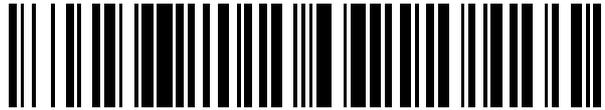


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 926**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2012 E 12730494 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2726550**

54 Título: **Artículo producido mediante termoformado**

30 Prioridad:

30.06.2011 EP 11172188

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

03.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SIEGENTHALER, KAI, OLIVER;
AUFFERMANN, JÖRG;
BUSSMANN, MARTIN y
MOLAWI, KIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 552 926 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

Artículo producido mediante termoformado

La presente invención se refiere a un artículo producido mediante termoformado, el cual contiene:

- 5 i) 50 a 85 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable con un MVR (Melt Volume Rate o tasa de volumen fundido) (190°C, 2,16 kg) de 1 a 15 cm³/10 min el cual contiene:
- a) 90 a 100 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de ácido succínico;
- b) 0 a 10 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos de C₆-C₂₀;
- c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de 1,3-propandiol o 1,4-butandiol;
- d) 0,05 a 1 % en peso, respecto de los componentes a hasta c de un alargador de cadena o ramificador;
- 10 ii) 15 a 50 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de poli(ácido láctico);
- iii) 10 a 50 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de al menos un material de carga mineral;
- iv) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de una mezcla de sal nutritiva que contiene al menos dos componentes seleccionados del grupo que consiste en: anión o catión que contiene nitrógeno, anión que contiene azufre, anión que contiene fósforo y catión seleccionado del grupo compuesto por K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y Fe^{2/3+}.
- 15

Además, la invención se refiere a métodos para producir los artículos arriba mencionados.

- Las mezclas poliméricas biodegradables, provistas con material de carga, las cuales contienen un polímero blando como, por ejemplo, un poliéster alifático-aromático (PBAT por polibutirato adipato tereftalato) y un polímero rígido como, por ejemplo, poli(ácido láctico) (PLA), son conocidas de la US 6,573,340, de la DE 198 57 067 A1 y de la WO 2005/063883. Sin embargo, los artículos producidos a partir de las mismas mediante termoformado no siempre convienen plenamente respecto de la resistencia a la deformación por calor, de la conducta de tensión-elongación (módulo de elasticidad) y de la biodegradabilidad.
- 20

- Por consiguiente, el objetivo de la presente invención era proporcionar artículos, producidos mediante termoformado, los cuales no presentaran las desventajas arriba mencionadas. El objetivo era principalmente proporcionar un plástico suficientemente rígido con una resistencia a la deformación por calor que fuera suficiente para las aplicaciones en el campo de los alimentos calientes. Además, la velocidad de biodegradabilidad debe ser suficientemente alta para que un artículo con espesores de paredes de 50 µm a 2 mm obtenga una certificación de conformidad con ISO 17088 y/o EN 13432 y/o ASTM D6400.
- 25

De manera sorprendente se optimiza un artículo, producido mediante termoformado, el cual contiene:

- 30 i) 50 a 85 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable con una MVR (190°C, 2,16 Kg) de 1 a 15 cm³/10 min que contiene:
- a) 90 a 100 % molar, preferentemente 90 a 99,5 % molar respecto de los componentes a hasta b, de ácido succínico;
- b) 0 a 10 % molar, preferentemente 0,5 a 10 % molar respecto de los componentes a hasta b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos de C₆-C₂₀;
- 35 c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de 1,3-propandiol o 1,4-butandiol;
- d) 0,05 a 1 % en peso, respecto de los componentes a hasta c de un alargador de cadena o ramificador;
- ii) 15 a 50 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de poli(ácido láctico);
- iii) 10 a 50 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de al menos un material de carga mineral y
- 40 iv) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de una mezcla de sal nutritiva que contiene al menos dos componentes seleccionados del grupo compuesto por: anión o catión que contiene nitrógeno, anión que contiene azufre, anión que contiene fósforo y catión seleccionado del grupo compuesto por K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y Fe^{2/3+} tanto respecto de la mecánica, de la resistencia a la deformación por calor como del comportamiento biodegradable.

Los componentes i a iii son principalmente responsables del interesante perfil de propiedades del artículo. El componente i garantiza una alta resistencia a la deformación por calor y simultáneamente una buena biodegradabilidad; el componente ii proporciona la rigidez necesaria y además mejora la biodegradabilidad mediante un mecanismo de degradación complementario. El material de carga mineral iii) mejora las propiedades mecánicas tales como el módulo elástico y la resistencia a la deformación por calor y, principalmente la creta, favorece la biodegradabilidad.

A continuación la invención se describe con más detalle.

Los poliésteres i alifáticos, adecuados para la invención, se describen más detalladamente en la WO 2010/034711 a la cual se hace referencia aquí de manera expresa.

10 Los poliésteres i están compuestos por lo regular tal como sigue:

a) 90 a 99,5 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de ácido succínico;

b) 0,5 a 10 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos de C₈-C₂₀;

c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de 1,3-propandiol o 1,4-butandiol y

15 d) 0,05 a 1 % en peso, respecto del peso total de los componentes a hasta c, de un alargador de cadena o agente de ramificación.

La síntesis de los copoliésteres descritos se efectúa preferentemente en una reacción de policondensación directa de los componentes individuales. Los derivados de ácido dicarboxílico se hacen reaccionar en este caso conjuntamente con el diol en presencia de un catalizador de transesterificación para producir el policondensado de alto peso molecular. Por otra parte, el poliéster también puede obtenerse mediante transesterificación de poli(succinato de butileno) (PBS) con ácidos dicarboxílicos de C₈-C₂₀ en presencia de diol. Como catalizadores se emplean habitualmente catalizadores de zinc, aluminio y principalmente de titanio. Los catalizadores de titanio, tales como ortotitanato de tetra(isopropilo) y principalmente titanato de tetraisobutoxi (TBOT), en comparación con los catalizadores de estaño, antimonio, cobalto y plomo, tales como por ejemplo el octanoato de estaño, utilizados frecuentemente en la bibliografía, tienen la ventaja de que las cantidades residuales del catalizador o productos derivados del catalizador, remanentes en el producto, son menos tóxicas. Este hecho es particularmente importante en los poliésteres biodegradables ya que estos llegan directamente al ambiente en calidad de bolsas de compost o películas de mantillo.

Una mezcla de los ácidos dicarboxílicos se calienta en general en presencia de un exceso de diol conjuntamente con el catalizador, por lo regular primero durante un lapso de aproximadamente 60-180 minutos a una temperatura interna de 170 a 230 °C y el agua producida se retira por destilación. A continuación, el material fundido del prepoliéster obtenido de esta manera se condensa habitualmente a una temperatura interna de 200 a 250 °C en el transcurso de 3 a 6 horas a presión reducida destilando el diol que se libera hasta una viscosidad deseada con un índice de viscosidad (IV) de 100 a 450 mL/g y preferentemente 120 a 250 mL/g.

35 Los copolímeros de la invención pueden prepararse además de acuerdo con los métodos descritos en WO 96/15173 y EP-A 488 617. Ha demostrado ser ventajoso hacer reaccionar primero los componentes a hasta c para producir un poliéster con un IV de 50 a 100 mL/g, preferentemente 60 a 80 mL/g y éste luego hacerlo reaccionar con alargadores de cadena d, por ejemplo con diisocianatos o con polimetacrilatos que contienen epóxido en una reacción de alargamiento de cadena para producir un poliéster con un IV de 100 a 450 mL/g, preferentemente 120 a 250 mL/g.

40 Como componente ácido a se emplean 90 a 99,5 % molar, respecto de los componentes ácidos a y b, preferentemente 91 a 99 % molar, y principalmente preferible 92 a 98 % molar de ácido succínico. El ácido succínico puede obtenerse de manera petroquímica y preferiblemente a partir de materias primas renovables tal como se describe, por ejemplo, en PCT/EP2008/006714. PCT/EP2008/006714 divulga un método biotecnológico para producir ácido succínico y 1,4-butandiol a partir de diversos carbohidratos con microorganismos de la clase de las *Pasteurellaceae*.

45 El componente ácido b se emplea en 0,5 a 10 % molar, preferentemente 1 a 9 % molar, y principalmente preferible 2 a 8 % molar respecto de los componentes ácidos a y b.

50 Por ácidos dicarboxílicos de C₈-C₂₀ b han de entenderse principalmente ácido tereftálico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico y/o ácido araquidónico. Se prefieren ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico. Los ácidos arriba mencionados, incluido el ácido tereftálico, pueden obtenerse a partir de materias primas renovables. Por ejemplo, el ácido sebácico puede obtenerse a partir del aceite de ricino. Los poliésteres de este tipo se caracterizan por un comportamiento biodegradable excelente [bibliografía: Polym. Degr. Stab. 2004, 85, 855-863].

Los ácidos dicarboxílicos a y b pueden emplearse como ácido libre o en forma de derivados formadores de ésteres. Como derivados formadores de ésteres también pueden mencionarse principalmente los ésteres dialquílicos de C₁ a C₆, tales como ésteres de dimetilo, dietilo, di-n-propilo, di-isopropilo, di-n-butilo, di-iso-butilo, di-t-butilo, di-n-pentilo, di-iso-pentilo o di-n-hexilo. También pueden emplearse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos.

- 5 En este caso, los ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres pueden emplearse individualmente o como una mezcla.

Los dioles 1,3-propandiol y 1,4-butandiol también pueden obtenerse a partir de materias primas renovables. También pueden emplearse mezclas de los dos dioles. Debido a las altas temperaturas de fusión y a la mejor cristalización del copolímero formado, se prefiere como diol al 1,4-butandiol.

- 10 Por lo regular, al comienzo de la polimerización el diol (componente c) en relación con los ácidos (componentes a y b) se ajusta en una proporción de diol a ácidos dicarboxílicos de 1,0 a 2,5:1 y preferentemente de 1,3 a 2,2 :1. Las cantidades excesivas de diol se extraen durante la polimerización de modo que al final de la polimerización se establezca una proporción aproximadamente equimolar. Por una proporción aproximadamente equimolar de diol/ácidos dicarboxílicos se entiende una proporción de 0,90 a 1,10.

- 15 Por lo regular se emplean 0,05 a 1 % en peso, preferentemente 0,1 a 0,9 % en peso y principalmente preferible en 0,1 a 0,8 % en peso, respecto del peso total de los componentes a hasta b, de un agente de reticulación d y/o alargador de cadena d' seleccionados del grupo compuesto por: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolina, anhídrido de ácido carboxílico como anhídrido maleico, epóxido (principalmente un poli (met)acrilato que contiene epóxido), un alcohol al menos trihídrico o un ácido carboxílico al menos trifuncional. Como alargador de cadena d' se toman en consideración isocianatos polifuncionales y principalmente difuncionales, isocianuratos, oxazolinas o epóxidos.

- 25 Alargadores de cadena así como alcoholes y derivados de ácido carboxílico con al menos tres grupos funcionales también pueden interpretarse como agentes de reticulación. Compuestos particularmente preferidos tienen de tres a seis grupos funcionales. A manera de ejemplo pueden mencionarse: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido de ácido piromelítico; trimetilolpropano, trimetiletano; pentaeritrol, poliéter-trioles y glicerina. Se prefieren polioles como trimetilolpropano, pentaeritrol y principalmente glicerina. Por medio de los componentes d pueden generarse poliésteres biodegradables con una viscosidad estructural. El comportamiento reológico de los materiales fundidos se mejora; los poliésteres biodegradables pueden procesarse más fácilmente, por ejemplo se extruden mejor en películas por solidificación del material fundido. Los compuestos d actúan de manera fluidificante, es decir que refuerzan la viscosidad estructural del polímero. La viscosidad disminuye bajo carga.

- 30 Regularmente es práctico adicionar los compuestos de reticulación (al menos trifuncionales) en un punto de tiempo anterior a la polimerización.

- 35 Como alargadores de cadena bifuncionales adecuados se entienden, por ejemplo, toluilen-2,4-diisocianato, toluilen-2,6-diisocianato, 2,2'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato o xilileno-diisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato o metileno-bis(4-isocianatoociclohexano). Particularmente se prefieren isoforondiisocianato y principalmente 1,6-hexametilendiisocianato.

- 40 Los poliésteres i tienen por lo regular un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de 5000 a 100000, principalmente en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 15000 a 50000 g/mol, un peso molecular medio ponderado (Mw) de 30000 a 300000, preferentemente 60000 a 200000 g/mol y una relación Mw/Mn de 1 a 6, preferentemente 2 a 4. El índice de viscosidad se encuentra entre 30 y 450, preferentemente de 50 a 400 g/mL (medido en o-diclorobenceno/fenol (proporción en peso de 50/50)). El punto de fusión se encuentra en el intervalo de 85 a 130, preferiblemente en el intervalo de 95 a 120°C.

- 45 Como componente rígido ii se emplea poli(ácido láctico) (PLA).

El poli (ácido láctico) se emplea preferiblemente con el siguiente perfil de propiedades:

- una tasa de volumen de fusión (MVR a 190° C y 2.16 kg según ISO 1133 de 0.5 a 15, principalmente de 1 a 10 ml/10 minutos)
- un punto de fusión por debajo de 240° C;
- 50 • un punto de transición vítrea (Tg) mayor a 55°C
- un contenido de agua menor a 1000 ppm

- un contenido residual de monómeros (lactida) menor a 0.3%
- un peso molecular mayor a 80 000 Dalton.

Los poli(ácidos lácticos) preferidos son, por ejemplo, NatureWorks® 6201 D, 6202 D, 6251 D, 3051 D y principalmente 4020 D o 4043 D así como tipos de poli(ácido láctico) cristalinos de la empresa NatureWorks.

5 El poli (ácido láctico) ii se emplea en un contenido porcentual en peso, respecto de los componentes i y ii, de 15 a 50%, preferentemente de 15 a 45% y principalmente preferible de 20 a 40%. De esta manera el poli (ácido láctico) ii forma preferiblemente la fase dispersa y el poliéster i la fase continua o es parte de una fase co-continua. Las mezclas de polímeros con poliéster i en la fase continua o como parte de una fase co-continua tienen una resistencia superior a la deformación por calor que las mezclas de polímeros en las que el poli (ácido láctico) ii forma la fase continua.

10 Por lo regular se emplean 10 a 50 % en peso, principalmente 10 a 40 y particularmente preferible 10 a 35%, respecto del peso total de los componentes i a iv, de al menos un material de carga mineral seleccionado del grupo compuesto por: creta, grafito, yeso, negros de carbón conductores, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wolastonita, mica, montmorillonita, talco y fibras minerales.

15 En calidad de materiales de carga particularmente se prefieren creta y talco. De manera interesante se ha comprobado que adicionando creta, pueden mejorarse aún más la biodegradabilidad de los artículos. Por lo contrario, con talco el módulo elástico puede incrementarse de manera más efectiva y mejorarse la resistencia a la deformación por calor.

20 Las mezclas de creta y talco han resultado ser particularmente ventajosas. A este respecto, se ha comprobado que es ventajosa una proporción de mezcla de 1 : 5 a 5 : 1, preferiblemente de 1 : 3 a 3 : 1 y principalmente de 1 : 2 a 1 : 1.

25 En el sentido de la presente invención se cumple la característica de "biodegradable" para un material o una mezcla de materiales en el caso que este material o esta mezcla de materiales presenten un grado porcentual de degradación biológica de al menos 90% después de 180 días, de conformidad con DIN EN 13432.

30 En general, la biodegradabilidad conduce a que se desintegren los poliésteres (o sus mezclas) en un lapso de tiempo razonable y detectable. La degradación puede efectuarse de manera enzimática, hidrolítica, oxidativa y/o por efecto de la radiación electromagnética, por ejemplo radiación UV, y casi siempre de manera preponderante por el efecto de microorganismos tales como bacterias, levaduras, hongos y algas. La biodegradabilidad puede cuantificarse, por ejemplo, mezclando el poliéster con compost y almacenando por un tiempo determinado. Por ejemplo, de acuerdo con DIN EN 13432 (que hace referencia a ISO 14855), se deja fluir aire libre de CO₂ a través de compost maduro durante el compostaje y éste se somete a un programa de temperatura definido. En este caso la biodegradabilidad se define por la proporción de liberación de CO₂ neto de la muestra (descontando la liberación de CO₂ a través del compost sin muestra) a la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra) como grado porcentual de la degradación biológica. Los poliésteres (o sus mezclas) biodegradables muestran por lo regular ya después de pocos días del compostaje manifestaciones inequívocas de degradación, tal como crecimiento de hongos y formación de grietas y agujeros.

35 Otros métodos para determinar la biodegradabilidad se describen a manera de ejemplo en ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4.

40 El termo-formado es un proceso de transformación de plásticos termoplásticos y también se denomina embutición.

Según el tipo de aparato, el producto semielaborado se introduce como rodillo de película o placas. La producción de las películas y placas se efectúa habitualmente con un extrusor de un tornillo con una herramienta de ranura amplia conectado a continuación y calandria para pulir de 3 rodillos.

45 También son ampliamente difundidos los artículos hechos de láminas (normalmente de 50 µm a 1 mm) como depósitos de cajas para bombones, empaque para "besos de espuma" (malvaviscos), piezas insertadas en las cajas de juegos, blísteres plegables para todos los artículos pequeños posibles en paredes de tramas perforadas en el comercio minorista, vasos para yogur o margarina. También se incluyen a los anteriores los blísteres para deslizar tarjetas, protectores de sellos y blísteres plegables difíciles de abrir, en los cuales se venden piezas pequeñas y los cuales se sueldan por medio de electrodos de alta frecuencia-HF.

50 Se procesan placas de un espesor entre 1 y 2 mm para bandejas para ordenar o clasificar, transportar, depósitos para transportar cargas pequeñas o piezas técnicas sencillas.

- 5 Para el termoformado son adecuadas principalmente mezclas de polímeros de los componentes i a iv con una MVR (190 °C, 2,16 kg) de acuerdo con ISO 1133 de 1 preferiblemente de 1 a 15 cm³/10 min, principalmente preferible de 4 a 15 cm³/10 min. Además, en estas mezclas de polímeros, han demostrado ser adecuados principalmente los poliésteres i que contienen 0.05 a 1 % en peso, preferiblemente de 0.01 a 0.9 % en peso y principalmente preferible de 0,1 a 0,8 % en peso, respecto de los componentes a hasta c, de un agente de ramificación. Como agentes de ramificación particularmente adecuados se han mostrado los polioles tales como el pentaeritritol o la glicerina.

Mediciones de aplicación industrial:

- 10 Los pesos moleculares Mn y Mw de los poliésteres parcialmente aromáticos se determinaron de acuerdo con DIN 55672-1 mediante SEC: medio de elución hexafluoroisopropanol (HFIP) + 0,05 % en peso de sal Ka de ácido trifluoroacético; la calibración se efectuó con un estándar de polimetilmetacrilato estrechamente distribuido.

La determinación de los índices de viscosidad se efectuó de acuerdo con la DIN 53728 parte 3, enero 3 de 1985, viscosimetría capilar. Se empleó un viscosímetro Micro-Ubbelohde, Tipo M-II. Como solvente se empleó la mezcla fenol/o-diclorobenceno en proporción de peso 50/50.

- 15 El módulo elástico se determinó por medio de un ensayo de tracción en láminas prensadas con un espesor de aproximadamente 420 µm de conformidad con ISO 527-3: 2003.

La resistencia al impacto Charpy se determinó de acuerdo con la ISO 179-2/1eU:1997. El espécimen de prueba (80mm x 10 mm x 4 mm), ubicado cerca de sus extremos como viga horizontal, se somete a prueba mediante un solo golpe de un péndulo, en cuyo caso la línea de impacto se encuentra en el medio entre los dos estribos del espécimen de prueba y el espécimen de prueba se dobla con una velocidad nominal constante alta (2,9 o 3,8 m/s).

- 20 La resistencia a la deformación por calor HDT-B se determinó según ISO 75-2:2004. Se somete un espécimen de prueba estándar a un doblado de tres puntos bajo carga constante a fin de generar una tensión de doblado (HDT/B 0.45 MPa), la cual se indica en la parte concerniente de esta norma internacional. La temperatura se incrementa con velocidad uniforme (120 K/h) y se mide el valor de temperatura al cual se alcanza un doblado estándar especificado, el cual corresponde al incremento especificado de elongación de curvatura (0.2%).

- 25 Las tasas de degradación de las mezclas de poliésteres biodegradables y de las mezclas producidas para comparación se determinaron tal como sigue:

- 30 De las mezclas de poliésteres biodegradables y de las mezclas producidas para comparación se produjeron, aplicando presión a 190 °C, películas con un espesor de 400 µm, respectivamente. Estas películas fueron cortadas respectivamente en piezas rectangulares con longitudes de borde de 2 x 5 cm. Se determinó el peso de estas piezas de la película. En un lapso de tiempo de cuatro semanas, las piezas de película, medidas en una lata plástica llena de tierra de compost humedecida, se calentaron en una cabina de secado a 58 °C. A intervalos de una semana se midió respectivamente el peso remanente de las piezas de la película. Suponiendo que la biodegradabilidad en estos casos puede considerarse como sólo un proceso superficial, para determinar el incremento de la disminución de peso obtenida (velocidad de la degradación biológica) se calculó la diferencia entre el peso medido después de una toma de muestra y la masa de la película antes de empezar el ensayo descontando la disminución del peso total promedio hasta la toma de muestra anterior. La reducción de masa obtenida se estandarizó además para la superficie (en cm²) tal como también para el tiempo entre la toma de muestra actual y la precedente (en d).

Las velocidades de degradación determinadas se relacionaron con la velocidad de degradación de PBS (= 100%).

Materiales de partida

- 40 Poliéster i:

a) Poli(succinato de butileno)

- 45 Primero se calentó butandiol (93,7 g, 130 % molar), ácido succínico (94,5 g, 100 % molar) y glicerina 0,2 g (0,1 % en peso) en presencia de orto-titanato de tetrabutilo TBOT (0.2 g) a 200 °C y durante 30 minutos se retiró destilando el agua generada. Es de prepoliéster se hizo reaccionar a continuación a presión reducida (< 5 mbar) para producir un polyester de alto peso molecular. Además, se destiló 1,4-butandiol a una temperatura de 250 °C. El poliéster obtenido presentó un IV de 171 mL/g.

b) Poli(succinato-cosuberato de butileno) (ácido succínico : ácido subérico = 90 : 10)

- 50 Butandiol (85,0 g, 130 % molar), ácido succínico (77,1 g, 90 % molar) y ácido subérico (12,6 g, 10 % molar) y glicerina 0,18 g (0,1 % en peso) se calentaron primero en presencia de TBOT (0,2 g) a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación se destiló 1.4-butandiol a presión reducida (< 5

mbar) y una temperatura interior máxima de 250 °C. Se sacó el poliéster y se analizó después de enfriar. El poliéster obtenido presentaba un índice de viscosidad de 170 mL/g.

c) Poli(succinato-co-sebacato de butileno) (ácido succínico : ácido sebácico = 95 : 5)

- 5 Butandiol (89.0 g, 130 % molar), ácido succínico (85.3 g, 95 % molar), ácido sebácico (7.7 g, 5 % molar) y glicerina 0,14 g (0,1 % en peso) se calentaron primero en presencia de TBOT (0.2 g) a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación, se destiló 1.4-butandiol a presión reducida (< 5 mbar) y una temperatura interior máxima de 250 °C. El poliéster se sacó y se analizó después de enfriar. El poliéster obtenido presentaba un índice de viscosidad de 227 mL/g y una MVR de 7,57 cm³/10 min.

d) Poli(succinato-co-sebacato de butileno) (ácido succínico : ácido sebácico = 90 : 10)

- 10 Butandiol (87,5 g, 130 % molar), ácido succínico (79.4 g, 90 % molar), ácido sebácico (15.1 g, 10 % molar) y glicerina 0,19 g (0,1 % en peso) se calentaron primero en presencia de TBOT (0.2 g) a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación se destiló 1.4-butandiol a presión reducida (< 5 mbar) y una temperatura interior máxima de 250 °C. Se sacó el poliéster y se analizó después de enfriar. El poliéster obtenido presentaba un índice de viscosidad de 252 mL/g.

- 15 e) Poli(succinat-co-azelato de butileno) (ácido succínico : ácido azelaico = 90 : 10)

- 20 Butandiol (92.0 g, 130 % molar), ácido succínico (83.4 g, 90 % molar), ácido azelaico (14.8 g, 10 % molar) y glicerina 0,19 g (0,1 % en peso) se calentaron primero en presencia de TBOT (0.2 g) a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación, se destiló 1.4-butandiol a presión reducida (< 5 mbar) y una temperatura interior máxima de 250 °C. El poliéster se sacó y se analizó después de enfriarse. El poliéster obtenido presentaba un índice de viscosidad de 214 mL/g.

f) Poli(succinato-co-brasilato de butileno) (ácido succínico : ácido brasílico = 90 : 10)

- 25 Butandiol (85 g, 130 % molar), ácido succínico (77.1 g, 90 % molar), ácido brasílico (18.1 g, 10 % molar) y glicerina 0,17 g (0,1 % en peso) se calentaron primero en presencia de TBOT (0.2 g) a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación se destiló 1.4-butandiol a presión reducida (< 5 mbar) y una temperatura interna máxima de 200 °C. Se sacó el poliéster y se analizó después de enfriarse. El poliéster obtenido presentaba un índice de viscosidad de 160 mL/g.

g) Poli(succinato-co-tereftalato de butileno) (ácido succínico: ácido tereftálico = 90 : 10)

- 30 Butandiol (90.8 g, 130 % molar), ácido succínico (82.4 g, 90 % molar), tereftalato de dimetilo (15.0 g, 10 % molar) y glicerina 0,18 g (0,1 % en peso) se calentaron primero en presencia de TBOT (0.2 g) a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación, se destiló 1.4-butandiol a presión reducida (< 5 mbar) y una temperatura interna máxima de 250 °C. Se sacó el poliéster y se analizó después de enfriarse. El poliéster obtenido presentaba un índice de viscosidad de 172 mL/g.

h) Poli(succinato de butileno) (PBS GreenPLA) de la empresa; La MVR se encuentra en 4,5 cm³/10 min (190°C, 2,16 kg)

- 35 i) sustancia de comparación PBS Bionolle® 1020) de la empresa Showa Highpolymer; la MVR se encuentra en 20-34 cm³/10 min (190°C, 2,16 kg)

Para determinar la biodegradabilidad se produjeron películas con un espesor de aproximadamente 420 µm por medio de una prensa de moldeo.

- 40 Tabla 1 - Velocidad de degradación biológica medida por medio de pérdida de masa de un cuerpo moldeado, estandarizado para la superficie del cuerpo moldeado. En relación con PBS (= 100%):

Ejemplo	Material	Velocidad de degradación relativa (pérdida de masa estandarizada) [%]
a	PBS	100
b	PBSSub 10%	450
c	PBSSe 5%	300
d	PBSSe 10%	700
e	PBSAz 10%	850
f	PBSBry 10%	1000
g	PBST 10%	260

Poli(ácido láctico) ii-1: 4043D de la empresa NatureWorks, MVR de 2,5 cm³/10 min (190°C, 2,16 kg)

Materiales de carga minerales

iii-1: creta de la empresa Omya, Omyafilm 764-OM

iii-1: talco de la empresa Mondominerals, Microtalc IT extra

5 Ejemplos

I) Preparación de las mezclas de polímero (AV1)

Los compuestos listados en la tabla 2 se elaboraron en un extrusor del tipo Coperion ZSB 40. Las temperaturas a la salida se ajustaron a 250°C. A continuación se granuló el material extrudido. Después de la preparación del material granulado se produjo una película plana con un espesor de 1,2 mm. Las temperaturas de procesamiento se ajustaron aquí a 190°C de temperatura de la composición.

Tabla 2 - Compuestos producidos mediante AV1; datos en porcentaje en peso

Compuesto	Poliéster i) i-c)	Poliéster i) i-h)	Poliéster i) i-i)	PLA ii-1)	Creta iii)-1).	Talco iii-2)
1	49			21	15	15
2		49		21	15	15
V-3			49	21	15	15

II) Producción de las piezas termoformadas

Aquí se utilizó una máquina de termo-formado semiautomática del tipo Illig UA100/4. Se generó un desempeño calorífico de 27,4 kW mediante un radiador de cerámica inferior y uno superior. La conversión se efectuó por medio de vacío. Para los ensayos se empleó una herramienta de copa de madera con un diámetro de fondo de 67,0 mm, una altura de 72,0 mm y un diámetro superior de 55,0 mm. El borde de la copa tenía un radio de aproximadamente 8,0 mm.

Ensayo 1:

Con los compuestos 1 y 2 se produjeron sin problemas películas planas con espesor de 1,2 mm. El calentamiento subsiguiente con los radiadores de cuarzo así como la conversión a la geometría de la copa se efectuó sin problemas.

Resultado: los compuestos 1 y 2 de la invención son adecuados para el termoformado de esta geometría de copa.

Ensayo comparativo 2:

La secuencia de ensayo (preparación de películas planas, calentamiento y termoformado con apoyo de vacío) se intentó realizar con el compuesto V-3. La producción de láminas planas también pudo efectuarse con V-3. Hubo diferencias en el comportamiento del calentamiento: mientras que los compuestos 1 y 2 no mostraron una comba significativa de las láminas calentadas, ni otros problemas durante el calentamiento, la película del compuesto V-3 presentó sitios localizados que se combaron. Cuando más tarde (de manera puramente óptica) el material alcanzó el punto de ablandamiento, se perdió completamente la estabilidad necesaria de la película y se agrietó (formación de agujero). Los ensayos se repitieron respectivamente al menos 5 veces. Los resultados descritos fueron reproducibles.

REIVINDICACIONES

1. Artículo producido mediante termoformado que contiene:
- i) 50 a 85 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable con una MVR (190°C, 2,16 kg) de 1 a 15 cm³/10 minutos, el cual contiene:
- 5 a) 90 a 100 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de ácido succínico;
- b) 0 a 10 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos de C₆-C₂₀;
- c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de 1,3-propandiol o 1,4-butandiol;
- d) 0,05 a 1 % en peso, respecto de los componentes a hasta c de un agente de alargamiento de cadena o de ramificación;
- 10 ii) 15 a 50 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de poli(ácido láctico);
- iii) 10 a 50 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de al menos un material de carga mineral;
- iv) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de una mezcla de sal nutritiva que contiene al menos dos componentes seleccionados del grupo compuesto por: anión o catión con contenidos de nitrógeno, anión que contiene azufre, anión que contiene fósforo y catión seleccionado del grupo compuesto por K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y Fe^{2/3+}.
- 15 2. Artículo según la reivindicación 1, en el cual el componente b en el poliéster i es 0,5 a 10 % molar de un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo compuesto por ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico.
- 20 3. Artículo según la reivindicación 1 o 2, en el cual el poliéster i forma la fase continua o parte de una fase co-continua.
4. Artículo según la reivindicación 1 a 3, en el cual el material de carga iii es creta.
5. Artículo según la reivindicación 1 a 3, en el cual el material de carga iii es talco.
6. Artículo según la reivindicación 1 a 3, en el cual el material de carga iii es una mezcla de talco y creta en una proporción de 1:5 a 5:1.
- 25 7. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 6 con un espesor de pared de 50 µm a 2 mm.
8. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 6 con un módulo E según ISO 527-3 de 1200 a 4500 MPa y una temperatura de HDT-B según ISO 75-2 de 60 a 115 °C.