

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 511 915**

51 Int. Cl.:

C08G 63/181 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2009 E 09742139 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2276789**

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

30 Prioridad:

08.05.2008 IT MI20080840

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

23.10.2014

73 Titular/es:

NOVAMONT S.P.A. (100.0%)

Via G. Fauser 8

28100 Novara, IT

72 Inventor/es:

BASTIOLI, CATIA;

BORSOTTI, GIAMPIETRO;

CAPUZZI, LUIGI y

VALLERO, ROBERTO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 511 915 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliéster biodegradable alifático-aromático.

5 La presente invención se refiere a poliésteres biodegradables de tipo alifático-aromático, obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos aromáticos polifuncionales de origen renovable y dioles; además, se refiere a mezclas de dichos poliésteres con otros polímeros biodegradables de origen natural o sintético.

10 Los poliésteres biodegradables de tipo alifático-aromático obtenidos a partir de ácido tereftálico y dialcoholes se conocen en la bibliografía y en el mercado. La presencia del componente aromático en la cadena es importante para obtener polímeros con una temperatura de fusión suficientemente alta y una velocidad de cristalización adecuada.

15 De todos modos, el ácido tereftálico tiene origen sintético, y su posible producción a partir de fuentes renovables es excesivamente compleja. Este hecho limita las posibilidades de reducir significativamente el impacto medioambiental que tienen los poliésteres de este tipo que se encuentran actualmente en el mercado por efecto de la materia prima de carbono no renovable implicada, a pesar de su biodegradabilidad.

20 El documento WO 2005/092948 A2 da a conocer poliésteres biodegradables por vía anaeróbica, que comprenden monómeros aromáticos en una cantidad eficaz para que sean biodegradables por vía anaeróbica. De este modo, la biodegradabilidad anaeróbica se obtiene limitando la cantidad de monómeros aromáticos en el poliéster. Sin embargo, los monómeros aromáticos utilizados proceden de fuentes petroquímicas. Por consiguiente, tienen un impacto medioambiental significativo.

25 El documento US 2008/103340 A1 da a conocer aplicaciones de composiciones de glicol bioderivadas como sustitutas del propilenglicol y el etilenglicol derivados de fuentes petroquímicas. También se da a conocer una lista de posibles comonómeros para dichos glicoles bioderivados, incluidos ácidos derivados del petróleo y bioderivados.

30 El documento WO 2007/052847 A1 da a conocer un compuesto polimérico que contiene un anillo de furano con un grado de polimerización de 185 o mayor y de 600 o menor. Gracias a su resistencia mecánica, dicho polímero se puede utilizar en componentes eléctricos y electrónicos. La descripción se refiere exclusivamente a poliésteres aromáticos. No se da a conocer ningún poliéster de tipo alifático-aromático.

35 Además, aunque un aumento del contenido de ácido tereftálico mejora las propiedades mecánicas y térmicas de los poliésteres de tipo alifático-aromático, un contenido elevado del mismo hace disminuir el porcentaje de biodegradación de dichos poliésteres. En consecuencia, siempre que sea posible mantener unas propiedades de biodegradación adecuadas y un buen rendimiento en el uso, sería deseable la presencia de porcentajes elevados de ácido aromático de origen renovable en la cadena. De hecho, esto permitiría obtener un polímero con buenas propiedades mecánicas y térmicas a partir de una materia prima derivada de una fuente renovable, que representaría una gran proporción del carbono total, llegando incluso al 100% del carbono total. De hecho, la utilización de monómeros de origen vegetal contribuye a una reducción del CO₂ en la atmósfera y a un uso más limitado de los recursos no renovables.

45 Todos los inconvenientes identificados anteriormente quedan superados por los poliésteres según la presente invención.

De hecho, la presente invención se refiere a poliésteres biodegradables de tipo alifático-aromático obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos aromáticos polifuncionales procedentes de fuentes renovables y dioles.

50 Los productos que se pueden considerar de origen renovable son los que se obtienen de fuentes que, por su propia naturaleza, son regenerables e inagotables en la escala de tiempo de la vida humana, y cuyo uso, en consecuencia, no afecta negativamente a la disponibilidad de recursos naturales para las generaciones futuras. Un ejemplo típico de recurso renovable son los cultivos vegetales.

55 En cuanto a los ácidos dicarboxílicos alifáticos, los considerados en la presente memoria son los ácidos dicarboxílicos C₂-C₂₂.

60 Entre los ácidos dicarboxílicos alifáticos, son particularmente preferidos el ácido adípico y los de origen renovable, y, entre estos últimos, son particularmente preferentes los ácidos dicarboxílicos alifáticos C₈-C₁₃ de origen renovable, y especialmente el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico y el ácido brasílico, así como sus ésteres. También son particularmente interesantes las mezclas de estos ácidos. También cabe tener en cuenta los diácidos con insaturaciones dentro de la cadena, como el ácido itacónico y el ácido maleico.

65 Por ácidos aromáticos polifuncionales, según la presente invención, se entienden los compuestos dicarboxílicos aromáticos procedentes de fuentes renovables y sus ésteres; son particularmente preferentes el ácido 2,5-furanodicarboxílico y sus derivados.

El contenido de ácido polifuncional aromático en los poliésteres biodegradables, según la presente invención, está comprendido preferentemente entre el 90% y el 5%, y más preferentemente entre el 80% y el 10%, o mejor aún entre el 70% y el 20%, y aún mejor entre el 60% y el 40% en moles con respecto a los moles totales de ácidos dicarboxílicos.

5 Entre los ejemplos de dioles según la presente invención se incluyen: 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol, dioles aromáticos, tales como fenoles, y furanodiol.

10 Entre los dioles según la presente invención resultan preferidos los que tienen los dos grupos hidroxilo en las posiciones alfa-omega. Gracias a su estructura molecular, dichos dioles alfa-omega facilitan el orden tridimensional de las cadenas poliméricas, lo que proporciona un buen grado de cristalinidad del poliéster según la presente invención.

15 Son particularmente preferidos los dioles de tipo C₂-C₁₀. Son aún más preferidos los dioles C₂-C₄.

20 El peso molecular M_n del poliéster según la presente invención está comprendido preferentemente entre 5.000 y 150.000, e incluso más preferentemente entre 10.000 y 120.000, o mejor aún entre 20.000 y 100.000. El índice de polidispersidad M_w/M_n está comprendido entre 1,4 y 8, y preferentemente entre 1,6 y 5.

25 Los poliésteres según la presente invención tienen preferentemente una cristalinidad mayor del 5%, preferentemente mayor del 8%, más preferentemente mayor del 10%, medida por difracción de rayos X, por ejemplo con un difractómetro Philips X'Pert θ/2θ con geometría de Bragg-Brentano, utilizando radiación K_α del Cu con λ = 1,5416 Å y una potencia de 1,6 kW. El intervalo angular que se utiliza es de 5-60° (2θ) con pasos de 0,03° (2θ) y un tiempo de adquisición de 2 segundos por paso. El % de cristalinidad se calcula como el porcentaje entre la superficie de la fase cristalina y la suma de las superficies de las fases cristalina y amorfa.

30 Los poliésteres según la presente invención tienen una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelohde para soluciones en CHCl₃ con una concentración de 0,2 g/dl a 25°C) comprendida entre 0,3 dl/g y 2 dl/g, y preferentemente entre 0,7 dl/g y 1,5 dl/g, o mejor aún entre 0,85 dl/g y 1,2 dl/g.

35 El índice de fluidez (MFR) de los poliésteres según la presente invención, si se utilizan en aplicaciones típicas de materiales plásticos (incluyéndose, por ejemplo, el procesamiento de películas de burbujas, el moldeo por inyección, la formación de espuma, etc.), está comprendido entre 0,5 g/10 min y 300 g/10 min, y preferentemente entre 1 g/10 min y 100 g/10 min, e incluso más preferentemente entre 1,5 g/10 min y 70 g/10 min, o mejor aún entre 2,0 g/10 min y 50 g/10 min (medido a 190°C/2,16 kg según la norma ASTM D1238).

40 Además de los monómeros básicos, los poliésteres según la presente invención pueden contener por lo menos un hidroxiácido en una cantidad comprendida entre el 0% y el 49%, y preferentemente entre el 0% y el 30% en moles, con respecto a los moles totales de ácido dicarboxílico alifático. Entre los ejemplos de hidroxiácidos adecuados se incluyen: ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxiheptanoico, ácido 8-hidroxioctanoico, ácido 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o lactida. Los hidroxiácidos se pueden insertar en la cadena en su estado natural, o pueden hacerse reaccionar previamente con diácidos o dioles. Las unidades hidroxiácido se pueden insertar en la cadena aleatoriamente o pueden formar bloques de unidades adyacentes.

50 Los polímeros según la presente invención pueden contener insaturaciones terminales. Dichas insaturaciones terminales se pueden generar mediante degradación controlada durante la fase de polimerización o durante el procesamiento del precursor polimérico, o mediante la adición de monómeros insaturados adecuados.

55 El término «degradación controlada» se refiere a un tratamiento térmico durante el cual el polímero se mantiene por encima de su temperatura de fusión en un entorno cerrado durante el tiempo necesario para generar las insaturaciones.

También se pueden añadir moléculas bifuncionales de cadena larga, incluso con funcionalidades no presentes en posición terminal, en cantidades no mayores del 10%; entre los ejemplos de dichas moléculas se incluyen ácidos diméricos, ácido ricinoleico y ácidos con funciones epoxídicas.

60 También puede haber aminas, aminoácidos y alcoholes en una proporción de hasta el 30% en moles del peso molecular total de todos los demás componentes.

65 En el procedimiento para preparar el copoliéster según la presente invención, se pueden añadir ventajosamente una o más moléculas polifuncionales en cantidades comprendidas entre el 0,1% y el 3% en moles del peso molecular total de ácidos carboxílicos (y cualquier hidroxiácido presente), a fin de obtener productos ramificados. Entre los ejemplos de dichas moléculas se incluyen glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol,

monoanhidrosorbitol, monohidromanitol, aceites epoxidados, tales como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, etcétera, y triglicéridos de ácidos.

Los polímeros según la presente invención alcanzan un rendimiento excelente sin necesidad de añadirles extensores de cadena, tales como isocianatos e isocianuros, epóxidos, y particularmente poliepóxidos, oxazolinas o carbodiimidias, pero aun así es posible modificar sus propiedades según requiera cada caso.

Generalmente, estos aditivos se utilizan en porcentajes comprendidos entre el 0,01% y el 2% en peso, preferentemente entre el 0,05% y el 1,5% en peso.

Entre los ejemplos de epóxidos que se pueden utilizar ventajosamente se incluyen todos los poliepóxidos procedentes de aceites epoxidados y/o de estireno-glicidil éter-metacrilato de metilo, glicidil éter-metacrilato de metilo, incluidos en un intervalo de pesos moleculares de entre 1.000 y 10.000, y con un número de epóxidos por molécula comprendido entre 1 y 30, y preferentemente entre 5 y 25, y epóxidos seleccionados dentro del grupo que comprende: dietilenglicol diglicidil éter, polietilenglicol diglicidil éter, glicerol poliglicidil éter, diglicerol poliglicidil éter, 1,2-epoxibutano, poliglicerol poliglicidil éter, diepóxido de isopreno y diepóxido cicloalifático, 1,4-ciclohexanodimetanol diglicidil éter, glicidil 2-metilfenil éter, propoxilato de glicerol triglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, sorbitol poliglicidil éter, glicerol diglicidil éter, tetraglicidil éter de meta-xilenodiamina, diglicidil éter de bisfenol A y diglicidil éter de bisfenol F, y mezclas de los mismos.

También pueden utilizarse catalizadores a fin de aumentar la reactividad de los grupos reactivos. En el caso de los poliepóxidos, pueden utilizarse, por ejemplo, sales de ácidos grasos. Son particularmente preferentes los estearatos de calcio y cinc.

Preferentemente, los epóxidos se añaden a los poliésteres según la presente invención en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 1,5% en peso, más preferentemente entre el 0,2% y el 0,8% en peso.

Los ejemplos de carbodiimidias que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan dentro del grupo que comprende: poli(ciclooctileno carbodiimida), poli(1,4-dimetileno ciclohexileno carbodiimida), poli(ciclohexileno carbodiimida), poli(etileno carbodiimida), poli(butileno carbodiimida), poli(isobutileno carbodiimida), poli(nonileno carbodiimida), poli(dodecileno carbodiimida), poli(neopentileno carbodiimida), poli(1,4-dimetileno fenileno carbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetra-isopropil-difenileno carbodiimida), (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3-fenileno carbodiimida) (Stabaxol® P-100), poli(1,3,5-triisopropil-fenileno-2,4-carbodiimida), poli(2,6-diisopropil-1,3-fenileno carbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolil carbodiimida), poli(4,4'-difenilmetano carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno carbodiimida), poli(p-fenileno carbodiimida), poli(m-fenileno carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano carbodiimida), poli(naftileno carbodiimida), poli(isofoforona carbodiimida), poli(cumeno carbodiimida), p-fenileno bis(etilcarbodiimida), 1,6-hexametileno bis(etilcarbodiimida), 1,8-octametileno bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametileno bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametileno bis(etilcarbodiimida) y mezclas de los mismos.

Preferentemente, dichos extensores de cadena se añaden a los poliésteres según la presente invención en una cantidad comprendida entre el 0,05% y el 0,8% en peso, más preferentemente entre el 0,1% y el 0,5% en peso.

Se puede obtener ventajosamente un aumento del peso molecular de los poliésteres, por ejemplo, mediante la adición de diversos peróxidos orgánicos durante el proceso de extrusión. Dicho aumento de peso molecular de los poliésteres biodegradables se detecta fácilmente observando el aumento de los valores de viscosidad tras el procesamiento de los poliésteres con los peróxidos.

Los ejemplos de peróxidos que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan dentro del grupo de los peróxidos de dialquilo, tales como: peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de isononanoílo, di(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa, alfa'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino, di(4-t-butilciclohexil)peroxidicarbonato, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) y mezclas de los mismos.

Preferentemente, dichos peróxidos se añaden a los poliésteres según la presente invención en una cantidad menor del 0,5% en peso, más preferentemente comprendida entre el 0,01% y el 0,2% en peso, y aún más preferentemente comprendida entre el 0,01% y el 0,1% en peso.

Los poliésteres según la presente invención tienen propiedades y valores de viscosidad que los hacen adecuados, tras ajustar su peso molecular, para su utilización en numerosas aplicaciones prácticas, tales como películas, productos moldeados por inyección, recubrimientos por extrusión, fibras, espumas, productos termoconformados, perfiles y láminas extruidos, moldeo por extrusión y soplado, moldeo por inyección y soplado, rotomoldeo, moldeo por estirado y soplado, etc.

En el caso de las películas, se pueden utilizar tecnologías de producción como soplado de película, fundición y coextrusión.

5 Las películas obtenidas con el poliéster según la presente invención muestran excelentes propiedades mecánicas, tales como, por ejemplo, un alargamiento a la rotura mayor del 350%, preferentemente mayor del 400%, más preferentemente del 500%, y una energía a la rotura mayor de 70 MJ/m³, preferentemente mayor de 90 MJ/m³ y más preferentemente de 100 MJ/m³.

10 Además, dichas películas pueden someterse a biorientación en línea o tras su producción. Las películas también pueden orientarse por estiramiento en una dirección, con una relación de estiramiento comprendida entre 1:2 y 1:15, más preferentemente entre 1: 2,2 y 1:8. También es posible que el estiramiento se obtenga en presencia de un material altamente cargado con sustancias de carga inorgánicas. En tal caso, el estiramiento puede generar microorificios y la película obtenida puede ser particularmente adecuada para aplicaciones de higiene.

15 En particular, los poliésteres según la presente invención son adecuados para la fabricación de:

- películas monoorientadas y biorientadas, y películas multicapa con otros polímeros;
- películas para su utilización en el sector agrícola, tales como películas para recubrimiento del suelo;
- 20 - películas adherentes ("cling") para su utilización en alimentos, en balas agrícolas y para envolver desechos;
- películas retráctiles, como por ejemplo películas para palés, agua mineral, anillos para paquetes de latas, etcétera;
- 25 - bolsas y bolsas de basura para la recogida de residuos orgánicos, por ejemplo, la recogida de restos de comida y residuos de jardinería;
- envases alimenticios termoconformados, monocapa y multicapa, por ejemplo en envases para leche, yogur, carnes, bebidas, etc.;
- 30 - recubrimientos obtenidos mediante el método de revestimiento por extrusión;
- laminados multicapa con soportes rígidos o flexibles, como por ejemplo de papel, plástico, aluminio o películas metálicas;
- 35 - bolas espumadas o espumables para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
- productos espumados y semiespumados, incluidos bloques espumados formados utilizando artículos preexpandidos;
- 40 - láminas espumadas, láminas de espuma termoconformadas y recipientes obtenidos a partir de las mismas para su utilización en envases para alimentos;
- 45 - recipientes para frutas y verduras en general;
- materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejo, almidón natural, harinas, otras sustancias de carga de origen natural, vegetal o inorgánico;
- 50 - fibras, microfibras, fibras compuestas con un núcleo constituido por polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, etc., y una cubierta externa realizada utilizando el material según la presente invención, fibras compuestas dablens, fibras con diferentes secciones transversales, desde redondas a multilobuladas, fibras en copos, telas tejidas y no tejidas, o tejidos de hilatura o termounidos para su utilización en productos sanitarios y de higiene, y en los sectores agrícola y de la confección.

55 Otros usos pueden incluir, además, aplicaciones en las que los poliésteres se utilizan en lugar de PVC recubierto de plástico.

60 Los poliésteres según la presente invención también se pueden utilizar en forma de mezclas, que se obtienen asimismo mediante extrusión reactiva, tanto con poliésteres del mismo tipo (tales como copoliésteres de tipo alifático/aromático, como por ejemplo tereftalato-co-sebacato de polibutileno, tereftalato-co-azelato de polibutileno, tereftalato-co-brasilato de polibutileno, tereftalato-co-adipato de polibutileno, tereftalato-co-succinato de polibutileno y tereftalato-co-glutarato de polibutileno) y con otros poliésteres biodegradables (por ejemplo, ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y ácido poliláctico estereocomplejado, poli-ε-caprolactona, polihidroxitiratos, tales como polihidroxitirato-valerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitirato-hexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato,

succinatos de polialquileno, poli-3-hidroxibutirato, 4-hidroxibutirato, polisuccinatos, y particularmente succinato de polibutileno y sus copolímeros con ácido adípico y ácido láctico) o polímeros distintos de poliésteres.

Son particularmente preferentes las mezclas de los poliésteres con ácido poliláctico.

Los poliésteres según la presente invención también se pueden utilizar en forma de mezclas, pudiéndose obtener dichas mezclas por extrusión reactiva también con polímeros de origen natural, tales como almidón, celulosa, quitina y quitosano, alginatos, proteínas, tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, gomas naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados, fibras naturales (por ejemplo yute, kenaf, cáñamo). Los almidones y celulosas pueden ser modificados y pueden incluir, por ejemplo, ésteres de almidón y de celulosa con un grado de sustitución comprendido entre 0,2 y 2,5, almidones hidroxipropilados, y almidones modificados con cadenas de ácidos grasos. El almidón también se puede utilizar en forma desestructurada o gelatinizada, o como sustancia de carga. El almidón puede representar la fase continua o dispersa, o puede encontrarse en forma cocontinua. En el caso del almidón dispersado, las partículas de almidón tienen un tamaño medio menor de 1 µm, y preferentemente menor de 0,5 µm.

En cuanto al tamaño de las partículas de almidón, éstas se miden en dirección transversal con respecto a la dirección del flujo de extrusión o, en cualquier caso, con respecto a la dirección de salida del material. Por consiguiente, el tamaño de una partícula de almidón se mide en la forma bidimensional que resulta de la sección transversal. El tamaño de partícula promedio se calcula como el promedio en número (o aritmético) de los diámetros de las partículas.

Si se trata de una partícula esférica, el diámetro de partícula corresponde al diámetro del círculo más pequeño en el que puede inscribirse la partícula.

Si se trata de una partícula no esférica, el diámetro (d) de la partícula se calcula según la siguiente fórmula:

$$d = \sqrt{(d_1 \cdot d_2)}$$

en la que d_1 es el diámetro menor y d_2 es el diámetro mayor de la elipse en la que se puede inscribir o a la cual se puede aproximar la partícula en cuestión.

Las mezclas de poliésteres según la presente invención en las que el almidón representa la fase dispersa pueden formar composiciones poliméricas biodegradables con una buena resistencia al envejecimiento y a la humedad. De hecho, estas composiciones poliméricas pueden mantener una elevada resistencia al desgarro incluso en condiciones de humedad baja.

Dichas características pueden lograrse si el contenido de agua de la composición durante el mezclado del componente se mantiene preferentemente entre el 1% y el 15% en peso. Sin embargo, también es posible operar con un contenido inferior al 1% en peso, en cuyo caso se parte de almidón presecado y preplastificado.

También podría resultar útil degradar el almidón a un peso molecular bajo antes o durante la composición con los poliésteres según la presente invención a fin de tener, en el material final o producto acabado, una viscosidad inherente de almidón comprendida entre 1 dl/g y 0,2 dl/g, preferentemente entre 0,6 dl/g y 0,25 dl/g, más preferentemente entre 0,55 dl/g y 0,3 dl/g.

El almidón desestructurado se puede obtener antes o durante el mezclado con los poliésteres según la presente invención en presencia de plastificantes, tales como agua, glicerol, diglicerol y poliglicerol, etilenglicol o propilenglicol, etilendiglicol y propilendiglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 1,2-propanodiol, trimetilol etano, trimetilol propano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, eritritol, xilitol, manitol, sacarosa, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, neopentilglicol y prepolímeros de alcohol polivinílico y polímeros, acetatos, etoxilatos y propoxilatos de polioles, particularmente etoxilato de sorbitol, acetato de sorbitol y acetato de pentaeritritol. La cantidad de plastificantes de punto de ebullición elevado (plastificantes diferentes del agua) utilizada está comprendida generalmente entre el 0% y el 50%, preferentemente entre el 10% y el 30% en peso, con respecto al almidón.

Puede utilizarse agua como plastificante, en combinación con plastificantes de punto de ebullición elevado o sola, durante la fase de plastificación del almidón, antes o durante el mezclado de la composición, y puede eliminarse en el grado necesario por desgasificación en una o más etapas durante la extrusión. Al terminar la plastificación y el mezclado de los componentes, el agua se elimina por desgasificación a fin de obtener un contenido final de aproximadamente el 0,2-3% en peso.

El agua, como los plastificantes de punto de ebullición elevado, modifica la viscosidad de la fase de almidón y afecta a las propiedades reológicas del sistema almidón/polímero, contribuyendo a determinar el tamaño de las partículas dispersadas. También pueden añadirse compatibilizadores a la mezcla. Pueden pertenecer a las siguientes clases:

- Aditivos, tales como ésteres con un índice de equilibrio hidrófilo/lipófilo (HLB) mayor de 8 y que se obtienen a partir de polioles y de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos con constantes de disociación pK menores de 4,5 (si se trata de ácidos policarboxílicos, el valor se refiere a la pK del primer grupo carboxílico).
- 5 - Ésteres con valores de HLB comprendidos entre 5,5 y 8, obtenidos a partir de polioles y de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos con menos de 12 átomos de carbono y con un valor de pK mayor de 4,5 (si se trata de ácidos policarboxílicos, dicho valor se refiere al pK del primer grupo carboxílico).
- 10 - Ésteres con un valor de HLB menor de 5,5, obtenidos a partir de polioles y ácidos grasos con 12-22 átomos de carbono.

Estos compatibilizadores pueden utilizarse en una cantidad comprendida entre el 0,2% y el 40% en peso, y preferentemente entre el 1% y el 20% en peso con respecto al almidón. Las mezclas de almidón también pueden contener agentes de compatibilización de polímeros con dos componentes: uno compatible o soluble con el almidón y un segundo soluble o compatible con el poliéster.

Son ejemplos los copolímeros de almidón/poliéster a través de catalizadores de transesterificación. Dichos polímeros se pueden generar por mezclado reactivo durante la composición o se pueden producir en un proceso separado y añadirse posteriormente durante la extrusión. En general, son particularmente adecuados los copolímeros de bloque con una unidad hidrófila y una unidad hidrófoba. También se pueden añadir aditivos como diepóxidos y poliepóxidos, diisocianatos y poliisocianatos, isocianuratos, policarbodiimidas y peróxidos. Pueden funcionar como estabilizadores y como extensores de cadena.

Todos los productos anteriores pueden ayudar a crear la microestructura necesaria.

También es posible provocar reacciones *in situ* para crear enlaces entre el almidón y la matriz polimérica. Para alcanzar la microestructura necesaria también pueden utilizarse polímeros alifáticos-aromáticos con la cadena extendida con diisocianatos alifáticos o aromáticos, o diepóxidos y poliepóxidos, o isocianuratos, o con oxazolinas con una viscosidad intrínseca mayor de 1 dl/g o, en cualquier caso, poliésteres de tipo alifático-aromático con una relación entre M_n y MFI a 190°C, 2,16 kg, mayor de 10.000, preferentemente mayor de 12.500 y más preferentemente mayor de 15.000.

Otro método para mejorar la microestructura es obtener la complejación del almidón en la mezcla de almidón-poliéster.

En conexión con esto, el contenido del documento EP 965 615 debe entenderse incorporado como referencia en la presente descripción. En este caso, en los espectros de rayos X de las composiciones con el poliéster según la presente invención, la relación Hc/Ha entre la altura del pico (Hc), que aparece dentro del intervalo 13-14° del complejo, y la altura del pico (Ha) del almidón amorfo, que aparece aproximadamente a 20,5° (habiéndose reconstruido el perfil del pico en la fase amorfa) es menor de 2 y mayor de 0,02.

La relación almidón/poliéster está comprendida entre 5/95% en peso y 60/40% en peso, más preferentemente entre 10/90% en peso y 45/55% en peso.

En dichas mezclas a base de almidón combinado con los poliésteres según la presente invención es posible añadir poliolefinas, alcohol polivinílico en un grado de hidrólisis alto y bajo, copolímeros de etileno-alcohol vinílico y etileno-acetato de vinilo y sus combinaciones, así como poliésteres alifáticos, tales como succinato de polibutileno, succinato-adipato de polibutileno, succinato-adipato de polibutileno-caprolactato, succinato de polibutileno-lactato, polímeros y copolímeros de policaprolactona, PBT, PET, PTT, poliamidas, tereftalato-adipatos de polibutileno con un contenido de ácido tereftálico comprendido entre el 40% y el 70%, con y sin grupos sulfonados, con o sin ramificaciones, y posiblemente con la cadena extendida con diisocianatos o isocianuratos, poliuretanos, poliamida-uretanos, ésteres de celulosa y almidón, tales como acetato, propionato y butirato con un grado de sustitución comprendido entre 1 y 3, y preferentemente entre 1,5 y 2,5, polihidroxialcanoatos, ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y lactidas, y sus mezclas y copolímeros.

Las mezclas de almidón de los poliésteres de la presente invención se pueden procesar fácilmente por soplado de película, incluso para un MFI (170°C, 5 kg) de 7 g/10 min. Además, tienen una resistencia al impacto mayor de 20 kJ/m², preferentemente mayor de 30 kJ/m², y más preferentemente mayor de 45 kJ/m² (medida en una película soplada de 30 µm de espesor a 10°C y una humedad relativa menor del 5%). Los compuestos particularmente resistentes y fácilmente procesables contienen almidón desestructurado en combinación con los poliésteres según la presente invención y polímeros de ácido poliláctico y copolímeros con y sin aditivos, tales como poliepóxidos, carbodiimidas y/o peróxidos.

Las películas a base de almidón pueden ser incluso transparentes si se utilizan nanopartículas de almidón con un tamaño menor de 500 µm y preferentemente menor de 300 µm. También es posible pasar de una dispersión de

almidón en forma de gotitas a una dispersión en la que coexisten dos fases cocontinuas, y la mezcla se caracteriza porque permite un mayor contenido de agua durante el procesamiento.

5 En general, para obtener estructuras cocontinuas, es posible centrarse en la selección de un almidón con un contenido elevado de amilopectina y/o añadir a las composiciones de almidón-poliéster copolímeros de bloque con unidades hidrófobas e hidrófilas. Son ejemplos posibles los copolímeros de acetato de polivinilo/alcohol polivinílico y poliéster/poliéter en los que la longitud de los bloques, el equilibrio entre la hidrofilia y la hidrofobia de los mismos y la calidad del compatibilizador utilizado se pueden modificar adecuadamente a fin de llevar a cabo un ajuste fino de la microestructura de las composiciones de almidón-poliéster.

10 Los polímeros según la presente invención también pueden mezclarse con poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno y sus copolímeros, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polietil vinil acetato y polietil vinil alcohol, uretanos de poliéster, poliuretanos, poliamidas, poliureas y poliésteres aromáticos de tipo diácido-diol, en los que el ácido aromático es el ácido 2,5 furanodicarboxílico.

15 Los polímeros según la presente invención también se pueden utilizar como prepolímeros en la producción de poliuretanos y poliureas.

20 Son particularmente preferidas las mezclas de los poliésteres con almidón.

Los poliésteres según la presente invención también se pueden utilizar en mezclas con polímeros de origen sintético y con los polímeros de origen natural mencionados anteriormente.

25 Las mezclas binarias y ternarias del poliéster según la presente invención con poliésteres biodegradables del tipo descrito anteriormente y/o con polímeros de origen natural son particularmente adecuadas para la producción de películas. Ventajosamente, las películas obtenidas con dichas mezclas muestran excelentes propiedades mecánicas.

30 Son particularmente preferidas las mezclas de los poliésteres con almidón.

Las mezclas de los poliésteres según la presente invención con PLA tienen un interés particular, dado que su elevada compatibilidad con polímeros PLA y copolímeros permite cubrir los materiales con una amplia gama de rigideces, lo que hace que estas mezclas sean particularmente adecuadas para el moldeo por inyección y la extrusión.

35 Además, las mezclas de dichos poliésteres con ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, o con poli-L-lactida y poli-D-lactida, en las que la relación entre ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, o lactida, está comprendida dentro del intervalo 10/90-90/10, preferentemente 20/80-80/20, y la relación entre poliéster alifático aromático y el ácido poliláctico o la mezcla de PLA está comprendida dentro del intervalo 5/95-95/5, preferentemente 10/90-90/10, tienen un interés especial por su elevada resistencia térmica. Generalmente, los polímeros o copolímeros de ácido poliláctico o lactida tienen un peso molecular M_n comprendido entre 30.000 y 300.000, más preferentemente entre 50.000 y 250.000.

45 Para mejorar la transparencia y la tenacidad de dichas mezclas, y para disminuir o evitar una estructura lamelar de polímeros de polilactida, es posible introducir otros polímeros como compatibilizadores o agentes de endurecimiento, tales como: succinato de polibutileno y copolímeros con ácido adípico y/o ácido láctico y/o ácido hidroxicaproico, policaprolactona, polímeros alifáticos de dioles C_2 a C_{13} y diácidos de C_4 a C_{13} , polihidroxicanoatos, alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis comprendido entre el 75% y el 99% y sus copolímeros, acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis comprendido entre el 0% y el 70%, preferentemente entre el 0% y el 60%. Son particularmente preferentes como dioles el etilenglicol, el propanodiol y el butanodiol, y como ácidos: los ácidos azelaico, sebácico, undecanodioico, dodecanodioico, Brasilico y sus combinaciones.

50 Para maximizar la compatibilidad entre los poliésteres según la presente invención y el ácido poliláctico, resulta muy útil la introducción de copolímeros con bloques que tienen una gran afinidad por los copoliésteres de tipo alifático-aromático según la presente invención, y bloques con afinidad por los polímeros o copolímeros de ácido láctico. Son ejemplos particularmente preferentes los copolímeros de bloque de copolímeros de tipo alifático-aromático según la presente invención con ácido poliláctico. Dichos copolímeros de bloque se pueden obtener tomando los dos polímeros originales terminados con grupos hidroxilo y haciéndolos reaccionar con extensores de cadena capaces de reaccionar con grupos hidroxilo, tales como diisocianatos. Son ejemplos el diisocianato de 1,6-hexametileno, el diisocianato de isoforona, el difenildiisocianato de metileno, el diisocianato de tolueno y similares. También es posible utilizar extensores de cadena capaces de reaccionar con grupos carboxílicos, como los diepóxidos y poliepóxidos (por ejemplo, bisfenol diglicidil éteres, glicerol diglicidil éteres), o derivados divinílicos si los polímeros de la mezcla terminan con grupos ácidos. También es posible utilizar carbodiimidas, bis-oxazolininas, isocianuratos, etc., como extensores de cadena

65

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

5 Los poliésteres según la presente invención se pueden mezclar también ventajosamente con agentes de nucleación y sustancias de carga de naturaleza tanto orgánica como inorgánica.

10 Entre los ejemplos de agentes de nucleación se incluyen talco, sal sódica de sacarina, silicato de calcio, benzoato de sodio, titanato de calcio, nitruro de boro, sales de cinc, porfirina, cloro, florina, porfodimetina, porfometina, bacterioclorina, isobacterioclorina, porfirinógeno, forbina, polipropileno isotáctico, PLA de bajo peso molecular y PBT.

15 La cantidad preferida de sustancias de carga está comprendida dentro del intervalo 0,5-70% en peso, preferentemente 5-50% en peso.

En cuanto a las sustancias de carga orgánicas, pueden mencionarse polvo de madera, proteínas, celulosa en polvo, residuos de uva, salvado, cascarillas de maíz, compost, otras fibras naturales, sémola de cereales con y sin plastificantes, tales como polioles.

20 En cuanto a las sustancias de carga inorgánicas, se pueden mencionar sustancias capaces de dispersarse y/o reducirse a lamelas de tamaño submicrométrico, preferentemente menores de 500 nm, más preferentemente menores de 300 nm, e incluso más preferentemente menores de 50 nm. Son particularmente preferidos las zeolitas y los silicatos de diversos tipos, como wollastonitas, montmorillonitas, hidrotalcitas, también funcionalizadas con moléculas capaces de interactuar con el almidón y/o el poliéster específico. La utilización de dichas sustancias de
25 carga puede mejorar la rigidez, la permeabilidad al agua y a gases o la estabilidad dimensional y mantener la transparencia.

Los poliésteres biodegradables según la presente invención son biodegradables según la norma EN 13432.

30 El procedimiento para producir los poliésteres según la presente invención se puede llevar a cabo utilizando cualquiera de los procedimientos conocidos según el estado de la técnica. En particular, los poliésteres se pueden obtener ventajosamente utilizando una reacción de policondensación. El proceso de polimerización del copoliéster se puede llevar a cabo ventajosamente en presencia de un catalizador adecuado. Un ejemplo de catalizador adecuado pueden ser los compuestos organometálicos de estaño, tales como los derivados del ácido estannico, o
35 los compuestos de titanio, tales como el titanato de ortobutilo, o los compuestos de aluminio, tales como Al-triisopropilo, o de antimonio y cinc.

A continuación, la presente invención se ilustra mediante la descripción de diversas formas de realización, que deben entenderse como ejemplos no limitativos del concepto inventivo protegido por la presente patente.

40 **Ejemplo 1**

Síntesis de poli(furanodicarboxilato de butileno-co-sebacato de butileno) con un 60% de unidades aromáticas

45 Se introdujeron las siguientes sustancias en un balón de 100 ml con dos cuellos equipado con un agitador mecánico hermético y un refrigerador de agua conectado a un tubo de ensayo graduado para recoger el destilado:

éster dimetílico del ácido 2,5-furanodicarboxílico (DMFD)	: 5,15 g (0,0280 moles)
ácido sebácico	: 3,77 g (0,0187 moles)
1,4-butanodiol	: 5,88 g (0,0654 moles)

Fase de esterificación

50 El balón se sumergió en un baño de aceite controlado por termostato a una temperatura de 200°C y se agitó continuamente a 400 rpm.

55 Durante la reacción se destilaron agua y metanol. La destilación se dejó proceder durante una hora, tras lo cual se añadieron 100 ppm de titanato de tetraortobutilo (Tyzor®, comercializado por DuPont) como catalizador de esterificación y la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente hasta 235°C a lo largo de tres horas. La conversión alcanzada, calculada como la relación entre la cantidad de destilados recogidos durante la reacción y la cantidad teóricamente obtenible, fue de aproximadamente el 82%.

Fase de policondensación

60 A continuación, el refrigerador de agua se sustituyó por un refrigerador de aire equipado con un tubo de ensayo graduado y codificado para la recogida de los destilados, y se añadieron otras 1.000 ppm de Tyzor® como

catalizador de policondensación. La presión se redujo a 1 mbar a lo largo de un período de aproximadamente 10 minutos.

La reacción se prolongó durante 2 horas, alcanzando el aceite una temperatura de hasta 240°C.

5 Se obtuvo un producto con una viscosidad inherente, medida en cloroformo a 25°C (2 g/l) según la norma ASTM D 2857-89, equivalente a 1,06 dl/g.

10 El producto se analizó con un equipo de calorimetría diferencial de barrido Perkin Elmer DSC7, obteniéndose los siguientes resultados:

$T_m = 104^\circ\text{C}$, $T_c = 39^\circ\text{C}$,

15 $\Delta H_f = 19,0 \text{ J/g}$,

$\Delta H_c = -13,6 \text{ J/g}$,

$T_g = -18^\circ\text{C}$.

20 El análisis por $^1\text{H-RMN}$ (a 300 MHz) de la solución en CDCl_3 confirmó el contenido de unidades aromáticas (59,9%) y un índice de aleatoriedad de 1,16.

25 El producto se analizó por cromatografía de permeación en gel (Agilent® 1100) utilizando un detector de índice de refracción. El eluyente consistió en CHCl_3 con un caudal de 1 ml/min. El sistema se mantuvo mediante termostato a 40°C. Se utilizó un conjunto de tres columnas en serie con un diámetro de partícula de 5 μm y una porosidad de 500 Å, 1.000 Å y 10.000 Å, respectivamente.

El peso molecular se determinó usando poliestireno como patrón de referencia.

30 Resultados de la CPG: $M_n = 68.784$, $M_w = 129.690$ $M_z = 226.090$ $M_w/M_n = 1,8854$.

El poliéster mostró una cristalinidad del 13%, medida por difracción de rayos X. La figura 1a muestra el difractograma de rayos X del polímero.

35 A continuación, el polímero se caracterizó en lo referente a las propiedades mecánicas según la norma ASTM D638. La resistencia al desgarro se midió según la norma ASTM D1922-89.

Propiedades mecánicas bajo tensión de tracción:

Límite de elasticidad (MPa)	5,5
Carga de ruptura (MPa)	33,5
Rendimiento de alargamiento (%)	30
Alargamiento a la rotura (%)	950
Módulo de elasticidad (MPa)	65
Energía a la ruptura (MJ/m^3)	165
Resistencia al rasgado	> 65
Elmendorf (N/mm)	

40

Ejemplo 2

Síntesis de poli(furanodicarboxilato de butileno-co-sebacato de butileno) con un 70% de unidades aromáticas.

45 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 con la siguiente composición:

éster dimetílico del ácido 2,5-furanodicarboxílico (DMFD)	: 16,24 g (0,0883 moles)
ácido sebácico	: 7,64 g (0,0378 moles)
1,4-butanodiol	: 15,63 g (0,177 moles)

Se obtuvo un producto con una viscosidad inherente, medida en cloroformo a 25°C (2 g/l) según la norma ASTM D 2857-89, equivalente a 0,75 dl/g.

50

El producto se analizó con un equipo de calorimetría diferencial de barrido Perkin Elmer DSC7, obteniéndose los siguientes resultados:

$T_m = 122,1^\circ\text{C}$, $T_c = 60,6^\circ\text{C}$,

55

$$\Delta H_f = 19,8 \text{ J/g,}$$

$$\Delta H_c = -18,6 \text{ J/g,}$$

5 $T_g = -13^\circ\text{C.}$

El análisis por $^1\text{H-RMN}$ (a 300 MHz) de la solución en CDCl_3 confirmó el contenido de unidades aromáticas (68,9%) y un índice de aleatoriedad de 1,210.

10 El producto se analizó por cromatografía de permeación en gel (Agilent® 1100) utilizando un detector de índice de refracción. El eluyente consistió en CHCl_3 con un caudal de 1 ml/min. El sistema se mantuvo mediante termostato a 40°C . Se utilizó un conjunto de tres columnas en serie con un diámetro de partícula de $5 \mu\text{m}$ y una porosidad de 500 Å, 1.000 Å y 10.000 Å, respectivamente.

15 El peso molecular se determinó usando poliestireno como patrón de referencia. ***

Resultados de la CPG: $M_n = 45.125$, $M_w = 88.995$ $M_z = 152.373$ $M_w/M_n = 1,9722$.

20 El poliéster mostró una cristalinidad del 12%, medida por difracción de rayos X. La figura 1b muestra el difractograma de rayos X del polímero.

A continuación, el polímero se caracterizó en lo referente a las propiedades mecánicas según la norma ASTM D638. La resistencia al desgarro se midió según la norma ASTM D1922-89.

25 Propiedades mecánicas bajo tensión de tracción:

Límite de elasticidad (MPa)	8,9
Carga de ruptura (MPa)	32,5
Rendimiento de alargamiento (%)	28
Alargamiento a la rotura (%)	520
Módulo de elasticidad (MPa)	110
Energía a la ruptura (MJ/m^3)	115
Resistencia al rasgado	>50
Elmendorf (N/mm)	

Ejemplo 3

30 Se mezclaron 63 partes en peso del polímero del ejemplo 1 con 5 partes de polímero de poli L-lactida con un M_n de 130.000, un MFR a 190°C , 2,16 kg de 3,5 g/10 min, un residuo de lactida de menos del 0,2% y un contenido de isómero D de aproximadamente el 6%, 23,5 partes de almidón, 3,5 partes de agua y 5 partes de glicerol. La extrusora utilizada fue una extrusora de doble husillo Haake Rheocord 90 Rheomex TW-100. El perfil térmico osciló entre 120°C y 190°C . El contenido final de agua de los gránulos fue del 0,8%.

35 Con los gránulos se formaron películas en una máquina Ghioldi de 40 mm, abertura de la matriz = 1 mm, caudal de 20 kg/h, a fin de obtener películas con un espesor de $20 \mu\text{m}$.

40 A continuación, estas películas de $20 \mu\text{m}$ se sometieron a caracterización mecánica de acuerdo con la norma ASTM D882-88 (tracción a 23°C y 55% de humedad relativa y $V_o = 50 \text{ mm/min}$).

Los resultados se indican en la siguiente tabla 1.

Ejemplo 4

45 Se mezclaron 80 partes en peso del polímero del ejemplo 1 con 20 partes de polímero de poli L-lactida con un M_n de 130.000, un MFR a 190°C , 2,16 kg de 3,5 g/10 min, un residuo de lactida de menos del 0,2% y un contenido de isómero D de aproximadamente el 6%. La extrusora utilizada fue una extrusora de doble husillo Haake Rheocord 90 Rheomex TW-100. El perfil térmico osciló entre 120°C y 190°C . El contenido final de agua de los gránulos fue del 0,8%.

50 Con los gránulos se formaron películas en una máquina Ghioldi de 40 mm, abertura de la matriz = 1 mm, caudal de 20 kg/h, a fin de obtener películas con un espesor de $20 \mu\text{m}$.

55 A continuación, estas películas de $20 \mu\text{m}$ se sometieron a caracterización mecánica de acuerdo con la norma ASTM D882-88 (tracción a 23°C y 55% de humedad relativa y $V_o = 50 \text{ mm/min}$).

Los resultados se indican en la siguiente tabla 1.

Ejemplo 5

5 Se mezclaron 70 partes en peso del polímero del ejemplo 1 con 27 partes de almidón y 2,4 partes de agua. La extrusora utilizada fue una extrusora de doble husillo Haake Rheocord 90 Rheomex TW-100. El perfil térmico osciló entre 120°C y 190°C. El contenido final de agua de los gránulos fue del 0,8%.

10 Con los gránulos se formaron películas en una máquina Ghioldi de 40 mm, abertura de la matriz = 1 mm, caudal de 20 kg/h, a fin de obtener películas con un espesor de 20 µm.

10 A continuación, estas películas de 20 µm se sometieron a caracterización mecánica de acuerdo con la norma ASTM D882-88 (tracción a 23°C y 55% de humedad relativa y $V_o = 50$ mm/min).

15 Los resultados se indican en la siguiente tabla 1.

TABLA 1. PROPIEDADES MECÁNICAS

Ejemplo	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (MPa)	En_b (kJ/m ²)
3	26	411	251	3.862
4	21	697	194	4.698
5	28	591	209	5.036

Ensayo de biodegradabilidad

20 Para los productos de la tabla 2, se llevó a cabo el ensayo de biodegradabilidad en compostaje controlado de acuerdo con la norma ISO 14855 - Amd 1.

25 Los ensayos se llevaron a cabo en gránulos molidos en nitrógeno líquido hasta que se fragmentaron en partículas con un diámetro < 250 µm. Como control positivo se utilizó celulosa microcristalina Avicel® para cromatografía en columna lote n.º K29865731 202. Tamaño de grano en polvo: 80% entre 20 µm y 160 µm; 20% menor de 20 µm.

TABLA 2. BIODEGRADACIÓN

Ejemplo	% aromático	Biodegradación relativa tras 90 días	Biodegradación relativa tras 150 días
1	59,9	91,6	97,6
2	68,9	78,7	91,2

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Poliésteres biodegradables de tipo alifático-aromático, obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos, dioles y ácidos aromáticos polifuncionales, caracterizados por que el ácido aromático es un ácido dicarboxílico de origen renovable.
2. Poliésteres según la reivindicación 1, en los que el ácido dicarboxílico aromático de origen renovable es el ácido 2,5-furanodicarboxílico y sus derivados.
- 10 3. Poliésteres biodegradables según la reivindicación 1, en los que los ácidos dicarboxílicos alifáticos son del tipo C₂-C₂₂.
- 15 4. Poliésteres biodegradables según la reivindicación 3, en los que los ácidos dicarboxílicos alifáticos son ácido adípico y ácidos procedentes de fuentes renovables.
5. Poliésteres biodegradables según la reivindicación 4, en los que los ácidos dicarboxílicos alifáticos procedentes de fuentes renovables son los ácidos dicarboxílicos de tipo C₈-C₁₃ y sus ésteres.
- 20 6. Poliésteres biodegradables según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en los que el contenido de ácidos dicarboxílicos aromáticos está comprendido entre 5% y 90% en moles del peso molecular total de los ácidos dicarboxílicos.
- 25 7. Mezcla de poliésteres biodegradables según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tanto con poliésteres del mismo tipo como con otros polímeros biodegradables de origen natural o sintético.
- 30 8. Mezclas de poliésteres biodegradables según la reivindicación 7, en las que los polímeros de origen sintético son poliésteres biodegradables, tales como copoliésteres alifáticos/aromáticos, ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y ácido poliláctico estereocomplejado, poli-ε-caprolactona, polihidroxitiratos, tales como polihidroxitirato-valerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitirato-hexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato, succinatos de polialquileo, poli-3-hidroxitirato, 4-hidroxitirato, polisuccinatos y particularmente succinato de polibutileno y sus copolímeros con ácido adípico y ácido láctico, o polímeros distintos de poliésteres.
- 35 9. Mezclas de poliésteres biodegradables según la reivindicación 7, en las que los polímeros de origen natural son almidón, celulosa, quitina y quitosano, alginatos, proteínas, tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, gomas naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados.
- 40 10. Mezclas de poliésteres biodegradables según la reivindicación 9, en las que el almidón se añade en forma desestructurada o gelatinizada, o como sustancia de carga.
- 45 11. Mezclas de poliésteres biodegradables según la reivindicación 10, en las que el almidón representa la fase continua o dispersa, o puede encontrarse incluso en forma cocontinua.
12. Mezclas de poliésteres biodegradables según la reivindicación 11, en las que el almidón dispersado presenta unas dimensiones inferiores a una micra, y preferentemente inferiores a 0,5 μm de diámetro medio.
- 50 13. Mezclas de poliésteres biodegradables según la reivindicación 8, en las que el polímero de origen sintético es el ácido poliláctico y el polímero de origen natural es el almidón.
- 55 14. Utilización de poliésteres según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de:
- películas mono- y biorientadas, y películas multicapa con otros polímeros;
 - películas para su utilización en el sector agrícola, tales como películas para recubrimiento del suelo;
 - películas adherentes para su utilización en alimentos, para pacas en agricultura y para envolver desechos;
 - bolsas y bolsas de residuos para la recogida de residuos orgánicos, por ejemplo, la recogida de restos de comida y residuos de jardinería;
 - envases alimenticios termoconformados, mono- y multicapa, como en recipientes para leche, yogur, carnes, bebidas, etc.;
 - revestimientos obtenidos utilizando el método de revestimiento por extrusión;
 - laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metálicas;
- 65

ES 2 511 915 T3

- bolas expandidas o expansibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
 - 5 - productos expandidos y semiexpandidos, que incluyen los bloques de espuma formados utilizando artículos preexpandidos;
 - láminas de espuma, láminas de espuma termoendurecibles y recipientes obtenidos a partir de las mismas para su utilización en envases para alimentos;
 - 10 - recipientes para frutas y verduras en general;
 - compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas o sustancias de carga naturales, vegetales o inorgánicas;
 - 15 - fibras, tejidos tejidos y no tejidos para su utilización en productos sanitarios e higiénicos, y en los sectores agrícola y de la ropa.
15. Mezclas de poliésteres biodegradables según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, con poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno y sus copolímeros, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polietil vinil acetato y polietil vinil alcohol, uretanos de poliéster, poliuretanos, poliamidas, poliureas y poliésteres aromáticos del tipo diácido-diol, en los que el ácido aromático es el ácido 2,5 furanodicarboxílico.
- 20

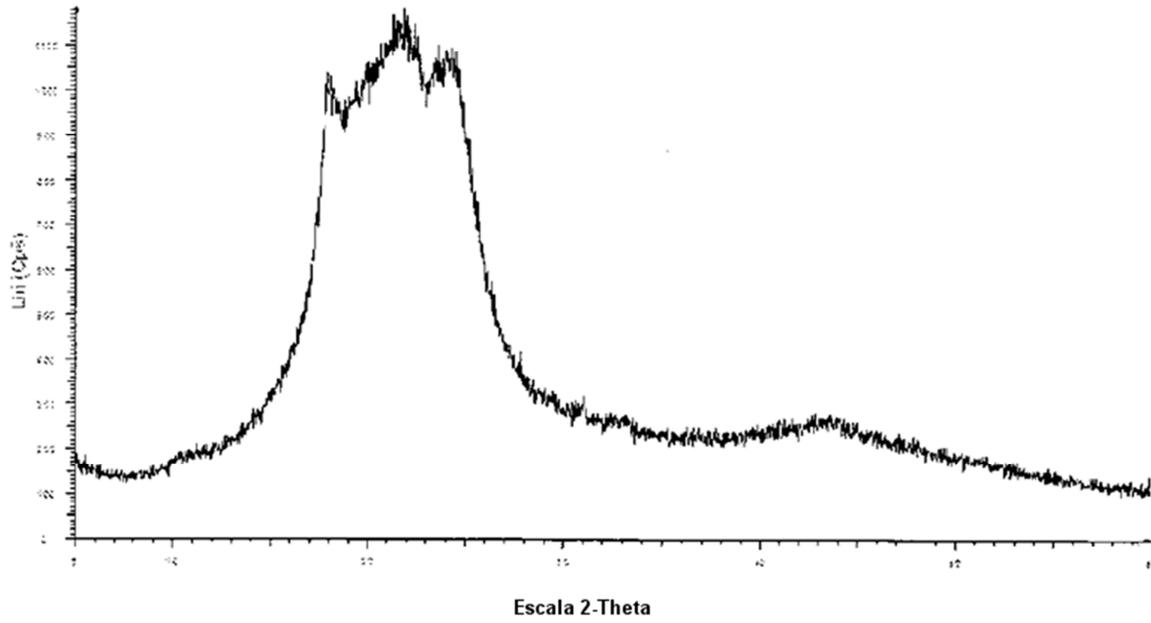


FIG. 1A

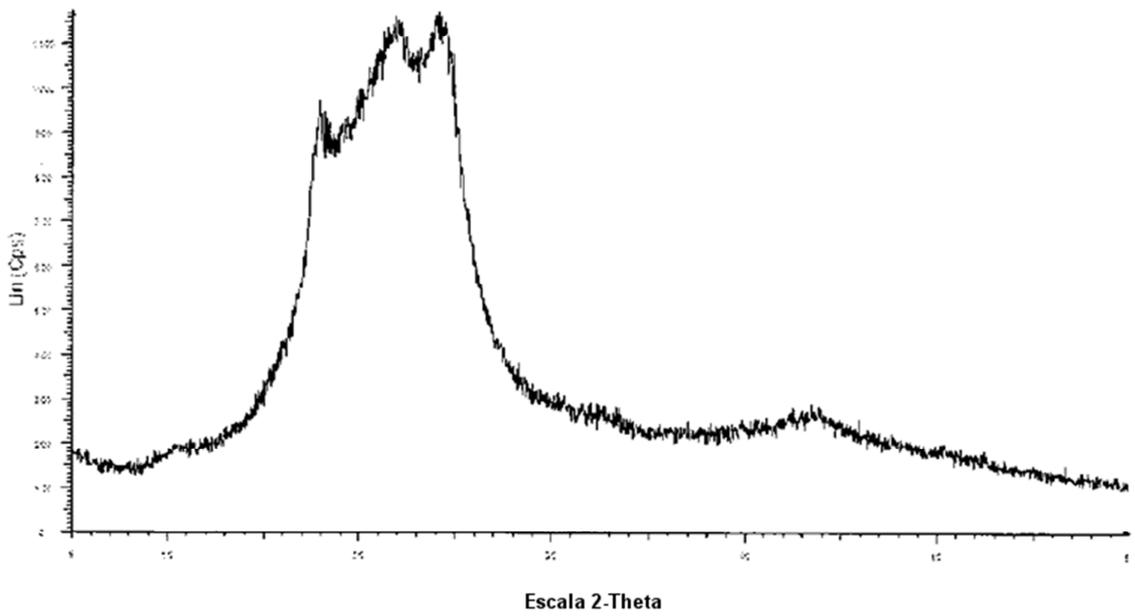


FIG. 1B