(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 547 020**

(51) Int. CI.:

B65F 1/00 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 77/12 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2012 E 12721250 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2707427**

(54) Título: **Lámina de poliéster biodegradable**

(30) Prioridad:

10.05.2011 EP 11165413

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2015

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

FREESE, FRANZISKA;
LOOS, ROBERT;
KECK, JÜRGEN;
AUFFERMANN, JÖRG y
YANG, XIN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Lámina de poliéster biodegradable

La presente invención se refiere a una lámina de poliéster biodegradable que contiene:

i) del 75 al 100 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y un compuesto dihidroxialifático;

ii) del 0 al 25 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de poli(ácido láctico);

iii) del 10 al 25 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de carbonato de calcio;

iv) del 3 al 15 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de talco;

v) del 0 al 1 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de un copolímero que contiene grupos epoxi a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico;

vi) del 0 al 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

Además, la invención se refiere al uso de esta lámina de poliéster y a una mezcla madre que contiene:

i) del 75 al 95 % en peso, con respecto al peso total de los componentes, de un poliéster biodegradable seleccionado del grupo que se compone de: poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y un compuesto de dihidroxi alifático de poli(ácido láctico);

vi) del 5 al 25 % en peso, con respecto al peso total de los componentes, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

así como a un procedimiento para la preparación de una lámina de mantillo preferentemente transparente con un "período de descomposición" definido usando la mezcla madre anteriormente mencionada.

El absorbente de UV (vi) usado en la mezcla madre se basa en un cromóforo extremadamente estable que forma parte de la clase de las triazinas y cuenta con una capacidad de absorción excepcional. A través de su alto grado de absorción, así como de una curva de absorción muy amplia, este absorbente de UV supera en la gama de longitud de ondas 290 y 350 nanómetros de todos los otros absorbentes de UV usados hoy en día. Además, el absorbente de UV cuenta con una estabilidad a la luz excelente y menor volatibilidad, en las que apenas se cambia la capacidad de absorción con el paso del tiempo.

Por el documento WO2002/016468 se conocen láminas de poliéster biodegradables provistas de carga. No se indica una combinación de las carga de carbonato de calcio (componente iii) y talco (componente iv) en este escrito. Las láminas de poliéster biodegradables conocidas por el documento WO2002/016468 no siempre son convincentes con respecto a sus características de procesamiento (escasa estabilidad del soplado de láminas) y resistencia al desgarro progresivo.

El propósito de la presente invención era, por tanto, desarrollar láminas de poliéster con resistencia al desgarro progresivo mejorada que puedan transformarse de manera fiable en láminas sopladas.

Las láminas de poliéster biodegradables pueden usarse, por ejemplo, como láminas de mantillo. En este caso, junto al requisito de elevada resistencia al desgarro progresivo, resulta determinante la estabilidad frente a la luz solar especialmente para láminas de mantillo transparentes. Las láminas de mantillo teñidas de negro (hollín) cuentan ya con un efecto absorbente de UV, pero también se absorbe la radiación térmica a través de la cual se deja pasar menos calor hasta el suelo y por tanto puede conseguirse un rendimiento/anticipación de la cosecha más escasos al menos para productos de cultivo determinados como, por ejemplo, melones, maíz.

Se conocen por el documento WO 2009/071475 láminas de mantillo a base de, por ejemplo, polietileno, que contienen hidroxifenil-triazinas como estabilizador. Las láminas de poliéster a base de PMMA se mencionan asimismo en el documento WO 2009/071475. Las láminas de poliéster biodegradables no se describen de manera explícita en el documento WO 2009/071475. Las láminas de mantillo transparentes biodegradables a base de un poliéster biodegradable que se compone de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y un compuesto de dihidroxi alifático de poli(ácido láctico) presentan frecuentemente, en la práctica, una durabilidad demasiado corta, según el espesor de pared, de solo 2 semanas. Para la estabilización de UV de las láminas de mantillo se recomiendan por lo general estabilizadores de la luz como absorbentes de UV y estabilizadores HALS o una combinación de ambos. Los absorbentes de UV filtran el componente ultravioleta de la luz, a través de la cual la energía de la luz absorbida se transforma en calor. Mediante el empleo de estabilizadores HALS se impide la reacción de productos de disociación fotooxidativos formados en el polímero. Mediante la combinación de los principios activos mencionados se consigue un efecto sinergético para la contención de los dos mecanismos de daño diferentes. Estudios sobre poliésteres parcialmente aromáticos de la marca Ecoflex® (BASF SE) han

demostrado que el absorbente de UV que se basa en hidroxifeniltriazina como Tinuvin® 1577 también en combinación con un estabilizador HALS como Tinuvin® 111 o un absorbente de UV a base de benzofenonas como Uvinul® 3008 da como resultado un cierto efecto estabilizador pero, para las láminas de mantillo transparentes, especialmente con menor espesor de pared, dista mucho de ser suficiente.

Además, estas láminas de mantillo no son convincentes respecto a su resistencia al desgarro progresivo, sobre todo en formas de realización finas (por debajo de 30 micras).

El propósito de la presente invención era, por lo tanto, poner además a disposición láminas de mantillo biodegradables, preferentemente transparentes, con durabilidades más prolongadas en el campo y mayor resistencia al desgarro progresivo.

Por consiguiente, se desarrolló la lámina de poliéster biodegradable que contiene:

i) del 75 al 100 % en peso, preferentemente de 80 a 95 % en peso, especialmente preferente de 85 a 95 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y un compuesto de dihidroxi alifático;

ii) del 0 al 25 % en peso, preferentemente de 5 a 20 % en peso, especialmente preferente de 5 a 15 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de poli(ácido láctico);

iii) del 10 al 25 % en peso, preferentemente de 10 a 20 % en peso, especialmente preferente de 12 a 17 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de carbonato de calcio;

iv) del 3 al 15 % en peso, preferentemente de 5 a 10 % en peso, especialmente preferente de 5 a 8 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de talco;

v) del 0 al 1 % en peso, preferentemente de 0,01 a 0,8 % en peso, especialmente preferente de 0,05 a 0,5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de un copolímero que contiene grupos epoxi a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico;

vi) del 0 al 2 % en peso, preferentemente de 0,1 a 1,5 % en peso, especialmente preferente de 0,5 a 1,2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

El empleo del componente vi solo es útil para las láminas que están expuestas permanentemente a la luz del sol, como por ejemplo las láminas de mantillo.
La comparación de los resultados de las Tablas 4 y 5 muestra que las láminas con un porcentaje de poli(ácido láctico) de 5 a 20 % en peso, especialmente preferente de 5 a 15 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, presentan una resistencia al desgarro progresivo especialmente elevada.

Además, resultan preferentes las láminas de mantillo de la reivindicación 3 con los componentes i a vi, que están mejoradas tanto respecto a su resistencia al desgarro progresivo como a su durabilidad en el campo.

A continuación se describe la invención con más detalle.

En principio, para la preparación de las mezclas de poliéster biodegradable de acuerdo con la invención se consideran como componente i todos los poliésteres a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, denominados poliésteres parcialmente aromáticos o poliésteres alifáticos de ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos. La característica común de estos poliésteres es que son biodegradables según la norma DIN EN 13432. Evidentemente, también son adecuadas mezclas de varios de estos poliésteres como componente i.

Por poliésteres parcialmente aromáticos (componente i) deben comprenderse, de acuerdo con la invención, también derivados de poliéster como polieterésteres, poliesteramidas o polieteresteramidas y poliesteruretanos. Forman parte de los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados poliésteres lineales de cadena no extendida (documento WO 92/09654). Se prefieren poliésteres de cadena extendida y/o ramificados parcialmente aromáticos. Los últimos se conocen de los escritos mencionados al principio, los documentos WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o el documento WO 98/12242, a los que se hace referencia expresamente. También se consideran mezclas de distintos poliésteres parcialmente aromáticos. Interesantes desarrollos más recientes se basan en materias primas renovables (véanse los documentos WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 y WO-A 2010/034710). Especialmente, se entenderán por poliésteres parcialmente aromáticos productos como Ecoflex® (BASF SE) y Eastar® Bio, Origo-Bi® (Novamont).

Entre los poliésteres parcialmente aromáticos especialmente preferentes figuran los poliésteres que contienen como componentes fundamentales

A) un componente ácido de:

a1) del 30 al 90 % en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático o sus derivados que forman ésteres o mezclas de los mismos
a2) del 1 al 70 % en moles de al menos un ácido dicarboxílico aromático o su derivado que forma ésteres o mezclas de los mismos y

B) del 98 al 102 % en moles con respecto al componente ácido A de un componente diol B seleccionado de al menos un alcandiol de C_2a C_{12} o mezclas de los mismos

y

C) del 0,01 al 3 % en peso con respecto a los componentes A y B de un componente C seleccionado de

c1) un compuesto con al menos tres grupos capacitados para la formación de ésteres o la formación de amidas,

c2) un di- o poliisocianato,

c3) un di- o poliepóxido

o mezclas de c1) a c3).

Como ácidos alifáticos y los derivados a1 correspondientes se consideran por lo general aquellos con 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono. Pueden ser tanto lineales como ramificados. No obstante, también pueden usarse, en principio, ácidos dicarboxílicos con un mayor número de átomos de carbono, por ejemplo con hasta 30 átomos de carbono.

A modo de ejemplo se mencionan: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido α-cetoglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, ácido diglicólico, ácido oxalacético, ácido glutámico, ácido aspártico, ácido itacónico y ácido maleico. A este respecto, pueden usarse los ácidos dicarboxílicos o sus derivados que forman ésteres, por separado o como mezcla de dos o más de los mismos.

Preferentemente, se usan ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o sus derivados que forman ésteres respectivos o mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se usa ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico o sus derivados que forman ésteres respectivos o mezclas de los mismos. El ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico tienen además la ventaja de que están disponibles de materias primas renovables.

Resultan especialmente preferentes los siguientes poliésteres alifáticos-aromáticos: tereftalato adipato de polibutileno (PBAT), tereftalato secabato de polibutileno (PBSeT) o tereftalato succinato de polibutileno (PBST).

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados que forman ésteres a2 pueden usarse por separado o como mezcla de dos o más de los mismos. De manera especialmente preferente, se usa ácido tereftálico o sus derivados que forman ésteres como dimetiltereftalato.

Por lo general, se seleccionan los dioles B entre alcandioles ramificados o lineales con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 4 a 6 átomos de carbono, o cicloalcanodioles con 5 a 10 átomos de carbono.

Ejemplos de alcandioles adecuados son etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, especialmente etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol); ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol o 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol. Son especialmente preferentes 1,4-butanodiol, especialmente en combinación con ácido adípico como componente a1) y 1,3-propanodiol, especialmente en combinación con ácido sebácico como componente a1). 1,3-propanodiol tiene además la ventaja de que está disponible como materia prima renovable. También pueden usarse mezclas de distintos alcandioles.

Los poliésteres parcialmente aromáticos preferentes están caracterizados mediante un peso molecular (M_n) en el rango de 1000 a 100 000, especialmente en el rango de 9000 a 75 000 g/mol, preferentemente en el rango de 10 000 a 50 000 g/mol y por un punto de fusión en el rango de 60 a 170, preferentemente en el rango de 80 a 150 °C.

Entre los poliésteres alifáticos (componente i) se comprenden poliésteres de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos aromáticos como succinato de polibutileno (PBS), adipato de polibutileno (PBA), succinato adipato de polibutileno (PBSA), succinato de polibutileno secabato (PBSSe), secabato de polibutileno (PBSe) o poliesteramidas o poliesteruretanos correspondientes. Los poliésteres alifáticos se comercializan, por ejemplo, de las empresas Showa Highpolymer con el nombre de Bionolle y de Mitsubishi con el nombre de GSPla. Se describen nuevos avances en el

documento WO-A 2010/034711.

Los poliésteres en el componente i pueden contener asimismo mezclas de poliésteres alifáticos-aromáticos y poliésteres alifáticos puros, como por ejemplo mezclas de PBAT y PBS.

Como componente ii se tiene en cuenta especialmente poli(ácido láctico) (PLA).

Se usa preferentemente poli(ácido láctico) con el siguiente perfil de propiedades: un índice de fluidez volumétrico (MVR a 190 °C y 2,16 kg según la norma ISO 1133 de 0,5, preferentemente 2, a 30, especialmente 9 ml/10 minutos
un punto de fusión por debajo de 240 °C;
una temperatura de transición vítrea (Tg) mayor que 55 °C
un contenido de agua menor de 1000 ppm
un contenido residual de monómeros (lactida) menor del 0,3 %
un peso molecular mayor de 80 000 dalton.

Ácidos polilácticos preferentes son, por ejemplo, NatureWorks® 6201D, 6202 D, 6251 D, 3051 D y, especialmente, 4020 D o 4043D (ácidos polilácticos de la empresa NatureWorks).

El componente ii se usa en 0 a 25 % en peso con respecto a los componentes i y ii, preferentemente en 5 a 20 % en peso y especialmente preferente en 5 a 15 % en peso.

Como componentes iii se usan preferentemente de 10 a 25 % en peso, especialmente preferente de 12 a 18 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de carbonato de calcio. Entre otros ha demostrado ser adecuado el carbonato de calcio de la empresa Omya. El carbonato de calcio presenta, por regla general, un tamaño medio de partícula de 0,5 a 10 micrómetros, preferente 1-5, especialmente preferente 1-2,5 micrómetros.

Como componentes iv se usan de 3 a 15 % en peso, preferentemente de 5 a 10 % en peso, especialmente preferente de 5 a 8 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de talco. Entre otros ha demostrado ser adecuado el talco de la empresa Mondo Minerals. El talco presenta, por regla general, un tamaño medio de partícula de 0,5 a 10 micrómetros, preferente 1-8, especialmente preferente 1-3 micrómetros.

Curiosamente, se ha comprobado que mediante la adición de carbonato de calcio iii (tiza) puede mejorarse aún más la descomponibilidad biológica del artículo. Con talco iv se puede volver a aumentar de manera efectiva el módulo elástico.

La suma de las carga iii) y iv), basadas en el peso total de los componentes i a v, es, por regla general, de 13 a 40, preferentemente de 15 a 30 y especialmente preferente de 18 a 25 % en peso.

También pueden añadirse las mezclas de polímeros, especialmente las mezclas que contienen ácidos polilácticos de 0 a 1 % en peso, preferentemente de 0,01 a 0,8 % en peso, especialmente preferente de 0,05 a 0,5 % en peso, basadas en el peso total de los componentes i a v, de un copolímero que contiene grupos epoxi a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico (componente v). Los grupos epoxi que portan unidades son, preferentemente, glicidil(met)acrilatos. Han demostrado ser ventajosos los copolímeros con un porcentaje de glicidilmetacrilato mayor de 20, especialmente preferente mayor de 30 y particularmente preferente mayor de 50 % en peso del polímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros es preferentemente de 150 a 3000 y especialmente preferente de 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular medio (en peso) Mw de los polímeros es preferentemente de 2000 a 25 000, especialmente de 3000 a 8000. El peso molecular medio (en número) M_n de los polímeros es preferentemente de 400 a 6000, especialmente de 1000 a 4000. La polidispersidad (Q) está, por lo general, entre 1,5 y 5. Los copolímeros que contienen grupos epoxi de los tipos anteriormente mencionados se venden en la empresa BASF Resins B.V. con la marca Joncryl® ADR. Resulta especialmente adecuado Joncryl® ADR 4368. El componente v se usa preferentemente en mezclas de poliéster que contienen PLA.

Como componentes vi se usan de 0 a 2 % en peso, preferentemente de 0,1 a 1,5 % en peso, especialmente preferente de 0,5 a 1,2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol. La preparación y las propiedades del absorbente de UV vi se conocen por el documento WO 2009/071475. En este contexto se remite de manera explícita al documento WO 2009/071475.

Además, la lámina de poliéster de acuerdo con la invención puede contener otros aditivos conocidos por el experto. Por ejemplo, los aditivos habituales en la técnica de plásticos como estabilizadores; agentes nucleantes; lubricantes y antiaglomerantes como estearatos (especialmente estearato de calcio); plastificantes como por ejemplo ésteres de ácidos cítricos (especialmente acetiltributilcitrato, ésteres de ácidos glicéricos como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol, tensioactivos como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras como por ejemplo amida de ácido erúcico, amida de ácido esteárico o amida de behen, cera de abeja o ésteres de cera de abeja; agentes antiestáticos; absorbentes de UV; estabilizadores de UV; agentes anti-vaho o colorantes. Los aditivos se usan en concentraciones de 0 a 5 % en peso, especialmente de 0,1 a 2 % en peso con respecto al poliéster de acuerdo con la invención. Los plastificantes pueden estar contenidos de 0,1 a 10 % en peso en los poliésteres de acuerdo con la invención.

En el sentido de la presente invención, la característica "biodegradable" se cumple para un material o una mezcla de

materiales cuando este material o mezcla de materiales conforme a la norma DIN EN 13432 presenta un grado porcentual de biodegradación de al menos 90 %.

Por lo general, la descomponibilidad biológica da como resultado que las (mezclas) de poliéster se desintegren en un período suficiente y verificable. La descomposición puede realizarse de manera enzimática, hidrolítica, oxidativa y/o mediante la acción de radiación electromagnética, por ejemplo radiación UV, y se consiguen generalmente, en su mayor parte, mediante la acción de microorganismos como bacterias, levaduras, hongos y algas. La descomponibilidad biológica puede cuantificarse, por ejemplo, por que el poliéster se mezcla con compost y se almacena durante un tiempo determinado. Por ejemplo, se deja fluir según la norma DIN EN 13432 (haciendo referencia a la norma ISO 14855) aire exento de CO_2 a través de compost maduro durante la elaboración de compost y este se somete a un programa de temperatura definido. En este caso, se define la descomponibilidad biológica sobre la proporción de la liberación neta de CO_2 de la muestra (tras la retirada de la liberación de CO_2 a través del compost sin muestra) hasta la máxima liberación de CO_2 de la muestra (calculada del contenido de carbono de la muestra) como grado porcentual de biodegradación. Las (mezclas) de poliéster biodegradables muestran por regla general a los pocos días de compostaje notables manifestaciones de descomposición como crecimiento de hongos, formación de grietas y formación de orificios.

Se describen otros procedimientos para determinar la descomponibilidad biológica, por ejemplo, en los documentos ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4.

Las láminas de poliéster biodegradables anteriormente mencionadas son adecuadas para la preparación de redes y tejidos, láminas tubulares, láminas de cilindros enfriadores con y sin una orientación en otro paso del procedimiento, con y sin metalización o revestimiento de SiOx.

Resultan especialmente adecuados los polímeros anteriormente definidos que contienen los componentes i) a v) o i) a vi) para láminas tubulares y láminas extensibles. Posibles aplicaciones son, en este caso, bolsas de fondo plegado, bolsas con costura lateral, bolsas de plástico con asa, etiquetas termorretráctiles o bolsas de plástico tipo camiseta, sacos, sacos para mercancías pesadas, bolsas para congelados, bolsas de compostaje, láminas agrícolas (láminas de mantillo), bolsas de plástico para el embalaje de alimentos, láminas de cierre extraíbles (transparentes u opacas), láminas de cierre soldables (transparentes u opacas), fundas de embutidos, plásticos para ensaladas, film plástico (film estirable) para fruta y verdura, carne y pescado, film estirable para envolver palés, lámina para redes, láminas de embalaje para aperitivos, barritas de chocolate y de muesli, láminas de tapa pelables para el embalaje de productos lácteos (yogur, nata, etc.), fruta y verdura, embalajes semiduros para embutidos y quesos curados.

Las láminas de poliéster que contienen los componentes i a vi) presentan, después de la extrusión, una elevada resistencia al desgarro (conforme a la norma EN ISO 6383-2:2004) en láminas tubulares, fundidas o prensadas de una o varias capas en comparación con mezclas sin los componentes ii a v). La resistencia al desgarro progresivo es una propiedad de producto muy importante sobre todo en el rango de láminas (tubulares) finas para, por ejemplo, bolsas para cubos de basura orgánica o bolsas de plástico de paredes finas (por ejemplo, bolsas de plástico tipo camiseta, bolsas para la fruta). Además, resulta de especial importancia en láminas de mantillo para el sector agrario.

Las láminas de poliéster provistas con estabilizadores de luz vi) se usan especialmente para aplicaciones que están destinadas para exteriores como en el sector de la construcción y especialmente para productos agrarios. Por productos agrarios se entienden láminas de mantillo, láminas de cubierta, láminas para silos, cintas de láminas, tejidos, no tejidos, clips, materiales textiles, hilos, redes de pesca, embalajes exteriores como sacos para mercancías pesadas, por ejemplo turba, fertilizante, cemento, productos fitosanitarios, semillas o macetas.
Los productos agrarios están expuestos, por regla general, a la intemperie y especialmente a la luz del sol. Para garantizar una durabilidad definida en el campo, deben estabilizarse. En este caso, el componente vi) ha demostrado ser especialmente eficiente. Una mezcla madre que contiene:

i) del 75 al 95 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de un poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y un compuesto de dihidroxi alifático;

vi) del 5 al 25 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol;

ha demostrado ser especialmente útil para la preparación de láminas de mantillo transparentes o translúcidas preferentes.

De manera especial, se encontró un procedimiento para la preparación de láminas de mantillo translúcidas que contenía:

i) del 75 al 100 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y un compuesto de dihidroxi alifático;

ii) del 0 al 25 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de poli(ácido láctico);

iii) del 10 al 25 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de carbonato de calcio;

iv) del 3 al 15 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de talco;

v) del 0 al 1 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de un copolímero que contiene grupos epoxi a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico;

vi) del 0,1 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

Dependiendo del grosor de capa de la lámina de mantillo y de la zona climática en la que debe aplicarse la lámina de mantillo, puede ajustarse una durabilidad definida con ayuda de la mezcla madre. Como cordón de medida puede servir, en este caso, el ensayo de exposición a la intemperie conforme a la norma DIN EN ISO 4892-2. Para una duración de 250 h, la lámina se expone a una lámpara de arco de xenón. Esto corresponde a una exposición a la intemperie de 3 meses en caso de almacenamiento exterior en el área climática de Europa meridional.

Mediciones de aplicación técnica:

El peso molecular Mn y Mw del poliéster parcialmente aromático se determinó conforme a la norma DIN 55672-1 del agente de elución hexafluoroisopropanol (HFIP) + 0,05 % en peso de sal de ácido trifluoroacético-Ka; el calibrado se realizó con polimetilmetacrilato estándar estrechamente distribuido. La determinación de los números de viscosidad se realizó conforme a la norma DIN 53728 parte 3, 3 de enero de 1985, viscosimetría capilar. Se usó un viscosímetro Micro-Ubbelohde, tipo M-II. Como disolvente se usó la mezcla: fenol/o-diclorobenceno en proporción en peso de 50/50.

El módulo elástico y el alargamiento de rotura se determinaron mediante un ensayo de tracción sobre láminas prensadas con un grosor de aproximadamente 420 µm de acuerdo con la norma ISO 527-3: 2003.

La resistencia al desgarro progresivo se determinó mediante prueba de Elmendorf de acuerdo con la norma EN ISO 6383-2:2004 con un aparato de la empresa ProTear en probetas de ensayo con un radio constante (43 mm de longitud de grieta).

En un ensayo de resistencia a la perforación sobre láminas prensadas con un grosor de 420 µm se midió la fuerza máxima y el trabajo de rotura del poliéster:

en la máquina de ensayo usada se equipó un Zwick 1120 con un punzón esférico con un diámetro de 2,5 mm. La muestra, una pieza circular de las láminas que van a medirse, se sujetó de manera perpendicular al punzón de contraste y este atravesó con una velocidad de prueba constante de 50 mm/min a través del plano por que se sujeta el dispositivo de sujeción. Durante el ensayo, se registró tanto la fuerza como el alargamiento y, de esta manera, se determinó el trabajo de perforación.

Las velocidades de degradación de las mezclas de poliéster biodegradables y las mezclas preparadas como comparación se determinaron como sigue:

se prepararon respectivamente láminas con un grosor de 30 µm de las mezclas de poliéster biodegradables y las mezclas preparadas como comparación mediante presión a 190 °C. Estas láminas se cortaron respectivamente en piezas cuadradas con longitudes de canto de 2 x 5 cm. El peso de estas piezas de lámina se determinó respectivamente y se definió como "100 % en peso". Durante un período de cuatro semanas, se calentaron a 58 °C las piezas de lámina en una estufa de secado en un bote de plástico lleno de tierra vegetal humedecida. En intervalos semanales, se midió respectivamente el peso restante de las piezas de lámina y se convirtió en % en peso (calculado basándose en el inicio del ensayo y como peso definido "100 % en peso").

Preparación de la mezcla madre (estabilizadores de luz)

I. Materiales usados:

A1) Tereftalato adipato de polibutileno

Para la preparación del poliéster A1 se mezclaron 87,3 kg de dimetiltereftalato, 80,3 kg de ácido adípico, 117 kg de 1,4-butanodiol y 0,2 kg de glicerina junto con 0,028 kg de tetrabutilortotitanato (TBOT), en el que la proporción molar entre los componentes alcohólicos y el componente ácido era de 1,30. La mezcla de reacción se calentó a una temperatura de 180 °C y reaccionó a esta temperatura durante 6 h. A continuación, se aumentó esta temperatura a 240 °C y el compuesto de dihidroxi sobrante se separó por destilación al vacío durante un período de 3 h. A continuación, se dosificaron lentamente 0,9 kg de diisocianato de hexametileno a 240 °C en el transcurso de 1 h.

El poliéster A1 obtenido de esta manera (componente i-1) presentó una temperatura de fusión de 119 °C y un peso molecular (M_n) de 23 000 g/mol.

Estabilizadores de luz B1-B13), absorbentes de UV (UVA) y estabilizadores de UV (HALS) de acuerdo con la

Tabla 1:

Tabla 1:

N.º	Nombre	Tipo	Denominación química
Estabilizador de luz de acuerdo con la invención			
B1	CGX UVA 006 (documento WO2009/071475, ejemplo A)	UVA	2-(4,6-bis-bifenil-4-il-[1,3,5]triazin-2-il)-5-(2-etil-hexiloxi)-fenol
Sistemas de comparación			
B2	TINUVIN P N.º CAS: 2440-22-4	UVA	2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol
B3	TINUVIN 234 N.º CAS: 70321-86-7	UVA	2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol
B4	TINUVIN 312 N.º CAS: 23949-66-8	UVA	N-(2-etoxifenil)-N'-(2-etilfenil)oxamida
B5	TINUVIN 326 N.º CAS: 3896-11-5	UVA	2-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilfenil)-5-cloro-2H-benzotriazol
B6	TINUVIN 360 N.º CAS: 103597-45-1	UVA	2,2'-metilenbis(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol)
B7	TINUVIN 1577 N.º CAS: 147315-50-2	UVA	2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]fenol
B8	CHIMASSORB 81 N.º CAS: 1843-05-6	UVA	Benzofenona
B9	Uvinul 3030 N.º CAS: 178671-58-4	UVA	éster de ácido 2-propenóico, 2-ciano-3,3-difenil-, 2,2-bis[[(2-ciano-1-oxo-3,3-difenil-2-propenil)oxi]metil]-1,3-propanediilo
B10	CHIMASSORB 944 N.º CAS: 71878-19-8	HALS	
B11	TINUVIN NOR 371	HALS	HALS Derivado de triazina
B12	TINUVIN 111 N.º CAS: 106990-43-6 y 65447-77-0	HALS	
B13	TINUVIN 622 N.º CAS: 65447-77-0	HALS	

II. Elaboración de compuestos de los concentrados de color MB1 y V-MB2 a V-MB13:

Se combinaron 9000 g de A1, y respectivamente 1000 g de B1-b13 en una extrusora de tipo Werner & Pfleiderer MC-26 a una temperatura de masa de aproximadamente 220-260 °C. A1 se dosificó por alimentación en frío en la zona 0, B1-B13 se dosificó en la zona 4 por alimentación lateral y el aire generado se eliminó por detrás de la zona 3 mediante una desgasificación al vacío. Los concentrados de color producidos de esta manera obtuvieron las denominaciones MB1 y V-MB2 a V-MB13.

III. Preparación de las láminas:

Dispositivo de soplado de láminas 1

El dispositivo de láminas tubulares se accionó con una extrusora larga 30D con un tornillo sin fin de 75 mm que estaba provisto de una zona de entrada refrigerada y acanalada y de un tornillo sin fin de barrera con un mezclador tipo Maddock de cizallamiento y un mezclador de agujeros cruzados. Las temperaturas de las zonas se eligieron de manera que la temperatura de masa estuviera entre 170 y 190 °C. Las temperaturas de las boquillas estuvieron en el rango de 165-170 °C. El diámetro de las boquillas fue de 225 mm, la anchura de las grietas, de 1,5 mm, el rendimiento, de 140 kg/h, la temperatura de masa, de 188 °C y la presión de masa antes de la criba, de 18,50 MPa. La proporción de hinchado de 4,0:1 demostró una anchura de cubierta de la tubulación de lámina de 1400 mm. Otros componentes del dispositivo fueron los siguientes:

- estación de dosificación gravimétrica de 4 componentes (mezclador por lotes)
- medición de espesor capacitivo
- regulación del espesor usando un segmento de anillo de refrigeración
- anillo de refrigeración de dos labios
- anillo de refrigeración interior y exterior con aire refrigerado
- 2 estaciones de embobinado

Dispositivo de soplado de láminas 2

El dispositivo de láminas tubulares se accionó con una extrusora larga 25D con un tornillo sin fin de 45 mm que estaba provisto de una zona de entrada acanalada y de un tornillo sin fin de tres zonas con una pieza de cizallamiento y una pieza mezcladora. La zona de entrada se enfrió a máximo rendimiento con agua fría. Las temperaturas de las zonas se eligieron de manera que la temperatura de masa estuviera entre 170 y 190 °C. Las temperaturas de las boquillas estuvieron en el rango de 165-185 °C. El diámetro de las boquillas fue de 75 mm, la anchura de las grietas, de 0,8 mm. La proporción de hinchado de 3,5: 1 demostró una anchura de cubierta de la tubulación de lámina de 412 mm.

IV. Modo de acción de los estabilizadores de luz

Materiales usados

1-i) Poliéster parcialmente aromático A1
2-i) Lote A: mezcla madre al 10 % de amida de ácido erúcico en el poliéster A1
2-ii) Lote B: mezcla madre al 60 % de carbonato de calcio en el poliéster A1
2-iii) Lote C: mezcla madre al 25 % de pigmentos de negro de humo en el poliéster A1
3-i) MB1 y V-MB2 a V-MB13: mezcla madre al 10 % de estabilizador de luz en el poliéster A1

Los materiales se procesaron a continuación en el dispositivo de láminas 2 como mezcla de los componentes 1-i, 2-i, 2-ii y 3i (por alimentación en frío en la extrusora) en láminas gruesas de 12 µm. Los concentrados de color de los estabilizadores de luz respectivos MB1 y V-MB2 a V-MB13 se dosificaron con una concentración de 10 %, lo que correspondió a una concentración de principio activo de 10 000 ppm en la lámina. Además, se usaron para algunas láminas teñidas de negro seleccionadas estabilizadores HALS o combinaciones de HALS y UVA añadiendo el componente 2-iii). Los modelos de láminas se sometieron a continuación a una exposición a la intemperie artificial (lámpara de arco de xenón) según la norma DIN EN ISO 4892-2, procedimiento A, durante una duración de 250 h (esto corresponde a una exposición a la intemperie de 3 meses en caso de almacenamiento exterior en el área climática de Europa meridional) y se verificaron con un ensayo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-3 después de la exposición a la intemperie. Los resultados se compararon con una lámina de referencia no expuesta a la intemperie. La mecánica de las láminas después de la exposición a la intemperie se estimó como sigue: las láminas, que después del período de exposición a la intemperie presentaron una disminución de más del 50 % en el alargamiento de rotura, ya no pudieron usarse en condiciones normales al menos después de la duración simulada:

$$\Delta L\ [\%] = L1/L2$$

ΔL: Alargamiento de rotura restante
L1: Alargamiento de rotura de acuerdo con la norma ISO 527-3 de la lámina de referencia, lámina no expuesta a la intemperie en este caso (334 %)
L2: Alargamiento de rotura de acuerdo con la norma ISO 527-3 de la lámina expuesta a la intemperie

Los resultados del alargamiento de rotura determinado en los ensayos de tracción de las láminas de 12 µm de los ensayos n.º 1-14 se compararon con el alargamiento de rotura de una lámina no expuesta a la intemperie basándose en los componentes 97 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii (lámina transparente). Las fórmulas y resultados están resumidos en la Tabla 2:

Tabla 2

N.º Mezcla		Tipo de UVA/HALS	ΔL [%]
Ensayo con mezcla madre de acuerdo con la invención			
1	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % MB1	Bifenilhidrofeniltriazina (HPT)	97 %
Ensayos con concentrados de color de comparación			
2	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % -2-ii + 10 % V-MB2	Benzotriazol	40 %
3	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB3	Benzotriazol	43 %
4	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB4	Oxanilida	50 %
5	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB5	Benzotriazol	60 %
6	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB6	Benzotriazol	55
7	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB7	Hidrofeniltriazina (HPT)	51

(continuación)

N.º Mezcla		Tipo de UVA/HALS	ΔL [%]
8	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB8	Benzofenona	70 %
9	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB9	Cianoacrilato	55 %
10	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB10	HALS	20 %
11	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB11	HALS	no apreciable
12	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB12	HALS	no apreciable
13	87 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB13	HALS	no apreciable
14	81 % 1-i + 1 % 2-i+ 2 % 2-ii + 10 % V-MB7 + 6 % V-MB13	Combinación de hidrofeniltriazina (HPT)/HALS	40 %

Los resultados muestran claramente que el absorbente de UV a base de benzotriazol tiene un cierto efecto estabilizador de la luz sobre las láminas producidas que, sin embargo, no es suficiente, especialmente para las láminas de mantillo transparentes muy finas que se estiran además en el diseño y se reducen más. Los estabilizadores HALS en combinación con absorbentes de UVA tampoco muestran ninguna estabilización frente a la radiación UV.

Como ya se ha descrito en la entrada, se confirma el efecto estabilizador de los absorbentes de UV de benzofenona sobre poliésteres parcialmente aromáticos A1. Asimismo, después de una exposición a la intemperie artificial de 250 h se alcanza todavía un alargamiento de rotura de 70 % de la lámina de referencia (no expuesta a la intemperie), pero la curva de carga-alargamiento muestra un límite elástico pronunciado (comportamiento dúctil). Asimismo, el alargamiento de rotura solo alcanza un valor de 10 MPa de la lámina de referencia claramente por debajo del alargamiento de rotura con aproximadamente 34 MPa.

Con la mezcla madre de acuerdo con la invención que contiene el estabilizador de luz 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-[1,3,5]triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol (MB1) puede alcanzarse una extraordinaria estabilización de UV. Asimismo, después de una exposición a la intemperie artificial de 250 h, el alargamiento de rotura corresponde, en cierto sentido, al valor medido de la lámina de referencia. La curva de carga-alargamiento tampoco muestra ningún límite elástico. El cromóforo a base de triazina representa, de este modo, una estabilización muy segura de las láminas muy finas a base de poliésteres parcialmente aromáticos A1. La fuerza de la absorción de UV depende de la concentración de principio activo y del espesor de pared de la lámina. Puede estimarse que láminas aún más finas de < 12 µm pueden ser lo suficientemente estables a los rayos UV. Además, puede reducirse la concentración de principio activo en caso de láminas más gruesas en comparación con benzofenona. El estabilizador de luz muestra, como ya se ha mencionado, una estabilidad a la luz inherente y una escasa tendencia migratoria en comparación con benzofenonas. Ambas propiedades contribuyen a una estabilización segura de las láminas.

Los resultados muy buenos y reproducibles que pueden conseguirse con MB1 de acuerdo con la invención, permiten por primera vez un procedimiento en el que realmente puede adaptarse la durabilidad de las láminas de mantillo en el campo dependiendo del grosor de capa y de la radiación solar media. De este modo, la aplicación de láminas biodegradables transparentes o translúcidas estará disponible para frutos del campo que, debido a sus largos períodos de vegetación, no estaban disponibles o no eran accesibles económicamente hasta el momento.

En el caso de láminas teñidas de negro, la mezcla madre del estabilizador de luz de acuerdo con la invención MB1 mostró un efecto estabilizador de la luz muy bueno también en caso de concentración menor. Los compuestos HALS como Chimasorb 944 (B8) mostraron (por separado o en combinación con el estabilizador de luz de acuerdo con la invención usado) una estabilización de UV óptima.

Ejemplos que demuestran el modo de acción de los estabilizadores de luz:

Materiales usados:

i-1) Poliéster parcialmente aromático A1

ii-1) Poli(ácido láctico) (PLA) tipo 4043D de la empresa Natureworks LLC

iii-1) Carbonato de calcio con un corte superior (d 98 %) de 5 µm de la empresa OMYA

iv-1) Talco con un corte superior (d 98 %) de 8 µm de la empresa Mondo Minerals

v-1) Lote A: 20 % en peso de mezcla madre Joncryl ADR 4368 en el poliéster A1 (para la preparación, véase el documento EP-A 1838784)

vi-1) Lote MB1: 10 % en peso de mezcla madre del estabilizador de luz B1 en el poliéster A1; el estabilizador de luz B1 corresponde al ejemplo A del documento WO 2009/071475

vi-V2) Lote V-MB8: 10 % en peso de mezcla madre del estabilizador de luz B8 en el poliéster A1.

Se combinaron 670 kg de i-1, 75 kg de ii-1, 180 kg de iii)-1, 70 kg de iv-1 y 5 kg de v-1 en una extrusora de tipo Werner & Pfleiderer MC-40 a una temperatura de masa de aproximadamente 220-260 °C. i-1, ii-1 y v-1 se dosificaron por alimentación en frío en la zona 0, iii-1 y iv-1 se dosificaron en la zona 4 por alimentación lateral y el aire generado se eliminó por detrás de la zona 3 mediante una desgasificación al vacío.

El compuesto se procesó a continuación en el dispositivo de láminas 2 con la adición del componente vi-1 o vi-V2 a láminas tubulares con un grosor de 12, 20, 50 y 100 micrómetros. Los modelos de láminas se sometieron a continuación, de manera análoga a las láminas de mezcla madre anteriormente descritas, a una exposición a la intemperie artificial (lámpara de arco de xenón) según la norma DIN EN ISO 4892-2, procedimiento A, durante una duración de 250 h (esto corresponde a una exposición a la intemperie de 3 meses en caso de almacenamiento exterior en el área climática de Europa meridional) y se verificaron con un ensayo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-3 después de la exposición a la intemperie.

Tabla 3

N.º	Mezcla	Grosor de lámina	ΔL [%]
1	100 % de compuesto	12 µm	4 %
2	100 % de compuesto	20 µm	2 %
3	100 % de compuesto	50 µm	2 %
4	100 % de compuesto	100 µm	2 %
5	97 % de compuesto + 3 % de vi-V2	12 µm	4 %
6	97 % de compuesto + 3 % de vi-V2	20 µm	4 %
7	97 % de compuesto + 3 % de vi-V2	50 µm	7 %
8	97 % de compuesto + 3 % de vi-V2	100 µm	56 %
9	95 % de compuesto + 5 % de vi-V2	12 µm	10 %
10	90 % de compuesto + 10 % de vi-V2	12 µm	15 %
11	97 % de compuesto + 3 % de vi-1	12 µm	10 %
12	97 % de compuesto + 3 % de vi-1	20 µm	12 %
13	97 % de compuesto + 3 % de vi-1	50 µm	57 %
14	97 % de compuesto + 3 % de vi-1	100 µm	92 %
15	95 % de compuesto + 5 % de vi-1	12 µm	20 %
16	90 % de compuesto + 10 % de vi-1	12 µm	55 %

Los resultados en la Tabla 3 también muestran claramente el efecto positivo de la mezcla madre de acuerdo con la invención basado en el estabilizador de luz 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol (Tabla 1: N.º B1; Tabla 3: vi-1). También en los compuestos de acuerdo con la invención basados en los componentes i-1, ii-1, iii-1 y iv-1 las láminas estabilizadas con la mezcla madre de acuerdo con la invención MB-1 (vi-1) tuvieron un comportamiento claramente mejor que las láminas estabilizadas con el sistema de comparación V-MB8 (vi-V2). La fuerza de la absorción de UV depende de la concentración de principio activo y del espesor de pared de la lámina. Las láminas transparentes con un grosor a partir de 50 micrómetros ya pueden estabilizarse con una concentración de aproximadamente 3000 ppm en el estabilizador de luz vi-1. Las láminas transparentes muy finas a base del compuesto requieren, en el experimento anteriormente mencionado, una concentración de principio activo de aproximadamente 10 000 ppm de estabilizador de luz vi-1.

Ejemplos que demuestran el alargamiento de rotura mejorado de las láminas de acuerdo con la invención:

Ejemplo 1:

Se combinaron 720 kg de i-1 (poliéster A1), 80 kg de ii-1 (PLA), 140 kg de iii-1 (carbonato de calcio) y 60 kg de iv-1 (talco) en una extrusora Leistritz de 60 mm con una proporción L/D de 46 a una temperatura de masa de aproximadamente 220-260 °C. La dosificación de las carga iii-1 y iv-1 se realizó en las zonas 3 y 6, el resto se dosificó en la zona 0 por alimentación en frío. En la zona 10, se eliminó por detrás el aire generado o los porcentajes de bajo peso molecular mediante una desgasificación al vacío. El compuesto se procesó a continuación en el dispositivo de láminas 1 con la adición del 7 % en peso de vi-1 (mezcla madre MB1) (por alimentación en frío en

extrusora de fusión) a una lámina de 12 micrómetros de grosor y 1400 mm de anchura a una velocidad del dispositivo de 56 m/min. La lámina pudo procesarse sin problemas; la estabilidad del soplado de láminas se clasificó como buena.

Ejemplo 2:

Se combinaron 715 kg de i-1 (poliéster A1), 80 kg de ii-1 (PLA), 140 kg de iii-1 (carbonato de calcio), 60 kg de iv-1 (talco) y 5 kg de v-1 (mezcla madre Joncryl) en una extrusora Leistritz de 60 mm con una proporción L/D de 46 a una temperatura de masa de aproximadamente 220-260 °C. La dosificación de las carga iii-1 y iv-1 se realizó en las zonas 3 y 6, el resto se dosificó en la zona 0 por alimentación en frío. En la zona 10, se eliminó por detrás el aire generado o los porcentajes de bajo peso molecular mediante una desgasificación al vacío. El compuesto se procesó a continuación en el dispositivo de láminas 1 con la adición del 7 % en peso de vi-1 (mezcla madre MB1) (por alimentación en frío en extrusora de fusión) a una lámina de 12 micrómetros de grosor y 1400 mm de anchura en caso de una velocidad del dispositivo de 56 m/min. La lámina pudo procesarse sin problemas; la estabilidad del soplado de láminas se clasificó como muy buena.

Ejemplo comparativo 1:

Se combinaron 720 kg de i-1 (poliéster A1), 80 kg de ii-1 (PLA) y 200 kg de iii-1 (carbonato de calcio) en una extrusora Leistritz de 60 mm con una proporción L/D de 46 a una temperatura de masa de aproximadamente 220-260 °C. La dosificación de la carga iii-1 se realizó en la zona 3, el resto se dosificó en la zona 0 por alimentación en frío. En la zona 10, se eliminó por detrás el aire generado o los porcentajes de bajo peso molecular mediante una desgasificación al vacío. El compuesto se procesó a continuación en el dispositivo de láminas 1 con la adición del 7 % en peso de vi-1 (mezcla madre MB1) (por alimentación en frío en extrusora de fusión) a una lámina de 12 micrómetros de grosor y 1400 mm de anchura a una velocidad del dispositivo de 56 m/min por lámina. La lámina era al principio muy inestable y solo podía procesarse en este grosor después de ciertas medidas de estabilización (por ejemplo, reducción de la cesta de calibración). La estabilidad del soplado de láminas tiene que calificarse, por ello, solo como suficiente.

Los resultados de los experimentos de desgarro progresivo de los Ejemplos 1 y 2 así como del Ejemplo comparativo 1 están resumidos en la Tabla 4. Se distingue claramente que el Ejemplo 1 de acuerdo con la invención (combinación de las carga iii-1 y iv-1) y la forma de realización especialmente preferente en el Ejemplo 2 (combinación de iii-1 y iv-1 así como adición de v-1) tanto en sentido longitudinal (dirección de la máquina, del inglés *machine direction* = MD) como sobre todo en sentido transversal a la máquina (dirección cruzada, del inglés *cross direction* = CD) presentan resistencias al desgarro progresivo significativamente mejores que el Ejemplo de comparación 1 (adición exclusivamente de iii-1).

Tabla 4:

Prueba	Grosor de lámina	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Prueba de Elmendorf* Sentido longitudinal (MD)	12 µm	936 mN	1309 mN	874 mN
Prueba de Elmendorf* Sentido transversal (CD)	12 µm	878 mN	1010 mN	445 mN
Prueba de Elmendorf* Sentido longitudinal (MD)	23 µm	--	1782 mN	1657 mN
Prueba de Elmendorf* Sentido transversal (CD)	23 µm	--	1949 mN	810 mN
* Norma: EN ISO 6383-2:2004				

Ejemplo 3:

Se combinaron 9720 g de i-1 (poliéster A1), 2160 g de ii-1 (PLA), 2250 g de iii-1 (carbonato de calcio), 750 g de iv-1 (talco) y 120 g de v-1 (mezcla madre Joncryl) en una extrusora de tipo Werner & Pfleiderer MC-26 a una temperatura de masa de aproximadamente 220-260 °C. Los componentes i-1, ii-1 y v-1 se dosificaron por alimentación en frío en la zona 0, las carga iii-1 y iv-1 se dosificaron en la zona 4 por alimentación lateral y el aire generado se eliminó por detrás de la zona 3 mediante una desgasificación al vacío.

El compuesto se procesó a continuación en el dispositivo de láminas 2 a una lámina tubular con 30 micrómetros de grosor.

Ejemplo comparativo 2:

Se combinaron 9690 g de i-1 (poliéster A1), 2160 g de ii-1 (PLA), 3000 g de iii-1 (carbonato de calcio) y 150 g de v-1 (mezcla madre Joncryl) en una extrusora de tipo Werner & Pfleiderer MC-26 a una temperatura de masa de aproximadamente 220-260 °C. Los componentes i-1, ii-1 y v-1 se dosificaron por alimentación en frío en la zona 0, la carga iii-1 se dosificó en la zona 4 por alimentación lateral y el aire generado se eliminó por detrás de la zona 3 mediante una desgasificación al vacío.

El compuesto se procesó a continuación en el dispositivo de láminas 2 a una lámina tubular con 30 micrómetros de grosor.

Ejemplo comparativo 3:

Se combinaron 24,3 kg de i-1 (poliéster A1), 5,4 kg de ii-1 (PLA) y 0,3 kg de v-1 (mezcla madre Joncryl) en una extrusora de tipo Werner & Pfleiderer MC-26 a una temperatura de masa de aproximadamente 220-260 °C. Todas las materias primas se dosificaron por alimentación en frío.

El compuesto se procesó a continuación en el dispositivo de láminas 2 a una lámina tubular con 30 micrómetros de grosor.

La prueba de las resistencias al desgarro progresivo del Ejemplo 3 así como de los Ejemplos comparativos 2 y 3 están resumidos en la Tabla 5. Se distingue claramente que el Ejemplo 3 de acuerdo con la invención en sentido longitudinal de la máquina (*machine direction* = MD) presenta una resistencia al desgarro progresivo significativamente mejor que los Ejemplos de comparación 2 y 3, que sobrecompensa el valor algo menor en el sentido transversal a la máquina.

Tabla 5:

Prueba	Grosor de lámina	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Prueba de Elmendorf* Sentido longitudinal (MD)	30 µm	1628 mN	1100 mN	735 mN
Prueba de Elmendorf* Sentido transversal (CD)	30 µm	635 mN	717 mN	604 mN
* Norma: EN ISO 6383-2:2004				

La comparación de los resultados de las Tablas 4 y 5 muestra además que, en concentraciones de carga semejantes a las de la Tabla 5, las láminas mencionadas (con un elevado porcentaje de componente ii-1 (PLA) en la matriz polimérica) presentan resistencias al desgarro progresivo claramente inferiores a las láminas de la Tabla 4. Puesto que la resistencia al desgarro progresivo no escala de manera lineal con el grosor de las láminas y, en las láminas gruesas, normalmente aumenta desproporcionadamente, la diferencia es incluso más pronunciada que la que se puede suponer de la comparación de los valores numéricos puros. El porcentaje menor de ii-1 en los Ejemplos 1 y 2 de acuerdo con la invención resulta, por tanto, especialmente preferente para obtener láminas con elevadas resistencias al desgarro progresivo.

REIVINDICACIONES

1. Lámina de poliéster biodegradable que contiene:

i) del 75 al 100 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos seleccionados del grupo que se compone de: ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico y/o ácidos dicarboxílicos aromáticos y un compuesto de dihidroxi alifático;
ii) del 0 al 25 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de poli(ácido láctico);
iii) del 10 a 25 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de carbonato de calcio;
iv) del 3 al 15 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de talco;
v) del 0 al 1 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de un copolímero que contiene grupos epoxi a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico;
vi) del 0 al 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

2. Lámina de poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la suma de las carga iii y iv, con respecto al peso total de los componentes i a v, es del 15 al 30 % en peso.

3. Lámina de poliéster biodegradable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, que contiene:

vi) del 0,1 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

4. Lámina de poliéster biodegradable de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en la que el poliéster biodegradable (componente i) es un poliéster alifático-aromático seleccionado del grupo que se compone de: tereftalato secabato de polibutileno (PBSeT) o tereftalato succinato de polibutileno (PBST).

5. Lámina de poliéster biodegradable de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en la que el poliéster biodegradable (componente i) es un poliéster alifático seleccionado del grupo que se compone de: succinato de polibutileno (PBS), succinato secabato de polibutileno (PBSSe), secabato de polibutileno (PBSe).

6. Uso de la lámina de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2 para la preparación de bolsas para la compra, bolsas de compostaje o sacos para los cubos de basura orgánica.

7. Uso de la lámina de poliéster de acuerdo con la reivindicación 3 para la fabricación de productos agrícolas seleccionados del grupo que se compone de láminas de mantillo, láminas de cubierta, láminas para silos, cintas de láminas, tejidos, materiales no tejidos, clips, materiales textiles, hilos, redes de pesca, embalajes exteriores, sacos para mercancías pesadas, macetas.

8. Procedimiento para la preparación de láminas de mantillo que contienen:

i) del 75 al 100 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos seleccionados del grupo que se compone de ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico y/o ácidos dicarboxílicos aromáticos y un compuesto de dihidroxi alifático;
ii) del 0 al 25 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de poli(ácido láctico);
iii) del 10 a 25 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de carbonato de calcio;
iv) del 3 al 15 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de talco;
v) del 0 al 1 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de un copolímero que contiene grupos epoxi a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico;
vi) del 0,1 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

9. Lámina de poliéster biodegradable que contiene:

i) del 80 al 95 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y un compuesto de dihidroxi alifático;
ii) del 5 al 20 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a ii, de poli(ácido láctico);
iii) del 10 al 20 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de carbonato de calcio;
iv) del 5 al 10 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de talco;
v) del 0 al 1 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de un copolímero que contiene grupos epoxi a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico;
vi) del 0 al 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

10. Lámina de poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 9, que contiene del 0,01 al 0,5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a v, de un copolímero que contiene grupos epoxi a base de estireno,

éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico.

11. Lámina de poliéster biodegradable de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 10, en la que el poliéster biodegradable (componente i) es un poliéster alifático-aromático seleccionado del grupo que se compone de: tereftalato adipato de polibutileno (PBAT), tereftalato secabato de polibutileno (PBSeT) o tereftalato succinato de polibutileno (PBST).

12. Lámina de poliéster biodegradable de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 10, en la que el poliéster biodegradable (componente i) es un poliéster alifático seleccionado del grupo que se compone de: succinato de polibutileno (PBS), adipato de polibutileno (PBA), succinato adipato de polibutileno (PBSA), succinato secabato de polibutileno (PBSSe), secabato de polibutileno (PBSe).

13. Mezcla madre que contiene

i) del 75 al 95 % en peso, con respecto al peso total de los componentes, de un poliéster biodegradable seleccionado del grupo que se compone de: poliéster, a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y compuesto de dihidroxi alifático, y poli(ácido láctico);
vi) del 5 al 25 % en peso, con respecto al peso total de los componentes, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

14. Procedimiento para la fabricación de un producto agrícola usando una mezcla madre de acuerdo con la reivindicación 13.