

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 508**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2011 E 11808210 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 2655514**

54 Título: **Composición de poliéster**

30 Prioridad:

22.12.2010 IT MI20102362

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

12.05.2015

73 Titular/es:

NOVAMONT S.P.A. (100.0%)

Via G. Fauser 8

28100 Novara, IT

72 Inventor/es:

BASTIOLI, CATIA;

CAPUZZI, LUIGI;

MILIZIA, TIZIANA y

VALLERO, ROBERTO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 535 508 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

Composición de poliéster.

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica que comprende, por lo menos, dos poliésteres que presentan propiedades mecánicas mejoradas, en particular, un buen equilibrio entre la resistencia última a la tracción, el módulo de elasticidad y el alargamiento a la rotura. Esta composición es particularmente adecuada para la producción de artículos manufacturados, tales como películas, objetos moldeados, objetos termoformados o artículos expandidos.

10 A lo largo de los años, los materiales poliméricos se han extendido cada vez más debido a su versatilidad, su facilidad de procesamiento y su bajo coste. Sin embargo, su uso creciente en sectores de aplicación cada vez más avanzados tecnológicamente exige el continuo desarrollo de nuevos materiales con unas propiedades mecánicas y un rendimiento durante el uso cada vez mejores, dos características a menudo aparentemente irreconciliables; por ejemplo, un elevado módulo de elasticidad junto con unos excelentes alargamiento a la rotura y resistencia última a la tracción, o unas buenas características de manejabilidad asociadas con una temperatura de funcionamiento continuo elevada.

15 El uso generalizado de materiales poliméricos convencionales también ha dado lugar a la aparición de problemas ambientales cada vez mayores asociados con el consumo de los recursos (materias primas) procedentes de carbono no renovable.

20 Por consiguiente, existe el problema de identificar nuevos materiales poliméricos capaces de garantizar un alto rendimiento durante su utilización, un buen equilibrio entre las propiedades mecánicas y, en particular, entre la resistencia última a la tracción, el módulo de elasticidad y el alargamiento a la rotura, unas buenas propiedades de manejabilidad asociadas con temperaturas de funcionamiento continuo elevadas y la capacidad de reducir los problemas ambientales asociados con el consumo de recursos (materia prima) procedentes de carbono no renovable.

25 Partiendo del problema técnico expuesto anteriormente, se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible obtener una nueva composición polimérica con propiedades mecánicas mejoradas capaz de reducir significativamente el impacto ambiental en términos de consumo de recursos de carbono no renovables seleccionando adecuadamente la naturaleza y los porcentajes de composición de los polímeros.

30 En particular, la composición polimérica según la presente invención se caracteriza por el hecho de que comprende entre el 1% y el 99%, preferentemente entre el 2% y el 95%, y más preferentemente entre el 5% y el 50% en peso, por lo menos, de un primer poliéster aromático (PA) que comprende, sustancialmente, unidades repetitivas derivadas, por lo menos, de un ácido aromático heterocíclico con múltiples grupos funcionales procedente de una fuente renovable, y entre el 99% y el 1%, preferentemente entre el 98% y el 5% y más preferentemente entre el 95% y el 50% en peso de, por lo menos, un segundo poliéster alifático-aromático (PEAA).

35 En el contexto de la presente invención, los productos que se obtienen de fuentes que, por sus características intrínsecas, se regeneran o no pueden agotarse en la escala de tiempo de una vida humana y, por extensión, cuyo uso no afectará a los recursos naturales para las generaciones futuras, deben considerarse de origen renovable. La utilización de productos de origen renovable también ayuda a reducir el CO₂ atmosférico y la utilización de recursos no renovables. Un ejemplo típico de fuente renovable comprende los cultivos vegetales.

40 El poliéster PA comprende, sustancialmente, unidades repetitivas que comprenden, por lo menos, un ácido heterocíclico aromático de origen renovable con múltiples grupos funcionales. El poliéster PA puede ser de tipo diácido-diol o de tipo hidroxiaácido, o mezclas de los dos.

45 Entre los ejemplos de ácidos heterocíclicos aromáticos de origen renovable con múltiples grupos funcionales se encuentran los ácidos que comprenden un anillo de furano, como el ácido 2,5-furanodicarboxílico y el ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico.

50 En cuanto a los poliésteres PA de tipo diácido-diol, además de los ácidos aromáticos de origen renovable con múltiples grupos funcionales, las unidades repetitivas comprenden dioles.

55 Entre los ejemplos de dioles se incluyen el 1,2-etanodiol, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,7-heptanodiol, el 1,8-octanodiol, el 1,9-nonanodiol, el 1,10-decanodiol, el 1,11-undecanodiol, el 1,12-dodecanodiol, el 1,13-tridecanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol, el propilenglicol, el neopentilglicol, el 2-metil-1,3-propanodiol, el dianhidrosorbitol, el dianhidromanitol, el dianhidroditol, el ciclohexanodiol, el ciclohexanometanodiol y sus mezclas. Entre estos dioles, son particularmente preferentes el 1,2-etanodiol, el 1,3-propanodiol y el 1,4-butanodiol, y sus mezclas. En una forma de realización preferente, los dioles del poliéster PA comprenden, por lo menos, el 40% en moles, y preferentemente, por lo menos, el 50% en moles, de 1,4-butanodiol con respecto a los moles totales de dioles.

El 1,2-etanodiol, el 1,3-propanodiol y el 1,4-butanodiol pueden producirse, ventajosamente, a partir de fuentes renovables mediante procesos químicos y/o bioquímicos conocidos.

5 En el contexto de la presente invención, el término "que comprende sustancialmente" se refiere al hecho de que el poliéster PA puede comprender opcionalmente, además de sus monómeros básicos, otros componentes en cantidades que no alteren la función y/o la estructura básica del poliéster. Estos componentes, por ejemplo hidroxiacidos alifáticos, moléculas largas con dos grupos funcionales o moléculas con múltiples grupos funcionales, se pueden añadir durante el proceso de obtención del poliéster PA o durante cualquier etapa posterior del procesamiento.

Además de los monómeros básicos, de hecho, el poliéster PA puede incluir, por lo menos, un hidroxiacido alifático en un porcentaje no superior al 30%, preferentemente de no más del 20% en moles con respecto a los moles de ácidos aromáticos de origen renovable con múltiples grupos funcionales. Un ejemplo de hidroxiacido adecuado es el ácido láctico. Los hidroxiacidos se pueden insertar en la cadena como tales o se pueden hacer reaccionar primero con un monómero de la base del poliéster PA.

Ventajosamente, uno o más ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales, preferentemente de tipo ácido ftálico y más preferentemente el ácido tereftálico, también se pueden añadir en una cantidad de hasta el 49%, y preferentemente de hasta el 30% en moles con respecto a los moles de ácidos aromáticos de origen renovable con múltiples grupos funcionales.

También se pueden añadir en cantidades no superiores al 10% moléculas largas con dos grupos funcionales y con grupos funcionales que no se encuentran en posición terminal. Son ejemplos de ello los ácidos dímeros, el ácido ricinoleico y los ácidos que incorporan grupos epoxi.

También se pueden añadir ventajosamente una o más moléculas con múltiples grupos funcionales al poliéster PA en una cantidad comprendida entre el 0,01% y el 10% en moles con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (incluyendo cualquier hidroxiacido) a fin de obtener productos ramificados. Son ejemplos de estas moléculas el glicerol, el pentaeritrol, el trimetilolpropano, el ácido cítrico, el dipentaeritrol, el monoanhidrosorbitol, el monohidromanitol y los triglicéridos ácidos.

También pueden estar presentes aminas, aminoácidos y aminoalcoholes en un porcentaje de hasta el 30% en moles con respecto a todos los demás componentes.

El peso molecular M_n del poliéster PA está comprendido, preferentemente, entre 10.000 y 20.000, y más preferentemente entre 40.000 y 150.000. El índice de polidispersidad M_w/M_n está comprendido entre 1,2 y 10, y más preferentemente entre 1,5 y 5.

El peso molecular M_n se puede medir por cromatografía de permeación en gel (CPG). La determinación se puede llevar a cabo utilizando un sistema cromatográfico mantenido a 40°C, un conjunto de tres columnas en serie (diámetro de partícula de 5 μm y porosidades de 500 Å, 1.000 Å y 10.000 Å, respectivamente), un detector de índice de refracción, cloroformo como eluyente (caudal de 1 ml/min) y poliestireno como patrón de referencia.

Si se utiliza para aplicaciones típicas de materiales plásticos (por ejemplo, para la formación de películas de burbujas, moldeo por inyección, formación de espuma, etc.), el índice de fluidez (MFR) del poliéster PA está comprendido preferentemente entre 500 g/10 min y 1 g/10 min, más preferentemente entre 100 g/10 min y 1 g/10 min (medición realizada a 190°C/2,16 kg según la norma ASTM D1238-89 "Standard Test Method for Melt Flow Raes of Thermoplastics by Extrusion Plastometer").

Ventajosamente, el poliéster PA tiene una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelohde para soluciones con una concentración de 0,2 g/dl en CHCl_3 a 25°C) de más de 0,3 dl/g, preferentemente entre 0,3 dl/g y 1,5 dl/g.

El poliéster PA se obtiene según cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica.

En particular, los poliésteres se pueden obtener ventajosamente mediante una reacción de policondensación.

Ventajosamente, el proceso de polimerización del poliéster se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador adecuado. Pueden mencionarse los compuestos organometálicos de estaño, por ejemplo derivados del ácido estannico, los compuestos de titanio, por ejemplo el titanato de orto-butilo, los compuestos de aluminio, por ejemplo el triisopropil Al, y los compuestos de antimonio y zinc, por ejemplo, como catalizadores adecuados.

En cuanto al poliéster alifático-aromático PEAA, tiene preferentemente una parte aromática que principalmente comprende, por lo menos, un ácido aromático con múltiples grupos funcionales y una parte alifática que principalmente comprende, por lo menos, un diácido alifático y, por lo menos, un diol alifático.

En el poliéster PEAA, el término “ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales” se refiere a compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, y a compuestos aromáticos dicarboxílicos de origen renovable y sus ésteres. Son particularmente preferentes el ácido 2,5-furanodicarboxílico y sus ésteres, y el ácido tereftálico y sus ésteres, así como mezclas de los mismos.

Preferentemente, el poliéster PEAA es biodegradable y puede seleccionarse ventajosamente entre:

A copoliésteres que comprenden unidades repetitivas derivadas de ácidos aromáticos de tipo ácido ftálico, diácidos alifáticos y dioles alifáticos (PEAA-A), que comprenden, preferentemente, entre el 10% y el 90%, más preferentemente entre el 30% y el 70%, y aún más preferentemente entre el 40% y el 65% en moles, de ácidos aromáticos con respecto al contenido total de ácidos dicarboxílicos en moles;

B copoliésteres que comprenden unidades repetitivas derivadas de ácidos aromáticos heterocíclicos de origen renovable, diácidos alifáticos y dioles alifáticos (PEAA-B), que comprenden, preferentemente, entre el 5% y el 90%, más preferentemente entre el 10% y el 85%, más preferentemente entre el 20% y el 80% en moles, y aún más preferentemente entre el 40% y el 75% en moles de ácidos aromáticos con respecto al contenido total de ácidos dicarboxílicos en moles.

Con respecto a los diácidos alifáticos que comprenden la parte alifática del poliéster PEAA, se seleccionan ventajosamente entre los ácidos dicarboxílicos de tipo C₂-C₂₂. De entre estos, los ácidos adípicos y los ácidos de origen renovable, como el ácido succínico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, el ácido dodecanodioico y el ácido brásílico, resultan preferentes. También son particularmente preferentes las mezclas de dichos ácidos.

Entre los ejemplos de dioles presentes en el poliéster PEAA se encuentran el 1,2-etanodiol, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,7-heptanodiol, el 1,8-octanodiol, el 1,9-nonanodiol, el 1,10-decanodiol, el 1,11-undecanodiol, el 1,12-dodecanodiol, el 1,13-tridecanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol, el propilenglicol, el neopentilglicol, el 2-metil-1,3-propanodiol, el dianhidrosorbitol, el dianhidromanitol, el dianhidroditol, el ciclohexanodiol, el ciclohexanometanodiol y sus mezclas. Entre estos dioles, son particularmente preferentes el 1,2-etanodiol, el 1,4-butanodiol y sus mezclas. El 1,2-etanodiol y el 1,4-butanodiol pueden producirse, ventajosamente, a partir de fuentes renovables mediante procesos químicos y/o bioquímicos conocidos.

Además de los monómeros básicos, el poliéster PEAA puede contener, por lo menos, un hidroxíácido en una cantidad comprendida entre el 0% y el 49%, preferentemente entre el 0% y el 30% en moles con respecto a los moles de ácido dicarboxílico alifático. Entre los ejemplos de hidroxíácidos adecuados se encuentran el ácido glicólico, el ácido hidroxibutírico, el ácido hidroxicaproico, el ácido hidroxivalérico, el ácido 7-hidroxiheptanoico, el ácido 8-hidroxicaproico, el ácido 9-hidroxinonanoico, el ácido láctico o las lactidas. Los hidroxíácidos pueden insertarse en la cadena como tales o también se pueden hacer reaccionar previamente con diácidos o dioles.

También se pueden añadir en cantidades no superiores al 10% moléculas largas con dos grupos funcionales y con grupos funcionales que no se encuentran en posición terminal. Son ejemplos de ello los ácidos dímeros, el ácido ricinoleico y los ácidos que presentan grupos epoxi.

También pueden estar presentes aminas, aminoácidos y aminoalcoholes en un porcentaje de hasta el 30% en moles con respecto a todos los demás componentes.

En el proceso de preparación del poliéster PEAA, se pueden añadir ventajosamente una o más moléculas con múltiples grupos funcionales en una cantidad comprendida entre el 0,01% y el 10%, más preferentemente entre el 0,1% y el 3%, y aún más preferentemente entre el 0,1% y el 0,5% en moles con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (y cualquier hidroxíácido) a fin de obtener productos ramificados. Entre los ejemplos de dichas moléculas se incluyen el glicerol, el pentaeritritol, el trimetilolpropano, el ácido cítrico, el dipentaeritritol, el monoanhidrosorbitol, el monohidromanitol y los triglicéridos de ácidos.

El peso molecular M_n del poliéster PEAA está comprendido preferentemente entre 10.000 y 200.000, y más preferentemente entre 40.000 y 150.000. El índice de polidispersidad M_w/M_n varía entre 1,2 y 10, y más preferentemente entre 1,5 y 5.

Si se utiliza para aplicaciones típicas de materiales plásticos (por ejemplo, para la formación de películas de burbujas, moldeo por inyección, formación de espuma, etc.), el índice de fluidez (MFR) del poliéster PEAA está comprendido preferentemente entre 500 g/10 min y 1 g/10 min, más preferentemente entre 100 g/10 min y 1 g/10 min (medición realizada a 190°C/2,16 kg según la norma ASTM D1238-89 “Standard Test Method for Melt Flow Raes of Thermoplastics by Extrusion Plastometer”).

Ventajosamente, el poliéster PEAA tiene una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelohde para soluciones con una concentración de 0,2 g/dl en CHCl_3 a 25°C) de entre 0,3 dl/g y 1,5 dl/g. El proceso de obtención de la composición polimérica según la presente invención se puede llevar a cabo según cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, se puede llevar a cabo mediante extrusión, preferentemente mediante extrusión reactiva.

La composición polimérica según la presente invención también puede utilizarse en una mezcla con otros polímeros sintéticos o naturales, que pueden ser biodegradables o no. Dichas mezclas también se pueden obtener ventajosamente por procesos de extrusión reactiva.

Si se aplican procesos de extrusión reactiva, pueden utilizarse ventajosamente uno o más iniciadores de radicales libres, tales como radiación UV y peróxidos orgánicos. De estos, son particularmente preferentes los peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicetales y peroxicarbonatos. Resultan preferentes los peróxidos de diacilo y los peróxidos de dialquilo. Entre los ejemplos de estos peróxidos se encuentran el peróxido de benzoílo, el peróxido de lauroílo, el peróxido de isononanoílo, el peróxido de dicumilo, el di-(t-butilperoxi-isopropil)benzeno, el alfa,alfa'-di-(t-butilperoxi)diisopropilbenzeno, el peróxido de t-butilo, el 2,5-dimetil-2-5-di(t-butil)peroxihexano y sus mezclas. Dichos peróxidos orgánicos se añaden ventajosamente en una cantidad no mayor del 1% en peso, preferentemente menor del 0,5%, y más preferentemente menor del 0,25% con respecto a la cantidad de poliéster (más los demás polímeros en el caso de mezclas). El experto en la materia estará fácilmente en disposición de decidir sobre la cantidad efectiva de peróxido necesaria teniendo en cuenta las características deseadas para la composición.

En el contexto de la presente invención, el término "polímeros biodegradables" se refiere a polímeros biodegradables según la norma EN 13432.

En particular, la composición polimérica según la presente invención se puede utilizar en una mezcla con poliésteres alifáticos biodegradables de origen sintético, de tipo diácido-diol, de tipo hidroxiaácido o de tipo poliéster-éter.

Los poliésteres alifáticos biodegradables de diol-diácido comprenden diácidos alifáticos y dioles alifáticos.

Los diácidos alifáticos de los poliésteres biodegradables pueden seleccionarse ventajosamente dentro del grupo que comprende ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico y ácido brasílico, sus ésteres y sus mezclas. Entre estos, resultan preferentes el ácido adípico y los ácidos dicarboxílicos procedentes de fuentes renovables, y entre estos son particularmente preferentes los ácidos dicarboxílicos procedentes de fuentes renovables, tales como ácido succínico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico y ácido brasílico, y sus mezclas.

Entre los ejemplos de dioles alifáticos presentes en los poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol se incluyen los siguientes: 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, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol y sus mezclas. Son particularmente preferentes el butanodiol, el propanodiol y el etilenglicol, y sus mezclas.

Preferentemente, las mezclas de la composición polimérica según la presente invención con los poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol descritos anteriormente se caracterizan por un contenido de dichos poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol que varía entre el 1% y el 95% en peso, más preferentemente entre el 2% y el 50% en peso con respecto a la suma de los pesos de las composiciones poliméricas según la presente invención y los segundos, respectivamente.

Entre los poliésteres biodegradables de hidroxiaácidos, resultan preferentes los siguientes: ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y ácido poli-D,L-láctico, poli-ε-caprolactona, polihidroxitiratos, tales como polihidroxitirato-valerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitirato-hexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato, polialquilenosuccinatos, poli-3-hidroxitirato-4-hidroxitirato.

Preferentemente, las mezclas de la composición polimérica según la presente invención con los poliésteres biodegradables de tipo hidroxiaácido descritos anteriormente se caracterizan por un contenido de dichos poliésteres biodegradables de tipo hidroxiaácido que varía entre el 1% y el 95% en peso, más preferentemente entre el 2% y el 50% en peso con respecto a la suma de los pesos de las composiciones poliméricas según la presente invención y los segundos, respectivamente.

La composición polimérica según la presente invención también puede utilizarse mezclada con poliolefinas, poliésteres no biodegradables, uretanos de poliéster y uretanos de poliéter, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliureas, poliéteres, policarbonatos, óxido de polietileno y mezclas de los mismos.

Entre las poliolefinas, las preferentes son polietileno, polipropileno, sus copolímeros, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, acetato de polietilvinilo y alcohol polietenovinílico. Entre los poliésteres biodegradables, resultan preferentes los siguientes: PET, PBT, PTT, en particular con un contenido renovable > 30%, y sus mezclas.

5 Entre los ejemplos de poliamida se incluyen: poliamidas 6 y 6.6, poliamidas 9 y 9.9, poliamidas 10 y 10.10, poliamidas 11 y 11.11, poliamidas 12 y 12.12 y sus combinaciones de tipo 6/9, 6/10, 6/11 y 6/12.

10 Los poliéteres pueden ser polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, sus copolímeros y sus mezclas con un peso molecular comprendido entre 70.000 y 500.000.

Los policarbonatos pueden ser carbonatos de polietileno, carbonatos de polipropileno, carbonatos de polibutileno, sus mezclas y copolímeros.

15 Preferentemente, las mezclas de la composición polimérica según la presente invención con los polímeros descritos anteriormente (poliolefinas, poliésteres no biodegradables, uretanos de poliéster y de poliéter, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliureas, poliéteres, policarbonatos y mezclas de los mismos) se caracterizan por un contenido de dichos polímeros comprendido entre el 0,5% y el 99% en peso, preferentemente entre el 1% y el 50% en peso con respecto a la suma de los pesos de la composición polimérica según la presente invención y los segundos.

20 En cuanto a las mezclas con polímeros naturales, la composición polimérica según la presente invención puede utilizarse con polímeros de origen natural, tales como almidón, celulosa, quitina y quitosano, alginatos, proteínas como gluteína, zeína, caseína, colágeno, gelatina, cauchos naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados. Los almidones y celulosas pueden ser modificados y, entre estos, pueden mencionarse, por ejemplo, ésteres de almidón o celulosa con un grado de sustitución comprendido entre 0,2 y 2,5, almidones hidroxipropilados y almidones modificados con cadenas de ácidos grasos. Las mezclas con almidón son particularmente preferentes. El almidón también puede utilizarse en forma desestructurada y 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, el almidón se encuentra preferentemente en una forma menor de un micrón y, más preferentemente, con un diámetro medio menor de 0,5 µm.

35 Preferentemente, las mezclas de la composición polimérica según la presente invención con los polímeros de origen natural descritos anteriormente se caracterizan por un contenido de dichos polímeros de origen natural comprendido entre el 1% y el 90% en peso, más preferentemente entre el 2% y el 50% en peso con respecto a la suma de los pesos de la composición polimérica según la presente invención y los segundos, respectivamente.

40 La composición polimérica según la presente invención también puede utilizarse en una mezcla con poliésteres de origen sintético y los polímeros de origen natural mencionados anteriormente.

45 La composición polimérica según la presente invención tiene unas propiedades y unos valores de viscosidad que la hacen adecuada para su uso en muchas aplicaciones prácticas, tales como películas, fabricación por moldeado por inyección, recubrimientos por extrusión, fibras, espumas, artículos termoformados, etc., ajustando adecuadamente el peso molecular correspondiente .

En particular, dicha composición es adecuada para la producción de:

- películas monoorientadas y biorientadas, y películas laminadas con otros materiales poliméricos;
- 50 - películas para su utilización en el sector agrícola, tales como películas para acolchado del suelo ("mulching");
- películas adherentes ("cling films") (películas estirables) para alimentos, balas agrícolas y para envolver desechos;
- 55 - bolsas y bolsas de basura para la recogida orgánica, tales como la recolección de desperdicios de comida y recortes de césped;
- envases de alimentos termoconformados de una capa o multicapa, tales como recipientes para leche, yogur, carne, bebidas, etc.;
- 60 - extrusiones obtenidas por la técnica de recubrimiento por extrusión;
- laminados multicapa con capas de papel, material plástico, aluminio o películas metalizadas;
- 65 - bolas expandidas o expansibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;

- productos expandidos y semiexpandidos, incluidos bloques expandidos formados a partir de partículas preexpandidas;
 - 5 - láminas expandidas, láminas expandidas termoconformadas, recipientes obtenidos a partir de las mismas para el envasado de alimentos;
 - recipientes en general para frutas y verduras;
 - 10 - compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejo, almidón natural, harinas, otras sustancias de carga de origen natural, ya sean vegetales o inorgánicas, como carga;
 - 15 - fibras, microfibras, fibras compuestas con un núcleo constituido por polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, etc., y una cubierta externa del material según la presente invención, fibras compuestas a partir de mezclas, fibras con diferentes secciones transversales, desde redondas a multilobuladas, fibras en copos, tejidos no tejidos y tejidos o de filamento continuo ("spun-bonded") o termoadheridos ("thermobonded") para su utilización en los sectores sanitario, de la higiene, agrícola y de la confección;
 - artículos moldeados, por ejemplo moldeados por soplado, rotomoldeados y moldeados por inyección.
- 20 También se pueden utilizar en aplicaciones como sustituto del PVC plastificado.

A continuación, la presente invención se ilustra mediante una serie de formas de realización que pretenden ser puramente ilustrativas y que no limitan el alcance de protección de la presente solicitud de patente.

25 **Ejemplo 1**

Se mezclaron 12 partes en peso de dicarboxilato de polibutilenofurano (MFR a 190°C, 2,16 kg = 32 g/10 min) con 88 partes de poli(dicarboxilato de butilenofurano-co-sebacato de butileno) que contenía un 70% de unidades aromáticas, con un MFR (190°C, 2,16 kg) = 35 g/10 min en un mezclador Rheomix. Las condiciones de mezclado fueron las siguientes:

T de mezclado = 190°C;
 velocidad de mezclado = 16 rpm;
 tiempo de mezclado = 15 minutos.

35 A continuación, la mezcla obtenida de este modo se moldeó por compresión a 195°C. El moldeo se llevó a cabo utilizando una matriz y una matriz recubierta de teflón. El tiempo de moldeo fue de 2 minutos. A continuación el molde se enfrió con agua corriente.

40 A continuación, a partir del material moldeado se obtuvieron muestras de ensayo de esferas fusionadas ("dumbbell") de tipo V según la norma ASTM D 638 por punzonado. Dichas esferas fusionadas se acondicionaron a T = 23°C y HR = 55%, y sus propiedades mecánicas se determinaron según la norma mencionada anteriormente tras 6 días de acondicionamiento.

| | |
|---|------|
| Espesor de la muestra de ensayo (μm) | 480 |
| σ_y (MPa) | 12,8 |
| σ_b (MPa) | 48,8 |
| Eb (%) | 480 |
| E (MPa) | 315 |

45 **Ejemplo 2**

Se mezclaron 12 partes en peso de dicarboxilato de polibutilenofurano (MFR a 190°C, 2,16 kg de 32,1) con 88 partes de poli(tereftalato de butileno-co-sebacato de butileno) que contenía un 56% de unidades aromáticas, con un MFR (190°C, 2,16 kg) = 12,5 g/10 min en un mezclador Rheomix. Las condiciones de mezclado fueron las siguientes:

55 T de mezclado = 190°C;
 velocidad de mezclado = 16 rpm;
 tiempo de mezclado = 15 minutos.

A continuación, la mezcla obtenida de este modo se moldeó por compresión a 195°C según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

A partir del artículo moldeado obtenido de este modo se obtuvieron muestras de ensayo de tipo esferas fusionadas ("dumbbell") de tipo V. A continuación, dichas esferas fusionadas se acondicionaron a T = 25°C y HR = 50%, y sus propiedades mecánicas se determinaron según la norma ASTM D 638 después de 6 días de acondicionamiento.

| | |
|--------------------------------------|------|
| Espesor de la muestra de ensayo (µm) | 300 |
| σ _y (MPa) | 9,6 |
| σ _b (MPa) | 26,8 |
| E _b (%) | 750 |
| E (MPa) | 135 |

5

Ejemplo 3

Se mezclaron 40 partes en peso de dicarboxilato de polibutilenofurano (MFR a 190°C, 2,16 kg de 7,5) con 60 partes de poli(tereftalato de butileno-co-sebacato de butileno) que contenía un 56% de unidades aromáticas, con un MFR (190°C, 2,16 kg) = 5,8 g/10 min en un mezclador Rheomix. Las condiciones de mezclado fueron las siguientes:

10

T de mezclado = 190°C;
 velocidad de mezclado = 16 rpm;
 tiempo de mezclado = 15 minutos.

15

A continuación, la mezcla obtenida de este modo se moldeó por compresión a 195°C según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

20

A partir del artículo moldeado obtenido de este modo se obtuvieron muestras de ensayo de tipo esferas fusionadas ("dumbbell") de tipo V. A continuación, dichas esferas fusionadas se acondicionaron a T = 25°C y HR = 50%, y sus propiedades mecánicas se determinaron según la norma ASTM D 638.

| | |
|--------------------------------------|------|
| Espesor de la muestra de ensayo (µm) | 295 |
| σ _y (MPa) | 12,3 |
| σ _b (MPa) | 18 |
| E _b (%) | 280 |
| E (MPa) | 280 |

Ejemplo 4

25

Se mezclaron 34 partes en peso de dicarboxilato de polibutilenofurano (MFR a 190°C, 2,16 kg de 7,5) con 66 partes de poli(furanodicarboxilato de butileno-co-sebacato de butileno) que contenía un 70% de unidades aromáticas, con un MFR (190°C, 2,16 kg) = 36,2 g/10 min en un mezclador Rheomix. Las condiciones de mezclado fueron las siguientes:

30

T de mezclado = 190°C;
 velocidad de mezclado = 16 rpm;
 tiempo de mezclado = 15 minutos.

35

A continuación, la mezcla obtenida de este modo se moldeó por compresión a 195°C según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

40

A partir del artículo moldeado obtenido de este modo se obtuvieron muestras de ensayo de tipo esferas fusionadas ("dumbbell") de tipo V. A continuación, dichas esferas fusionadas se acondicionaron a T = 25°C y HR = 50%, y sus propiedades mecánicas se determinaron según la norma ASTM D 638.

| | |
|--------------------------------------|------|
| Espesor de la muestra de ensayo (µm) | 280 |
| σ _y (MPa) | 16,5 |
| σ _b (MPa) | 29,6 |
| E _b (%) | 310 |
| E (MPa) | 370 |

Ejemplo 5

45

Se mezclaron 70 partes en peso de dicarboxilato de polibutilenofurano (MFR a 190°C, 2,16 kg de 7,5) con 30 partes de poli(tereftalato de butileno-co-sebacato de butileno) que contenía un 56% de unidades aromáticas, con un MFR (190°C, 2,16 kg) = 5,8 g/10 min en un mezclador Rheomix. Las condiciones de mezclado fueron las siguientes:

50

T de mezclado = 190°C;
 velocidad de mezclado = 16 rpm;

tiempo de mezclado = 15 minutos.

A continuación, la mezcla obtenida de este modo se moldeó por compresión a 195°C según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

5 A partir del artículo moldeado obtenido de este modo se obtuvieron muestras de ensayo de tipo esferas fusionadas ("dumbbell") de tipo V. A continuación, dichas esferas fusionadas se acondicionaron a T = 25°C y HR = 50%, y sus propiedades mecánicas se determinaron según la norma ASTM D 638.

| | |
|---|------|
| Espesor de la muestra de ensayo (μm) | 165 |
| σ_y (MPa) | 36 |
| σ_b (MPa) | 36,2 |
| Eb (%) | 225 |
| E (MPa) | 1370 |

10 **Ejemplo comparativo 1**

15 Se mezclaron 12 partes en peso de ácido poli-L-láctico (M_n 130.000, MFR a 190°C, 2,16 kg = 3,5 g/10 min, residuo de lactida menor del 0,2% y contenido de isómero D de aproximadamente el 6%) con 88 partes de poli(tereftalato de butileno-co-sebacato de butileno) que contenía un 56% de unidades aromáticas con un MFR (190°C, 2,16 kg) = 12,5 g/10 min en un mezclador Rheomix. Las condiciones de mezclado fueron las siguientes:

20 T de mezclado = 190°C;
 velocidad de mezclado = 16 rpm;
 tiempo de mezclado = 15 minutos.

A continuación, la mezcla obtenida de este modo se moldeó por compresión a 195°C según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

25 A partir del artículo moldeado obtenido de este modo se obtuvieron muestras de ensayo de tipo esferas fusionadas ("dumbbell") de tipo V por punzonado. A continuación, dichas esferas fusionadas se acondicionaron a T = 25°C y HR = 50%, y sus propiedades mecánicas se determinaron según la norma ASTM D 638 después de 6 días de acondicionamiento.

| | |
|---|-----|
| Espesor de la muestra de ensayo (μm) | 400 |
| σ_y (MPa) | 9,2 |
| σ_b (MPa) | 19 |
| Eb (%) | 720 |
| E (MPa) | 125 |

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición polimérica, caracterizada por que comprende desde 1 a 99% en peso de por lo menos un poliéster aromático (PA) que comprende sustancialmente unidades repetitivas derivadas de por lo menos un ácido aromático polifuncional heterocíclico de origen renovable y desde 99 a 1% en peso de por lo menos un segundo poliéster alifático-aromático (PEAA).
- 10 2. Composición polimérica según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho poliéster aromático que comprende sustancialmente unidades repetitivas derivadas de por lo menos un ácido aromático polifuncional heterocíclico de origen renovable es de tipo diácido-diol.
3. Composición polimérica según la reivindicación 2, caracterizada por que dicho ácido aromático polifuncional heterocíclico de origen renovable es el ácido 2,5-furanodicarboxílico.
- 15 4. Composición polimérica según la reivindicación 2, caracterizada por que dicho diol es seleccionado de entre 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 y mezclas de los mismos.
- 20 5. Composición polimérica según la reivindicación 4, caracterizada por que dicho diol es 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y mezclas de los mismos.
- 25 6. Composición polimérica según la reivindicación 5, caracterizada por que dicho diol está constituido por al menos 40% en moles con respecto al contenido de diol molar total de 1,4-butanodiol.
- 30 7. Composición polimérica según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho poliéster aromático constituido sustancialmente por unidades repetitivas derivadas de por lo menos un ácido aromático polifuncional heterocíclico de origen renovable es de tipo hidroxiaácido.
- 35 8. Composición polimérica según la reivindicación 7, caracterizada por que dicho ácido aromático polifuncional heterocíclico de origen renovable es el ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico.
9. Composición polimérica según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho poliéster alifático-aromático es biodegradable.
- 40 10. Composición polimérica según la reivindicación 9, caracterizada por que dicho poliéster alifático-aromático biodegradable es un copoliéster que comprende unidades repetitivas derivadas de ácido aromático de tipo ácido ftálico, diácidos alifáticos y dioles alifáticos.
- 45 11. Composición polimérica según la reivindicación 10, caracterizada por que dicho copoliéster comprende, con respecto al contenido de diácido molar total, 10-90% en moles de ácidos aromáticos.
12. Composición polimérica según la reivindicación 9, caracterizada por que dicho poliéster alifático-aromático biodegradable es un copoliéster que comprende unidades repetitivas derivadas de ácido heterocíclico aromático de origen renovable, diácidos alifáticos y dioles alifáticos.
- 50 13. Composición polimérica según la reivindicación 12, caracterizada por que dicho copoliéster comprende, con respecto al contenido de diácido molar total, 5-90% en moles de ácidos aromáticos.
- 55 14. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, utilizada en mezcla con poliolefinas, poliésteres no biodegradables, uretanos de poliéster y de poliéter, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliureas, poliéteres, policarbonatos, óxido de polietileno y mezclas de los mismos.
- 60 15. Composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, utilizada en mezcla con uno o más polímeros biodegradables de origen sintético o natural.
16. Mezcla que comprende la composición polimérica según la reivindicación 15 y uno o más polímeros biodegradables de origen sintético o natural, caracterizada por que dichos polímeros biodegradables de origen sintético son poliésteres alifáticos de tipo diácido-diol, hidroxiaácido o poliéster-éter.
- 65 17. Mezcla que comprende la composición polimérica según la reivindicación 15 y uno o más polímeros biodegradables de origen sintético o natural, caracterizada por que dichos polímeros biodegradables de origen natural son almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas, cauchos naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y derivados de los mismos.

18. Mezcla según la reivindicación 17, caracterizada por que dicho almidón se utiliza en forma desestructurada, gelatinizada o de carga.

5 19. Utilización de la composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 o de la mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, para producir:

- películas mono- y biorientadas, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
- 10 - películas para su utilización en el sector agrícola, tales como películas para su utilización en acolchado del suelo;
- películas adherentes para su utilización con alimentos, para balas en agricultura y para envolver desechos;
- 15 - sacos y bolsas de basura para la recogida de residuos orgánicos, tal como la recogida de restos de comida y residuos de jardinería;
- envases de alimentos termoformados, mono- y multicapa, como en recipientes para leche, yogur, carnes, bebidas, etc.;
- 20 - revestimientos obtenidos utilizando el método de revestimiento por extrusión;
- laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metalizadas;
- 25 - bolas expandidas o expansibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
- productos expandidos y semiexpandidos, que incluyen bloques de espuma formados utilizando partículas preexpandidas;
- 30 - láminas de espuma, láminas de espuma termoformadas y recipientes obtenidos a partir de las mismas para su utilización en envases para alimentos;
- recipientes para frutas y verduras en general;
- 35 - compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas o cargas naturales vegetales o inorgánicas;
- fibras, microfibras, microfibras compuestas en las que el núcleo está constituido por polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, y la envoltura está constituida por el poliéster biodegradable según la invención, fibras compuestas de mezcla, fibras con diferentes secciones, de circular a multilobulada, fibras cortadas, tejidos no tejidos y tejidos o de filamento continuo o termoadheridos para su utilización en productos sanitarios y de higiene, y en los sectores agrícola y de la confección;
- 40 - artículos moldeados, moldeados por soplado, rotomoldeados o moldeados por inyección.