para una sustancia o una mezcla de sustancias se cumple cuando esta sustancia o la mezcla de sustancias correspondiente a DIN EN 13432 presenta un grado porcentual de degradación biológica de al menos un 90 %.

En general, el carácter biodegradable conduce a que (las mezclas de) poliésteres se descompongan en un intervalo de tiempo adecuado y justificable. La degradación se puede efectuar por vía enzimática, hidrolítica, oxidativa y/o mediante acción de radiación electromagnética, a modo de ejemplo radiación UV, y ocasionar en la mayor parte de los casos, en parte predominante, mediante la acción de microorganismos, como bacterias, levaduras, hongos y algas. El carácter biodegradable se puede cuantificar, a modo de ejemplo, mezclándose poliésteres con compost y almacenándose durante un tiempo determinado. A modo de ejemplo, según DIN EN 13432 se deja circular aire exento de CO₂ a través de compost madurado durante el compostaje, y éste se somete a un programa de temperatura definido. En este caso, el carácter biodegradable se define a través de la proporción de liberación neta de CO₂ de la muestra (tras deducción de la liberación de CO₂ a través del compost sin muestra) respecto a la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada a partir del contenido en carbono de la muestra) como grado porcentual de degradación biológica. (Mezclas) de poliésteres biodegradables muestran generalmente fenómenos de degradación evidentes, como ataque fúngico, formación de grietas y orificios, ya después de pocos días.

Otros métodos para la determinación del carácter biodegradable se describen, a modo de ejemplo, en ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4. Los poliésteres del procedimiento según la invención tienen además muy buenas propiedades adherentes. Para su obtención es apropiado tanto el revestimiento por extrusión, como también el procedimiento de laminado. También es concebible una combinación de estos procedimientos.

El procedimiento según la invención se puede emplear, a modo de ejemplo, para el revestimiento de papel con monocapas (revestimiento de una capa). En este caso, el peso básico medio se sitúa generalmente en 10 a 50, y preferentemente en 15 a 30 g/m².

El peso básico se determina con ayuda de rodajas troqueladas, que presentan generalmente un diámetro de 4,5 pulgadas (114,3 mm). Las rodajas revestidas y no revestidas se pesan. A través de la diferencia de peso y la superficie conocida se puede indicar el peso básico en g/m².

Pero también son bastante habituales revestimientos multicapa en papel. Por regla general se emplean 2 a 7 capas, y preferentemente 2 a 3 capas en el revestimiento de papel. El revestimiento multicapa ofrece la posibilidad de optimizar las propiedades de soldadura, las propiedades de barrera y la adherencia del revestimiento sobre cartón para las capas aisladas. En este caso, el peso básico medio se sitúa generalmente en 10 a 60, y preferentemente en 15 a 35 g/m².

De este modo, una capa externa o capa cubriente, debe ser generalmente, a modo de ejemplo, resistente a la rayadura, estable a altas temperaturas y poco adhesiva. La tendencia a la adherencia debe ser reducida para evitar únicamente una adherencia de la lámina al cilindro de enfriamiento en el proceso de obtención. Esta está constituida preferentemente por una mezcla de un 40 a un 60 % en peso de un poliéster alifático-aromático y un 60 a un 40 % en peso de ácido poliláctico, y un 0 a un 10 % en peso de una formulación cerácea con un 0 a un 5 % en peso de cera, un 0 a un 10 % en peso de agente dispersante (por ejemplo sales metálicas de ácido esteárico, ácido oleico, etilen-bis-estearilamida, amida de ácido (por ejemplo amida de ácido erúrico, amida de ácido oleico)), y un 0 a un 5 % de agente separador.

La capa intermedia es generalmente más rígida, y se puede denominar también capa soporte o capa barrera. En el revestimiento de papel con películas delgadas se puede prescindir también completamente de la capa central. La capa intermedia contiene preferentemente un 50 a un 100 % en peso de ácido poliláctico y un 0 a un 50 % en peso de poliéster alifático-aromático.

La capa interna forma la capa de contacto con el cartón. Por regla general, será más blanda y se pegará convenientemente sobre el cartón, o bien el papel. Esta está constituida preferentemente por un 50 a un 100 % de un poliéster alifático-aromático y un 0 a un 50 % de ácido poliláctico.

El revestimiento de tres capas de papel es preferente. El revestimiento presenta preferentemente la siguiente composición:

i) una capa externa que contiene una mezcla constituida por un 40 a un 60 % en peso de un poliéster alifático-aromático y un 60 a un 40 % en peso de ácido poliláctico, y un 0 a un 10 % en peso de una formulación cerácea con cera, agente auxiliar dispersante y agente separador; en general, la capa externa constituye un 20 a un 40 % del grosor de capa;

ii) una capa media que contiene un 50 a un 100 % en peso de ácido poliláctico y un 0 a un 50 % en peso de poliéster alifático-aromático; en general, la capa media constituye un 20 a un 40 % del grosor de capa; y

5 iii) una capa interna de contacto con el cartón, constituida por un 50 a un 100 % de poliéster alifático-aromático y un 0 a un 50 % de ácido poliláctico. En general, la capa interna constituye un 20 a un 40 % del grosor de capa.

El revestimiento de dos capas de papel es preferente del mismo modo. El revestimiento presenta preferentemente la siguiente composición:

10 i) una capa externa que contiene una mezcla constituida por un 40 a un 60 % en peso de un poliéster alifático-aromático y un 60 a un 40 % en peso de ácido poliláctico, y un 0 a un 10 % en peso de una formulación cerácea con cera, agente auxiliar dispersante y agente separador; en general, la capa externa constituye un 20 a un 50 % del grosor de capa;

iii) una capa interna de contacto con el cartón, constituida por un 50 a un 100 % de poliéster alifático-aromático y un 0 a un 50 % de ácido poliláctico. En este caso, la capa interna adopta generalmente la función de soporte y/o barrera. En general, la capa interna constituye un 50 a un 80 % del grosor de capa.

15 Para el revestimiento multicapa de papel se recurre en general a procedimientos de coextrusión. Es preferente el revestimiento por coextrusión.

Un procedimiento de laminado apropiado, para unir 2 o más láminas para dar un laminado, es el forrado por extrusión, que es igualmente apropiado como procedimiento de revestimiento.

20 El revestimiento por extrusión se desarrolló para aplicar capas de polímero delgadas sobre sustratos flexibles, como papel, cartón, o láminas multicapa con capa metálica con velocidades de trayectoria elevadas, de 100-600 m/min. Los poliésteres según la invención protegen el sustrato de aceite, grasa y humedad, y mediante su aptitud para soldadura consigo mismos y papel, cartón y metal, posibilita la obtención, a modo de ejemplo, de vasos de café, envases para bebidas o cartones para productos congelados. Los poliésteres según la invención se pueden elaborar en instalaciones de revestimiento por extrusión para polietileno existentes (J. Nentwig: Kunststofffolien, editorial Hanser, München 2006, página 195; H. J. Saechtling; Kunststoff Taschenbuch, editorial Hanser, München 2007, página 256; C. Rauwendaal: L Polymer Extrusion, Hanser Verlag, München 2004, página 547).

30 Además de la adhesión elevada sobre papel y cartón, los poliésteres y mezclas de poliésteres empleados en el procedimiento según la invención presentan una tendencia más reducida a la resonancia de fusión en el revestimiento por extrusión, en comparación con disoluciones conocidas, de modo que en el proceso de revestimiento se puede trabajar con velocidades de trayectoria elevadas, y conseguir un ahorro de material significativo.

35 El procedimiento según la invención es apropiado en especial para el revestimiento de papel para la obtención de bolsas de papel para productos alimenticios secos, como por ejemplo café, té, sopas en polvo, salsas en polvo; para líquidos, como por ejemplo cosméticos, agentes de limpieza, bebidas; de laminados tubulares; de bolsas de papel; de laminados de papel y productos de coextrusión para helados, dulces (por ejemplo barritas de chocolate y muesly), de cinta adhesiva de papel; de vasos de papel (vasos de cartón), vasos de yogurt; de bandejas de menú; de depósitos de cartón arrollados (botes, bidones), de cartones resistentes a la humedad para envases (botellas de vino, productos alimenticios); de bandejas para fruta de cartón revestido; de platos para comida rápida; de carcasas de sujeción; de cartones para bebidas y cartones para líquidos, como agentes de la vado y limpieza, cartones para 40 productos congelados, envases para helado (por ejemplo vasos para helado, envolturas para cucuruuchos de helado); de etiquetas de papel; de macetas para flores y plantas.

Medidas técnicas de aplicación

Los pesos moleculares M_n y M_w de los poliésteres parcialmente aromáticos se determinan como sigue:

45 se disolvieron 15 mg de poliéster parcialmente aromático en 10 ml de hexafluorisopropanol (HFIP). Se analizaron respectivamente 125 μ l de esta disolución por medio de cromatografía de permeación en gel

(GPC). Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Para la elución se empleó HFIP + 0,05 % en peso de sal potásica de ácido trifluoroacético. La velocidad de elución ascendía a 0,5 ml/min. En este caso se empleó la siguiente combinación de columnas (todas las columnas fabricadas por la firma Showa Denko Ltd., Japan); Shodex® HFIP-800P (diámetro 8 mm, longitud 5 cm), Shodex® HFIP-803 (diámetro 8 mm, longitud 30 cm), Shodex® HFIP-803 (diámetro 8 mm, longitud 30 cm). Los poliésteres parcialmente aromáticos se detectaron por medio de un detector RI (refractometría diferencial). El calibrado se efectuó con patrones de metacrilato de polimetilo de distribución estrecha, con pesos moleculares de $M_n = 505$ a $M_n = 2740000$. Los intervalos de elución situados al margen de este intervalo se determinaron por medio de extrapolación.

La determinación de los índices de viscosidad se efectuó según DIN 53728, parte 3, 3 de enero de 1985, viscosimetría capilar. Se empleó micro-Ubbelohde, tipo M-II. Como disolvente se empleó la mezcla: fenol/diclorobenceno en proporción ponderal 50/50.

La determinación del índice volumétrico de fusión (MVR) se efectuó según EN ISO 1133. Las condiciones de ensayo ascendían a 190°C, 2,16 kg. El tiempo de fusión ascendía a 4 minutos. El MVR indica la velocidad de extrusión de una pieza moldeada sintética fundida a través de una herramienta de extrusión de longitud determinada y diámetro determinado, bajo las condiciones descritas anteriormente: temperatura, carga y posición del émbolo. Se determina el volumen extrusionado en un tiempo determinado en el cilindro de un plastómetro de extrusión.

El grosor de capa se determinó a partir de rodajas troqueladas de 114,3 mm (4,5 pulgadas). Se pesaron la rodaja revestida y no revestida, y se determinó la diferencia de peso, con la que se calculó el peso básico (diferencia de peso/superficie de rodaja). La densidad de polímero ascendía a 1,25 g/cm³ en los siguientes ejemplos. Con ello se pudieron calcular los grosores de capa medios en μm .

Los índices de degradación de mezclas de poliéster biodegradables y de las mezclas obtenidas como comparación se determinaron de la siguiente manera:

a partir de las mezclas de poliéster biodegradables y las mezclas obtenidas como comparación se elaboraron respectivamente láminas con un grosor de 30 μm mediante prensado a 190°C. Estas láminas se cortaron respectivamente en piezas cuadradas con longitudes de borde de 2 x 5 cm. El peso de estas piezas laminares se determinó en cada caso y se definió como "100 % en peso". Durante un intervalo de tiempo de cuatro semanas se calentaron a 58°C las piezas laminares en un armario secador, en un bote de material sintético lleno de mantillo humedecido. A intervalos semanales se midió respectivamente el peso remanente de las piezas laminares, y se convirtió el mismo a % en peso (referido al peso determinado al comienzo del ensayo y definido como "100 % en peso").

Configuración de ensayo

La instalación de revestimiento piloto (ER-WE-PA) estaba constituida por una extrusora principal A (Reifenhäuser, 80 mm de diámetro-30 D) y 3 extrusoras (B, C, D) con 60 mm de diámetro/25 D de longitud. En el caso de empleo de Ecoflex F BX 7011 (un tereftalato-adipato de polibutileno de la firma BASF SE con un MVR de aproximadamente 2,5 cm³/10 min, todos los valores de MVR empleados a continuación son determinados según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso)), se pudo alcanzar un rendimiento de aproximadamente 90 kg/h en el caso de 81 1/min. El rendimiento de la extrusora principal (Reifenhäuser, 80 mm de diámetro-30 D) ascendía a 190 kg/h con un índice de revoluciones de 77 1/min. El rendimiento de la extrusora se varió para conseguir grosores de capa lo más reducidos posible.

La instalación de coextrusión disponía de una herramienta para la coextrusión por tobera, que permitía una coextrusión de hasta 7 capas con una anchura de tobera de 1000 mm, y una anchura de ranura de regulación de 0,5 mm. Mediante elementos de inserción en el canal de fusión se pudo emplear conjuntamente diversas capas. La instalación estaba equipada con un elemento de inserción adaptador de dos capas (firma Cloeren, con sellado marginal) de forma AAABBBB, con la extrusora principal como extrusora A, y una al 60 como extrusora B. La capa externa A se condujo al cartón con un 40 % de grosor total, la capa interna B con un 60 % de grosor total.

Como material de cartón se empleó un material típico para vasos de café, que presentaba un peso por superficie (peso básico) de aproximadamente 200 g/m². El material de cartón se activó con una instalación de ionización a la llama (quemador de gas) antes de la incidencia de la fusión de material sintético.

- 5 Todos los revestimientos se extrusionaron sobre el cartón con una temperatura de masa de 250°C y una presión normal sobre el cilindro de enfriamiento de 4 bar. En este caso se varió la velocidad de trayectoria entre 30 m/min y 200 m/min. Velocidades más elevadas condujeron a una resonancia de fusión en la instalación piloto dependiendo del producto.

Poliésteres empleados

Poliéster 1

- 10 Como material de referencia se empleó en primer lugar Ecoflex F BX 7011 (un tereftalato-adipato de polibutileno de la firma BASF SE) con un MVR de 2,5 cm³/10 min.

Mezcla de poliéster 1/cera

Para reducir la adherencia sobre el cilindro de enfriamiento se empleó Ecoflex Batch SL2, adquirible en el comercio, a base de Ecoflex F BX 7011, que contiene un 5 % de una cera biodegradable y un 10 % de estearato de calcio.

- 15 Poliéster 2

Un tereftalato-sebacato de polibutileno con un MVR de 3,3 cm³/10 min.

Mezcla de poliéster 2/cera

La combinación es una mezcla anhidra y contiene un 85 % en peso de poliéster, un 2,5 % de una cera biodegradable, y un 10 % de estearato de calcio.

- 20 Poliéster 3

Un tereftalato-adipato de polibutileno con un MVR de 8,0 cm³/10 min.

Poliéster 4

Un tereftalato-sebacato de polibutileno con un MVR de 6,4 cm³/10 min.

1. Ejemplo comparativo

- 25 Se puso en funcionamiento la extrusora principal A de la instalación piloto con poliéster 1 para la formación de la capa básica sobre papel, y la extrusora secundaria B con una mezcla constituida por un 90 % de poliéster 1 y un 10 % de mezcla de poliéster 1/cera para la formación de la capa cubriente. La temperatura de masa ascendía a 250°C en ambos casos.

- 30 A una velocidad de trayectoria máxima de 80 m/min se alcanzó un grosor de capa medio de 26 µm. El revestimiento se pudo desprender sólo con rotura de fibras en la matriz de cartón. A velocidades de trayectoria > 80 m/min se desprendió el revestimiento del cartón en parte sin rotura de fibras. Inestabilidades de fluidez, como un crecimiento y descenso del rendimiento o una variación dinámica de la anchura de trayectoria de fusión (resonancia de fusión) se presentaron sólo a partir de 120 m/min.

- 35 Ya que el poliéster 1 se basa en materias primas fósiles, la fracción de materias primas regenerativas en el ejemplo comparativo se situaba en un 0 %.

2º Ejemplo

Bajo las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1 se empleó poliéster 2 en lugar de poliéster 1 (capa básica) y mezcla de poliéster 2/cera en lugar de mezcla de poliéster 1/cera (capa cubriente).

5 A una velocidad de trayectoria máxima de 80 m/min se alcanzó un grosor medio de capa de 28,6 µm (-10 % de grosor de capa de referencia respecto al ejemplo comparativo 1). El revestimiento se pudo desprender sólo con rotura de fibras en la matriz de cartón. A velocidades de trayectoria > 80 m/min se desprendió el revestimiento del cartón en parte sin rotura de fibras. Inestabilidades de fluidez, como un crecimiento y descenso del rendimiento o una variación dinámica de la anchura de trayectoria de fusión (resonancia de fusión) se presentaron sólo a partir de 150 m/min.

10 El ahorro de material debido a un grosor de capa más reducido ascendía a un 10 % frente al ejemplo comparativo 1. La fracción de materias primas regenerativas se situaba en un 38 %.

3º Ejemplo

15 Se empleó un compuesto constituido por un 45 % de poliéster 3 y un 55 % de ácido poliláctico (NatureWorks 3251 D) en la extrusora secundaria B para la capa cubriente. La extrusora principal A se accionó con poliéster 1. La temperatura de masa ascendía a 255°C.

A una velocidad de trayectoria máxima de 120 m/min se alcanzó un grosor medio de capa de 19 µm (-41 % de grosor de capa de referencia). El revestimiento se pudo desprender sólo con rotura de fibras en la matriz de cartón. Inestabilidades de fluidez, como un crecimiento y descenso del rendimiento o una variación dinámica de la anchura de trayectoria de fusión (resonancia de fusión) se presentaron a partir de 140 m/min.

20 El ahorro de material frente a la referencia ascendía a un 41 %. La fracción de materias primas regenerativas se situaba en un 22 %.

4º Ejemplo

25 Se empleó un compuesto constituido por un 24 % de poliéster 4 y un 16 % de poliéster 1, y un 60 % de ácido poliláctico (NatureWorks 3251 D) en la extrusora principal y en las extrusoras secundarias A y B. La temperatura de masa ascendía a 258°C.

30 A una velocidad de trayectoria máxima de 170 m/min se alcanzó un grosor medio de capa de 16,5 µm (-48 % de grosor de capa de referencia). El revestimiento se pudo desprender sólo con rotura de fibras en la matriz de cartón. Inestabilidades de fluidez, como un crecimiento y descenso del rendimiento o una variación dinámica de la anchura de trayectoria de fusión (resonancia de fusión) se presentaron sólo a partir de 240 m/min. Se observó un Neck-in especialmente reducido.

El ahorro de material frente a la referencia ascendía a un 48 %. La fracción de materias primas regenerativas se situaba en un 69 % en este revestimiento.

5º Ejemplo - revestimiento de tres capas

35 El bloque de alimentación Cloeren de la instalación se transformó de modo que se produjo una estructura AABBBCC. Adicionalmente a la extrusora principal se empleó la extrusora secundaria C, que es comparable con la extrusora B. Se emplearon las siguientes mezclas:

Extrusora B (28,5 % de grosor, capa cubriente): un compuesto constituido por un 24 % de poliéster 4, un 16 % de poliéster 3 y un 60 % de ácido poliláctico (NatureWorks 3251 D).

40 Extrusora A (43 % de grosor, capa media): un compuesto constituido por un 80 % de ácido poliláctico (NatureWorks 3251 D), un 20 % de poliéster 2.

ES 2 398 700 T3

Extrusora C (28,5 % de grosor, capa interna): un compuesto constituido por un 24 % de poliéster 4, un 16 % de poliéster 1 y un 60 % de ácido poliláctico (NatureWorks 3251 D)

A una velocidad de trayectoria máxima de 150 m/min se alcanzó un grosor medio de capa de 21 μm (-34 % de grosor de capa de referencia). El revestimiento se pudo desprender sólo con rotura de fibras en la matriz de cartón.

- 5 Inestabilidades de fluidez, como un crecimiento y descenso del rendimiento o una variación dinámica de la anchura de trayectoria de fusión (resonancia de fusión) se presentaron sólo a partir de 190 m/min. Se observó un Neck-in reducido.

Con esta coextrusión de 3 capas se alcanzó un ahorro de material frente a la referencia de un 34 % a una velocidad de trayectoria de 150 m/min. La fracción de materias primas regenerativas ascendía a un 77 % en este revestimiento.

- 10 Con el procedimiento según la invención se puede evitar sensiblemente la resonancia de fusión. Además no se presentaron inestabilidades de fluidez (bandas, modelos de fluidez o rendimiento modificado dinámicamente). Finalmente se alcanzó una adherencia muy buena sobre papel/cartón. Esto se expresa por una rotura de fibras en el desprendimiento de papel/cartón. Se pudieron conseguir en especial revestimientos delgados, lo que condujo a un ahorro de material considerable.

15

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para el revestimiento de papel, caracterizado porque como agente de revestimiento se emplea un poliéster biodegradable, alifático-aromático, que contiene:

5 i) un 40 a un 70 % en moles, referido a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados a partir del grupo constituido por: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico;

ii) un 60 a un 30 % en moles, referido a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico;

iii) un 98 a un 102 % en moles, referido a los componentes i a ii, de un alquilendiol con 2 a 8 átomos de carbono u oxialquilendiol con 2 a 6 átomos de carbono;

10 iv) un 0,00 a un 2 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un agente de prolongación de cadenas y/o reticulante seleccionado a partir del grupo constituido por: un isocianato di- o polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido de ácido carboxílico y/o un alcohol al menos trifuncional, o un ácido tricarboxílico al menos trifuncional;

15 v) un 0,00 a un 50 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de una carga orgánica seleccionada a partir del grupo constituido por: almidón nativo o plastificado, fibras naturales, polvo de madera, y/o de una carga inorgánica seleccionada a partir del grupo constituido por: creta, carbonato de calcio precipitado, grafito, yeso, hollín conductivo, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato sódico, dióxido de titanio, silicato, volastonita, mica, montmorillonita, talco, fibras de vidrio y fibras minerales, y

20 vi) un 0,00 a un 2 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de al menos un estabilizador, agente de nucleación, agente deslizante y separador, agente tensioactivo, cera, antiestático, agente antiempañamiento, colorante, pigmento, filtro UV, estabilizador UV u otro aditivo de material sintético;

y con un índice volumétrico de fusión (MVR) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 3 a 50 cm³/10 cm.

25 2.- Procedimiento para el revestimiento de papel, caracterizado porque como agente de revestimiento se emplea una mezcla de polímeros que contiene:

- un 5 a un 95 % en peso de un poliéster biodegradable, alifático-aromático, accesible mediante condensación de:

i) un 40 a un 70 % en moles, referido a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados a partir del grupo constituido por: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico;

30 ii) un 60 a un 30 % en moles, referido a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico;

iii) un 98 a un 102 % en moles, referido a los componentes i a ii, de un alquilendiol con 2 a 8 átomos de carbono u oxialquilendiol con 2 a 6 átomos de carbono;

35 iv) un 0,00 a un 2 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un agente de prolongación de cadenas y/o reticulante seleccionado a partir del grupo constituido por: un isocianato di- o polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido de ácido carboxílico y/o un alcohol al menos trifuncional, o un ácido tricarboxílico al menos trifuncional;

40 v) un 0,00 a un 50 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de una carga orgánica seleccionada a partir del grupo constituido por: almidón nativo o plastificado, fibras naturales, polvo de madera, y/o de una carga inorgánica seleccionada a partir del grupo constituido por: creta, carbonato de calcio precipitado, grafito, yeso, hollín conductivo, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato sódico, dióxido de titanio, silicato, volastonita, mica, montmorillonita, talco, fibras de vidrio y fibras minerales, y

ES 2 398 700 T3

vi) un 0,00 a un 2 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de al menos un estabilizador, agente de nucleación, agente deslizante y separador, agente tensioactivo, cera, antiestático, agente antiempañamiento, colorante, pigmento, filtro UV, estabilizador UV u otro aditivo de material sintético;

y con un índice volumétrico de fusión (MVR) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 3 a 50 cm³/10 cm;

5 y

un 95 a un 5 % en peso de uno o varios polímeros seleccionados a partir del grupo constituido por: ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxicanoato, quitosano, gluten, y uno o varios poliésteres alifáticos/aromáticos, como succinato de polibutileno, succinato-adipato de polibutileno o succinato-sebacato de polibutileno, tereftalato-coadipato de polibutileno,

10 y

un 0 a un 2 % en peso de un rectificador de compatibilidad.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, definiéndose los componentes i) y ii) de poliéster de la siguiente manera:

15 i) un 52 a un 65 % en moles, referido a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados a partir del grupo constituido por: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido Brasilico;

ii) un 48 a un 35 % en moles, referido a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, empleándose en el componente i) del poliéster ácido sebácico o mezclas de ácido sebácico con los otros diácidos.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, conteniendo la mezcla de polímeros

- un 20 a un 90 % en peso de un poliéster de los componentes i) a vi),

- un 80 a un 10 % en peso de ácido poliláctico, y

- un 0 a un 2 % en peso de un poli(met)acrilato que contiene epóxido.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, presentando el ácido poliláctico un índice volumétrico de fusión (MVR) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 9 a 70 cm³/10 min.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, presentando la mezcla de polímeros un índice volumétrico de fusión (MVR) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 10 a 30 cm³/10 min.

8.- Procedimiento según la reivindicación 5, formando el ácido poliláctico en la mezcla de polímeros la fase continua.

30 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, conteniendo la mezcla de polímeros un 0,1 a un 1 % en peso de agente de nucleación.

10.- Procedimiento para el revestimiento de papel según las reivindicaciones 1 a 9 mediante laminado.

11.- Procedimiento para el revestimiento de papel según las reivindicaciones 1 a 9 mediante procesos de extrusión.

12.- Procedimiento para el revestimiento multicapa de papel según las reivindicaciones 1 a 9, mediante el proceso de coextrusión.

35 13.- Procedimiento para el revestimiento de tres capas de papel según la reivindicación 12 con

i) una capa externa que contiene una mezcla constituida por un 40 a un 60 % en peso de un poliéster alifático-aromático y un 60 a un 40 % en peso de ácido poliláctico, y un 0 a un 10 % en peso de una formulación cerácea con cera, agente auxiliar dispersante y agente separador ANTIBLOCK;

5 ii) en caso dado una capa media que contiene un 50 a un 100 % en peso de ácido poliláctico y un 0 a un 50 % en peso de poliéster alifático-aromático; y

iii) una capa interna de contacto con el cartón, constituida por un 50 a un 100 % de poliéster alifático-aromático y un 0 a un 50 % de ácido poliláctico.

14.- Procedimiento para el revestimiento de dos capas de papel según la reivindicación 120 con

10 i) una capa externa que contiene una mezcla constituida por un 40 a un 60 % en peso de un poliéster alifático-aromático y un 60 a un 40 % en peso de ácido poliláctico, y un 0 a un 10 % en peso de una formulación cerácea con cera, agente auxiliar dispersante y agente separador; y

iii) una capa interna de contacto con el cartón, constituida por un 50 a un 100 % de poliéster alifático-aromático y un 0 a un 50 % de ácido poliláctico.

15.- Procedimiento para el revestimiento de papel según las reivindicaciones 1 a 14 para la obtención de bolsas de papel para productos alimenticios secos, líquidos, laminados tubulares, bolsas de papel, laminados de papel y productos de coextrusión, cinta adhesiva de papel, vasos de cartón, vasos de yogurt, bandejas de menú, depósitos de cartón arrollados, cartones resistentes a la humedad para envases externos, bandejas para fruta de cartón revestido, platos para comida rápida, carcasas de sujeción, cartones para bebidas, cartones para líquidos, cartones para productos congelados, envases para helado, etiquetas de papel, macetas para flores y plantas.