

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 394**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)

D01D 5/42 (2006.01)

D01F 6/92 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2011 E 11773729 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 2632985**

54 Título: **Uso de mezclas de polímeros para la fabricación de cintas de lámina**

30 Prioridad:

27.10.2010 EP 10189062

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

AUFFERMANN, JÖRG

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 535 394 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

Uso de mezclas de polímeros para la fabricación de cintas de lámina

La presente invención se refiere al uso de mezclas de polímeros para la fabricación de cintas de lámina que contienen:

- 5 A) del 30 % al 50 % en peso de un poliéster alifático-aromático biodegradable que puede obtenerse mediante condensación de:
- i) del 40 % al 70 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados del grupo que está constituido por: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico;
- 10 ii) del 60 % al 30 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico;
- iii) del 98 % al 102 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de un alquilendiol C₂-C₈ u oxialquilendiol C₂-C₆;
- 15 iv) del 0,00 % al 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iii, de un agente de alargamiento de cadena y/o agente reticulador seleccionados del grupo que está constituido por: un isocianato di o polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido de ácido carboxílico y/o un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional;
- v) del 0,00 % al 50 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iv, de una carga orgánica seleccionada del grupo que está constituido por: almidón nativo o plastificado, fibras naturales, serrín y/o de una carga inorgánica seleccionada del grupo que está constituido por: creta, carbonato de calcio precipitado, grafito, yeso, hollín conductor, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wollastonita, mica, montmorillonita, talco, fibras de vidrio y fibras minerales y
- 20 vi) del 0,00 % al 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iv, al menos de un estabilizador, de un agente de nucleación, de un agente lubricante y de separación, de un tensioactivo, de una cera, de un agente antiestático, de un agente antivaho, de un colorante, de un pigmento, de un absorbedor UV, de un estabilizador UV u otro aditivo de plástico;
- 25 B) del 50 % al 70 % en peso de poli(ácido láctico)
y
- C) del 0 % al 2 % en peso de un mediador de la compatibilidad.
- 30 Las cintas de lámina se describen en la bibliografía (die Kunststoffe, Kunststoff Handbuch volumen 1, Hanser Verlag 1990) en particular de polietileno, polipropileno y poli(tereftalato de etileno). Los artículos fabricados a partir de esto tales como sacos, hilo para agavillar, tejido tal como tejido para base de alfombra, materiales geotextiles o césped artificial tienen el inconveniente de que no son biodegradables y cuando llegan a la naturaleza representan un problema medioambiental.
- 35 El documento EP 1 279 755 A2 describe cintas de lámina a base de poliésteres.
- Se describen monofilamentos biodegradables en la bibliografía (Biodegradable and sustainable fibres, Woodhead Publishing Limited, 2005). Estos filamentos/fibras no son adecuados debido a su falta de rigidez y/o resistencia para numerosas aplicaciones.
- 40 El objetivo de la presente invención era, por tanto, proporcionar cintas de lámina biodegradables delgadas con propiedades mecánicas mejoradas, que pudieran tricotarse a continuación para dar hilos o pudieran tejerse para dar tejidos.
- Sorprendentemente, las mezclas de polímeros mencionadas anteriormente proporcionan cintas de lámina con alta resistencia y alto módulo de elasticidad.
- 45 Para la fabricación de cintas de lámina biodegradables son especialmente muy adecuadas las mezclas de polímeros mencionadas anteriormente, que están compuestas de un poliéster alifático/aromático (parcialmente aromático) A y el componente de mezcla B: poli(ácido láctico).
- 50 Por poliésteres parcialmente aromáticos a base de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos/aromáticos se entiende también derivados de poliéster tales como poliéster-ésteres, poliésteramidas o poliéster-ésteramidas. A los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados pertenecen poliésteres lineales de cadena no alargada (documento WO 92/09654). En particular son componentes de mezcla adecuados los poliésteres alifático/aromáticos de butanodiol, ácido tereftálico y ácidos dicarboxílicos C₆-C₁₈ alifáticos tales como ácido adípico, ácido subérico, ácido

azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico (por ejemplo tal como se describe en el documento WO 2006/097353 a 56). Se prefieren poliésteres parcialmente aromáticos de cadena alargada y/o reticulados. Estos últimos se conocen por los documentos mencionados anteriormente WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o el documento WO 98/12242, a los que se hace referencia expresa. Igualmente se tienen en consideración mezclas de distintos poliésteres parcialmente aromáticos.

Tal como se ha mencionado anteriormente son adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de cintas de lámina poliésteres alifático-aromáticos biodegradables A, que contienen:

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

ii) del 60 % al 30 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftáltico;

iii) del 98 % al 102 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de un alquilendiol C₂-C₈ u oxialquilendiol C₂-C₆;

iv) del 0,00 % al 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iii, de un agente de alargamiento de cadena y/o agente reticulador seleccionados del grupo que está constituido por: un isocianato di o polifuncional, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido de ácido carboxílico y/o un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional;

v) del 0,00 % al 50 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iv, de una carga orgánica seleccionada del grupo que está constituido por: almidón nativo o plastificado, fibras naturales, serrín y/o de una carga inorgánica seleccionada del grupo que está constituido por: creta, carbonato de calcio precipitado, grafito, yeso, hollín conductor, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wollastonita, mica, montmorillonita, talco, fibras de vidrio y fibras minerales y

vi) del 0,00 % al 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iv, al menos de un estabilizador, de un agente de nucleación, de un agente lubricante y de separación, de un tensioactivo, de una cera, de un agente antiestático, de un agente antivaho, de un colorante, de un pigmento, de un absorbedor UV, de un estabilizador UV o otro aditivo de plástico.

Preferentemente, los poliésteres alifático-aromáticos A usados contienen:

i) del 52 % al 65 % y en particular el 58 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados del grupo que está constituido por ácido succínico, ácido azelaico, ácido brasílico y preferentemente ácido adípico, en particular preferentemente ácido sebácico;

ii) del 48 % al 35 y en particular el 42 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftáltico;

iii) del 98 % al 102 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de 1,4-butanodiol y

iv) del 0 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iii, de un agente de alargamiento de cadena y/o agente reticulador seleccionados del grupo que está constituido por: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolona, anhídrido de ácido carboxílico tal como anhídrido maleico, epóxido (en particular de un poli(met)acrilato que contiene epóxido) y/o un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional.

Para la fabricación de cintas de lámina son adecuados en particular poliésteres alifático-aromáticos con una alta proporción de ácido dicarboxílico alifático del 52 % al 65 % y en particular preferentemente del 52 % al 58 % en moles. Con una proporción más alta del ácido dicarboxílico alifático en los poliésteres alifático-aromáticos pueden realizarse capas más delgadas.

Como ácidos dicarboxílicos alifáticos son adecuados preferentemente ácido adípico y en particular preferentemente ácido sebácico. Los poliésteres que contienen ácido sebácico tienen la ventaja de que están a disposición también como materia prima renovable y pueden estirarse para dar láminas más delgadas.

La síntesis de los poliésteres A descritos se realiza según los procedimientos descritos en los documentos WO-A 92/09654, WO-A 96/15173 o preferentemente en los documentos WO-A 09/127555 y WO-A 09/127556, preferentemente, en una cascada de reacciones en dos etapas. En primer lugar se hacen reaccionar los derivados de ácido dicarboxílico junto con el diol en presencia de un catalizador de transesterificación para dar un prepoliéster. Este prepoliéster presenta generalmente un índice de viscosidad (IV) de 50 ml/g a 100 ml/g, preferentemente de 60 ml/g a 80 ml/g. Como catalizadores se usan habitualmente catalizadores de cinc, de aluminio y en particular de titanio. Los catalizadores de titanio tales como ortotitanato de tetra(isopropilo) y en particular ortotitanato de tetrabutilo (TBOT) tienen en comparación con los catalizadores de estaño, antimonio, cobalto y plomo usados con

frecuencia en la bibliografía, tales como por ejemplo dioctanato de estaño, la ventaja de que las cantidades residuales que quedan en el producto del catalizador o producto secundario del catalizador son menos tóxicas. Este hecho es especialmente importante en los poliésteres biodegradables, dado que pueden acceder a través del compostaje directamente al medioambiente.

- 5 Los poliésteres A se preparan a continuación en una segunda etapa según los procedimientos descritos en los documentos WO-A 96/15173 y EP-A 488 617. El prepoliéster se hace reaccionar con agentes de alargamiento de cadena (ivb), por ejemplo con diisocianatos o con polimetacrilatos que contienen epóxido en una reacción de alargamiento de la cadena para dar un poliéster con un IV de 50 ml/g a 450 ml/g, preferentemente de 80 ml/g a 250 ml/g.
- 10 Por regla general se usan del 0,01 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 1,0 % en peso y en particular preferentemente del 0,1 % al 0,3 % en peso con respecto al peso total de los componentes i a iii, de un agente reticulador (iva) y/o agente de alargamiento de cadena (ivb) seleccionados del grupo que está constituido por: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido de ácido carboxílico, un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional. Como agente de alargamiento de cadena ivb se tienen en
- 15 cuenta isocianatos polifuncionales y en particular difuncionales, isocianuratos, oxazolinas, anhídrido de ácido carboxílico o epóxidos.

- Pueden interpretarse también como agentes reticuladores agentes de alargamiento de cadena así como alcoholes o derivados de ácido carboxílico con al menos tres grupos funcionales. Los compuestos especialmente preferentes tienen de tres a seis grupos funcionales. A modo de ejemplo se mencionan: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico; trimetilolpropano, trimetiloletano; pentaeritritol; poliétertrioles y glicerina, ácido trimesínico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico. Se prefieren polioles tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerina. Por medio de los componentes iv pueden formarse poliésteres biodegradables con una viscosidad estructural. El comportamiento reológico de la masa fundida se mejora; los poliésteres biodegradables pueden procesarse más fácilmente, por ejemplo pueden estirarse mejor mediante solidificación en
- 20 masa fundida para dar láminas. Los compuestos iv actúan de manera diluyente por cizallamiento, es decir la viscosidad se vuelve más baja con velocidades de cizallamiento más altas.
- 25

A continuación se describen en más detalle ciertos ejemplos de agentes de alargamiento de cadena.

- Por epóxidos se entiende en particular copolímeros que contienen grupos epóxido a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico. Las unidades que portan grupos epóxido son preferentemente (met)acrilatos de glicidilo. Han resultado ventajosos copolímeros con una proporción en metacrilato de glicidilo superior al 20 %, de manera especialmente preferente superior al 30 % y en particular preferentemente superior al 50 % en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (PEE) en estos polímeros asciende a preferentemente de 150 g/equivalente a 3000 g/equivalente y en particular preferentemente de 200 g/equivalente a 500 g/equivalente. El peso molecular promedio (promediado en peso) M_w de los polímeros asciende a preferentemente de 2000 a 25.000, en particular de 3000 a 8.000. El peso molecular promedio (promediado en número) M_n de los polímeros asciende a preferentemente de 400 a 6.000, en particular de 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) se encuentra en general entre 1,5 y 5. Los copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo mencionado anteriormente se comercializan por ejemplo por BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl[®] ADR. Como agente de alargamiento de cadena es especialmente adecuado Joncryl[®] ADR 4368.
- 30
- 35

- 40 Por regla general es conveniente añadir los compuestos (al menos trifuncionales) reticuladores en un momento más temprano de la polimerización.

Como agentes de alargamiento de cadena bifuncionales son adecuados los siguientes compuestos:

- 45 por un diisocianato aromático ivb se entiende sobre todo toluilen-2,4-diisocianato, toluilen-2,6-diisocianato, 2,2'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato o xililen-diisocianato. Entre estos se prefieren especialmente 2,2'-, 2,4'- así como 4,4'-difenilmetanodiisocianato. En general se usan los últimos diisocianatos como mezcla. En cantidades subordinadas, por ejemplo de hasta el 5 % en peso, con respecto al peso total pueden contener los diisocianatos también grupos uretiona, por ejemplo para tapar los grupos isocianato.

- 50 Por un diisocianato alifático se entiende en el contexto de la presente invención sobre todo alquilendiisocianatos lineales o ramificados o cicloalquilendiisocianatos con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). Los diisocianatos alifáticos especialmente preferentes son isoforondiisocianato y en particular 1,6-hexametilendiisocianato.

- 55 A los isocianuratos preferentes pertenecen los isocianuratos alifáticos que se derivan de alquilendiisocianatos o cicloalquilendiisocianatos con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo isoforondiisocianato o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). A este respecto, los alquilendiisocianatos pueden ser tanto lineales como ramificados. Se prefieren especialmente isocianuratos que se basan en n-hexametilendiisocianato, por ejemplo trimeros cíclicos, pentámeros u oligómeros superiores del 1,6-

hexametildiisocianato.

En general pueden obtenerse 2,2'-bisoxazolininas mediante el procedimiento de Angew. Chem. Int. Ed., vol. 11 (1972), pág. 287-288. Las bisoxazolininas especialmente preferentes son aquéllas en las que R¹ significa un enlace sencillo, un grupo alquileo (CH₂)_z, con z = 2, 3 o 4 tal como metileno, etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, propano-1,2-diilo, o un grupo fenileno. Como bisoxazolininas especialmente preferentes se mencionan 2,2'-bis(2-oxazolona), bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano o 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, en particular 1,4-bis(2-oxazolinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benceno o 1,3-bis(2-oxazolinil)benceno.

Los poliésteres A presentan por regla general un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de 5000 g/mol a 100000 g/mol, en particular en el intervalo de 10000 g/mol a 75000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 15000 g/mol a 38000 g/mol, un peso molecular promediado en peso (Mw) de 30000 g/mol a 300000 g/mol, preferentemente de 60000 g/mol a 200000 g/mol y una proporción de Mw/Mn de 1 a 6, preferentemente de 2 a 4. El índice de viscosidad se encuentra entre 50 g/ml y 450 g/ml, preferentemente de 80 g/ml a 250 g/ml (medido en o-diclorobenceno/fenol (proporción en peso de 50/50)). El punto de fusión se encuentra en el intervalo de 85 °C a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 95 °C a 140 °C.

El ácido dicarboxílico alifático i se usa en del 40 % al 70 % en moles, preferentemente del 52 % al 65 % en moles y en particular preferentemente del 52 % al 58 % en moles, con respecto al los componentes ácido i y ii. El ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico son accesibles a partir de materias primas renovables, en particular a partir de aceite de ricino.

El ácido tereftálico ii se usa en del 60 % al 30 % en moles, preferentemente del 48 % al 35 % en moles y en particular preferentemente del 48 % al 42 % en moles, con respecto a los componentes ácido i y ii.

El ácido tereftálico y el ácido dicarboxílico alifático pueden usarse o bien como ácido libre o en forma de derivados formadores de ésteres. Como derivados formadores de ésteres pueden mencionarse en particular los ésteres dialquílicos C₁ a C₆, tales como ésteres dimetílico, dietílico, di-n-propílico, di-isopropílico, di-n-butílico, di-isobutílico, di-t-butílico, di-n-pentílico, di-iso-pentílico o di-n-hexílico. Pueden usarse igualmente anhídridos de los ácidos dicarboxílicos.

A este respecto pueden usarse los ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres de manera individual o como mezcla.

El 1,4-butanodiol es accesible a partir de materias primas renovables. El documento WO-A 09/024294 da a conocer un procedimiento biotecnológico para la preparación de 1,4-butanodiol, partiendo de distintos hidratos de carbono con microorganismos de la clase de *Pasteurellaceae*.

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

Los poliésteres mencionados pueden presentar grupos terminales hidroxilo y/o carboxilo en cualquier proporción discrecional. Los poliésteres parcialmente aromáticos mencionados también pueden modificarse con grupos terminales. Así pueden modificarse con ácido por ejemplo grupos terminales OH mediante reacción con ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico o anhídrido piromelítico. Se prefieren poliésteres con índices de acidez inferiores a 1,5 mg de KOH/g.

En una forma de realización preferente se añade del 1 % al 80 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iv, de una carga orgánica seleccionada del grupo que está constituido por: almidón nativo o plastificado, fibras naturales, serrín y/o de una carga inorgánica seleccionada del grupo que está constituido por: creta, carbonato de calcio precipitado, grafito, yeso, hollín conductor, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wollastonita, mica, montmorillonita, talco, fibras de vidrio y fibras minerales.

Los almidones y amilosas pueden ser nativos, es decir pueden no estar termoplastificados o pueden estar termoplastificados con ablandadores tales como por ejemplo glicerina o sorbitol (documentos EP-A 539 541, EP-A 575 349, EP 652 910).

Por fibras naturales se entiende por ejemplo fibras de celulosa, fibras de cáñamo, disal, kenaf, yute, lino, abacá, fibra de coco o fibras de Cordenka.

Como cargas en forma de fibra preferentes se mencionan fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de titanato de potasio y fibras naturales, prefiriéndose especialmente fibras de vidrio como vidrio E. Éstas pueden usarse como fibras cortadas o en particular como vidrio cortado en las formas habituales en el comercio. Estas fibras presentan en general un diámetro de 3 µm a 30 µm, preferentemente de 6 µm a 20 µm y de manera

especialmente preferente de 8 μm a 15 μm . La longitud de fibras en el material compuesto asciende por regla general a de 20 μm a 1000 μm , preferentemente de 180 μm a 500 μm y de manera especialmente preferente de 200 μm a 400 μm .

5 Los poliésteres biodegradables A pueden contener otros ingredientes conocidos por el experto, sin embargo no esenciales de la invención. Por ejemplo los aditivos habituales en la técnica de plásticos tales como estabilizadores; agentes de nucleación; agentes lubricantes y de separación tales como estearatos (en particular estearato de calcio); ablandadores (plastificantes) tales como por ejemplo ésteres de ácido cítrico (en particular tributilcitrato de acetilo), ésteres de ácido glicérico tales como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol, tensioactivos tales como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras tales como por ejemplo cera de abejas o ésteres de cera de abejas; agente antiestático, absorbedor UV; estabilizador UV; agente antivaho o colorantes. Los aditivos se usan en 10 concentraciones del 0 % al 5 % en peso, en particular del 0,1 % al 2 % en peso, con respecto a los poliésteres de acuerdo con la invención. Los ablandadores pueden estar contenidos en del 0,1 % al 10 % en peso en los poliésteres de acuerdo con la invención.

15 La preparación de las mezclas de polímeros biodegradables a partir de los componentes individuales (poliéster A) y polímero B puede realizarse según procedimientos conocidos (documentos EP 792 309 y US 5.883.199). Por ejemplo pueden mezclarse todos los componentes de mezcla en una etapa de procedimiento en dispositivos de mezclado conocidos por el experto, por ejemplo amasadoras o prensas extrusoras a temperaturas elevadas, por ejemplo de 120 °C a 250 °C, y pueden llevarse a reacción.

Las mezclas de polímeros típicas contienen:

- 20
- del 30 % al 50 % en peso y preferentemente del 35 % al 45 % en peso de un poliéster A y
 - del 50 % al 70 % en peso y preferentemente del 55 % al 65 % en peso de poli(ácido láctico) y
 - del 0 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 1 % en peso de un mediador de la compatibilidad C.

25 Se encontró que las cintas de lámina con una proporción de poli(ácido láctico) superior al 75 % en peso están orientadas menos fuertemente, están limitadas a un grado de estiramiento inferior a 5 y presentan bajas resistencias a la tracción.

Por el contrario, las cintas de lámina con una proporción superior al 70 % en peso de poliéster A están por regla general fuertemente orientadas, sin embargo muestran un alargamiento de rotura bajo.

30 En las proporciones de mezcla preferentes y en particular preferentes mencionadas anteriormente se consigue un valor óptimo. En estos intervalos puede ajustarse la resistencia a la tracción mediante una conducción adecuada de temperatura y/o procedimiento en el procedimiento de estirado a una medida necesaria para la respectiva aplicación.

Como poliéster biodegradable B es adecuado poli(ácido láctico). Se usa preferentemente poli(ácido láctico) con el siguiente perfil de propiedades:

- 35
- un caudal de masa fundida (MVR a 190 °C y 2,16 kg según la norma ISO 1133 de 0,5 a 15, preferentemente de 1 a 9, de manera especialmente preferente de 2 a 6 ml/10 minutos)
 - un punto de fusión inferior a 180 °C;
 - un punto de transición vítrea (T_g) superior a 55 °C
 - un contenido en agua inferior a 1000 ppm
 - un contenido residual en monómeros (lactida) inferior al 0,3 %.
 - un peso molecular superior a 50.000 Dalton.

40 Los poli(ácidos lácticos) preferentes son por ejemplo de NatureWorks® el Ingeo® 2002 D, 4032 D, 8251 D, 3251 D y en particular 4042 D y 4043 D (poli(ácidos lácticos) de la empresa NatureWorks).

45 Los mediadores de la compatibilidad C preferentes son anhídridos de ácido carboxílico tales como anhídrido maleico y en particular los copolímeros que contienen grupos epóxido descritos anteriormente a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico. Las unidades que portan grupos epóxido son preferentemente (met)acrilatos de glicidilo. Los copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo mencionado anteriormente se comercializan por ejemplo de BASF Resins B.V. con la marca Joncryl® ADR. Como mediador de la compatibilidad es especialmente adecuado por ejemplo Joncryl® ADR 4368.

Los poliésteres y mezclas de polímeros mencionados anteriormente presentan una alta biodegradabilidad con simultáneamente buenas propiedades de película y fibra.

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

En general la biodegradabilidad conduce a que los poliésteres (mezclas de poliésteres) se descompongan en un intervalo de tiempo adecuado y detectable. La degradación puede realizarse de manera enzimática, hidrolítica,

oxidativa y/o mediante acción de radiación electromagnética, por ejemplo radiación UV y puede conseguirse en la mayoría de los casos en parte predominante mediante la acción de microorganismos tales como bacterias, levaduras, hongos y algas. La biodegradabilidad puede cuantificarse por ejemplo debido a que se mezclan poliésteres con compost y se almacenan durante un determinado tiempo. Por ejemplo puede hacerse fluir, de acuerdo con la norma DIN EN 13432, aire libre de CO₂ por el compost madurado durante el compostaje. El compost se somete a un programa de temperatura definido. Según esto se define la biodegradabilidad por la proporción de la liberación neta de CO₂ de la muestra (tras retirar la liberación de CO₂ mediante el compost sin muestra) con respecto a la liberación de CO₂ máxima de la muestra (calculada a partir del contenido en carbono de la muestra) como grado porcentual de la degradación biológica. Los poliésteres (mezclas de poliésteres) biodegradables muestran por regla general ya tras pocos días del compostaje claros fenómenos de degradación tales como crecimiento de hongos, formación de grietas y agujeros.

Otros procedimientos para la determinación de la biodegradabilidad se describen por ejemplo en las normas ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4.

Para la fabricación de las cintas de lámina han resultado adecuados los procedimientos mencionados en la bibliografía. Por ejemplo se hace referencia en este caso a la publicación de empresa de la empresa Oerlikon Barmag "Solutions for tape production" y al procedimiento de estirado por zonas de múltiples etapas descrito por U. Göschel en Acta Polymerica vol. 40, edición 1, 23-31.01.1989. Según esto se extruye en una primera etapa i) una lámina plana, fundiéndose la mezcla de polímeros descrita anteriormente, por ejemplo un granulado que contiene los componentes A, B y C, en una prensa extrusora, mezclándose eventualmente y procesándose por medio de una bomba de masa fundida a través de una boquilla de lámina plana para obtener una lámina con un espesor de capa de 10 µm a 250 µm. Tras el enfriamiento de la lámina plana en el baño de agua sobre un rodillo de refrigeración se corta en una etapa ii) la lámina para obtener cintas. En una etapa iii) se extienden o se estiran (a continuación designado en los dos casos como "estirado") las cintas a través de una disposición (las denominadas zonas) de hornos, poleas de cristal frías o calentadas. Por ejemplo pueden combinarse el estirado en frío y el estirado en caliente. El estirado en caliente precede por regla general un tratamiento con calor de las zonas. Para fabricar a ser posible cintas de lámina con bajo espesor de lámina, se conducen las cintas de lámina tras el corte y antes de la separación por un dispositivo de calentamiento para obtener un tratamiento con calor. Según esto se calientan las cintas de lámina preferentemente mediante aire caliente. Simultáneamente puede seguir un estirado en caliente mediante un dispositivo de estirado dispuesto posteriormente. El estirado de las cintas se realiza mediante la distinta velocidad de las poleas de cristal antes y tras el horno. Así se ajusta por ejemplo un grado de estirado (proporción de extensión) de 8, girando las poleas de cristal tras el horno con 8 veces la velocidad que las poleas de cristal conectadas previamente tras el corte de la lámina plana. Durante el procedimiento de estirado se realiza una orientación de las cadenas poliméricas. En dirección del estirado aumentan la resistencia y el módulo E fuertemente, de manera perpendicular a la dirección de estirado se reducen la resistencia y el módulo E.

El espesor de capa de las cintas asciende tras el estirado por regla general a 10 - 200 tex, preferentemente de 40 a 110 tex.

La anchura de cinta de las cintas asciende tras el estirado generalmente a de 0,2 mm a 4 mm, preferentemente de 0,5 mm a 2 mm.

Con ayuda de un fibrilador instalado opcionalmente pueden incorporarse cortes o ranuras adicionales en la cinta. Estas cintas fibriladas se usan en particular como hilo para coser o hilo para agavillar. El bobinado de las cintas se realiza generalmente por medio de cabezas de bobina giratorias. Por medio de máquinas de retorcer especiales pueden procesarse las cintas también para obtener hilos retorcidos.

Los campos de uso habituales de cintas de lámina son hilo para agavillar, sacos tejidos en forma circular, tejido plano, contenedores plegables, tejido para base de alfombras, revestimientos de pared, materiales geotextiles, materiales textiles agrarios o césped artificial.

Los materiales textiles pueden estar configurados también como redes o filtros. Por ejemplo se tienen en consideración los tejidos compuestos de las cintas de lámina de acuerdo con la invención como filtro para café, insertos en sifones de lavadoras o lavavajillas. Dado que los filtros o insertos son biodegradables, éstos pueden eliminarse junto con los residuos de cocina orgánicos y someterse a compostaje.

50 Ejemplos

Materias primas

En la fabricación de las cintas de lámina se usaron las siguientes mezclas de poliésteres:

Mezcla de poliésteres PM1 (comparación)

55 Como material de referencia sirvió una mezcla de polímeros PM1 que contenía el 20 % en peso de Ecoflex® F BX 7011 poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno) de la empresa BASF SE, el 79,8 % en peso de Ingeo® D 4042 [poli(ácido láctico) de la empresa NatureWorks] y el 0,2 % en peso de Joncryl® ADR 4368 CS (polimetacrilato

etoxilado de la empresa BASF Nederland B.V.).

Mezcla de poliésteres PM2

Una mezcla de polímeros PM2 que contiene el 40 % en peso de Ecoflex® F BX 7011, el 59,8 % en peso de Ingeo® D 4042 y el 0,2 % en peso de Joncryl® ADR 4368 CS.

5 Mezcla de poliésteres PM3 (comparación)

Una mezcla de polímeros PM3 que contiene el 55 % en peso de Ecoflex® F BX 7011, el 44,8 % en peso de Ingeo® D 4042 y el 0,2 % en peso de Joncryl® ADR 4368 CS.

Estructura de ensayo:

1. Instalación de estirado de cintas

10 Las cintas se fabricaron en una instalación de estirado de cintas Oerlikon Barmag diseñada para poliolefinas. Una instalación o dispositivos para la fabricación de cintas de lámina, que corresponde esencialmente a la instalación de estirado de cintas usada está descrita entre otros en los documentos de patentes DE102005049163A1 y DE10241371A1 así como en las publicaciones de empresa de la empresa Oerlikon Barmag "Solutions for tape production".

15 El equipo de la instalación de estirado de cintas era tal como sigue:

A. Unidad de extrusión de láminas

- prensa extrusora
- bomba de masa fundida
- filtro de masa fundida
- 20 - boquilla de ranura ancha con labios de boquilla perfilados
- rodillo de refrigeración con temperatura regulada (*chill roll*) para el enfriamiento de la lámina plana conformada por medio de la boquilla de ranura ancha

25 B. Dispositivo de corte de láminas para el corte de la banda de lámina en una multiplicidad de cintas de lámina B. El dispositivo de extensión que está constituido por un dispositivo de estirado (poleas de cristal) antes del horno, el propio horno de aire caliente y 4 dispositivos de estirado con temperatura regulada (poleas de cristal) detrás del horno. Todas las poleas de cristal se accionan de manera individual. Para la extensión de las cintas de lámina se templan éstas dentro del segmento de aire caliente en el horno y mediante las velocidades ajustadas de manera distinta de los dispositivos de estirado (poleas de cristal) antes y tras el horno se extienden en una determinada proporción de estirado.

30 C. Dispositivo de descarga

D. Dispositivo de bobinado con una multiplicidad de sitios de enrollamiento, enrollándose en cada sitio de enrollamiento una de las cintas para dar una bobina.

2. Fabricación de cintas

35 Tal como ya se ha mencionado, la proporción de estirado, el tiempo de permanencia de las cintas dentro del segmento de aire caliente del horno, así como la temperatura en el segmento de aire caliente y las poleas de cristal son parámetros esenciales para la influencia de las propiedades de resistencia de las cintas estiradas. Para el mantenimiento de las propiedades de resistencia determinadas de las cintas tales como resistencia a la rotura y alargamiento de rotura con un determinado título (espesor de cinta) se mantuvo constante en los ensayos la proporción de estirado. La influencia de las propiedades mecánicas se realizó esencialmente mediante una adaptación de los tiempos de permanencia y/o de la temperatura del horno y las poleas de cristal.

Ejemplo 1

Realizado con mezcla de polímeros PM2

Unidad	Temperatura	Rendimiento de velocidad
Prensa extrusora	180 °C - 210 °C	65 rpm
Bomba de masa fundida	210 °C	100 kg/h (16,5 l/min)
Tamiz	210 °C	
Boquilla	210 °C	
<i>Chill roll</i>	25 °C	12,5 m/min

(continuación)

Unidad	Temperatura	Rendimiento de velocidad
Horno	91 °C	
Polea de cristal 1 (antes del horno)		13,5 m/min
Polea de cristal 2 (tras el horno)		91 m/min
Polea de cristal 3 (calentada)	82 °C	90 m/min

5 El espesor de lámina antes del corte en cintas ascendía a 160 μm y la anchura de cinta antes del procedimiento de estirado ascendía a 22 mm. Tras el procedimiento de estirado ascendía la anchura de cinta a 1,0 mm y el espesor de cinta ascendía a 52 tex. La proporción de estirado ascendía a 1 : 6,7. La resistencia a la rotura de las cintas ascendía a 27 cN/tex y el alargamiento de rotura al 30 %.

Ejemplo 2

10 Se repitió el ensayo del ejemplo 1. Únicamente la temperatura del horno y de la polea de cristal 3 se elevó hasta 100 °C y la proporción de estirado aumentó hasta 1 : 7,5. Las cintas presentaban con igual anchura y espesor que en el ejemplo 1 una resistencia a la rotura de 28 cN/tex y un alargamiento de rotura del 33 %. Al mismo tiempo se redujo la contracción.

Ejemplo comparativo 3

15 Se repitió el ensayo del ejemplo 1 con PM3. El espesor de lámina antes del corte en cintas ascendía a 120 μm y la anchura de cinta antes del procedimiento de estirado ascendía a 22 mm. Tras el procedimiento de estirado ascendía la anchura de cinta a 2,5 mm y el espesor de cinta a 100 tex. La proporción de estirado ascendía a 1 : 5. La resistencia a la rotura de las cintas ascendía a 31 cN/tex y el alargamiento de rotura al 20 %.

Ejemplo comparativo 4

20 El ensayo del ejemplo comparativo 3 se repitió con PM1. El espesor de lámina, la anchura de cinta, el espesor de cinta y la proporción de estirado eran idénticos al ejemplo comparativo 3. La resistencia a la rotura de las cintas ascendía a 23 cN/tex y el alargamiento de rotura al 26 %.

25 Los resultados muestran que para la obtención de propiedades de resistencia suficientes es necesaria una proporción de PLA de preferentemente el 50 - 70 % en peso. Una proporción de PLA más baja de por ejemplo el 45 % (ejemplo comparativo 3) condujo a un alargamiento de rotura reducido, mientras que una proporción demasiado alta de PLA de por ejemplo el 80 % (ejemplo comparativo 4) condujo a una resistencia a la rotura reducida en las condiciones de conducción ajustadas en este caso. Además debe determinarse que el procedimiento con proporción de PLA aún más alta (80-100 % de PLA) no conducía a condiciones de extrusión estables. La banda de lámina antes del corte o durante el corte de las cintas conducía a destrucciones frecuentes de la banda de lámina, lo que puede deberse a las propiedades de lámina demasiado frágiles.

REIVINDICACIONES

1. Usos de mezclas de polímeros que contienen:

A) del 30 % al 50 % en peso de un poliéster alifático-aromático biodegradable que puede obtenerse mediante condensación de:

- 5 i) del 40 % al 70 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados del grupo que está constituido por: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico;
- 10 ii) del 60 % al 30 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico;
- iii) del 98 % al 102 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de un alquilendiol C₂-C₈ u oxialquilendiol C₂-C₆;
- 15 iv) del 0,00 % al 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iii, de un agente de alargamiento de cadena y/o un agente reticulador seleccionados del grupo que está constituido por: un isocianato di o polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido de ácido carboxílico y/o un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional;
- 20 v) del 0,00 % al 50 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iv, de una carga orgánica seleccionada del grupo que está constituido por: almidón nativo o plastificado, fibras naturales, serrín y/o de una carga inorgánica seleccionada del grupo que está constituido por: creta, carbonato de calcio precipitado, grafito, yeso, hollín conductor, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wollastonita, mica, montmorillonita, talco, fibras de vidrio y fibras minerales y
- vi) del 0,00 % al 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iv, al menos de un estabilizador, de un agente de nucleación, de un agente lubricante y de separación, de un tensioactivo, de una cera, de un agente antiestático, de un agente antivaho, de un colorante, de un pigmento, de un absorbedor UV, de un estabilizador UV u otro aditivo de plástico;

- 25 B) del 50 % al 70 % en peso de poli(ácido láctico)
y
C) del 0 % al 2 % en peso de un mediador de la compatibilidad,
para la fabricación de cintas de lámina

2. Uso según la reivindicación 1, en el que los componentes i) y ii) del poliéster A son tal como se define a continuación:

- 30 i) del 52 % al 65 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados del grupo que está constituido por: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico;
- ii) del 48 % al 35 % en moles, con respecto a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico.

3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, en el que en el componente i) del poliéster A se usan ácido sebácico o mezclas de ácido sebácico con los otros diácidos.

4. Uso según las reivindicaciones 1 a 3, en el que se usa una mezcla de polímeros previamente mezclada compuesta del 30 % al 50 % en peso de componente A, del 50 % al 70 % en peso de componente B y del 0,05 % al 1 % en peso con respecto a los componentes A y B de un mediador de la compatibilidad C.

5. Uso según la reivindicación 4, en el que como mediador de la compatibilidad C se usa del 0,05 % al 1 % en peso de un copolímero que contiene grupos epóxido a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico.

6. Uso según las reivindicaciones 1 a 5, en el que se ajusta un espesor de capa de las cintas tras estirado de 40 a 110 tex.

7. Uso según las reivindicaciones 1 a 6, en el que se ajusta una anchura de cinta de las cintas tras estirado de 0,5 a 2 mm.

8. Uso según las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de hilo para agavillar, sacos tejidos en forma circular, tejido plano, contenedores plegables, base de alfombra, materiales geotextiles, materiales textiles agrarios, filtros o insertos para sifones o césped artificial.