

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 948**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2012** **E 12729630 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015** **EP 2726549**

54 Título: **Artículo producido mediante moldeado por inyección**

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 y
AUFFERMANN, JÖRG

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 552 948 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 moldeado por inyección

La presente invención se refiere a un artículo producido mediante moldeado por inyección, 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 una MVR (Melt Volume Rate o tasa de volumen fundido) (190°C, 2,16 kg) según ISO 1133 de 10 a 100 cm³/10 min el cual contiene:
- 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;
- 10 d) 0 a 0,1 % en peso, respecto de los componentes a hasta c de un agente de alargamiento de cadena o de ramificación;
- 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 uno o varios materiales de carga minerales, en cuyo caso al menos un material de carga es creta;
- 15 iv) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de una mezcla de sal nutriente que contiene al menos dos componentes seleccionados del grupo compuesto por: anión o catión con contenido 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+}.

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

- 20 Las mezclas poliméricas biodegradables, provistas con material de carga, las cuales contienen un polímero alifático-aromático (PBAT) y un polímero rígido como, por ejemplo, poli(ácido láctico) (PLA), son conocidas de la US 6,573,340 y de la WO 2005/063883. Sin embargo, los artículos producidos a partir de las mismas mediante moldeado por inyección pueden no convencer siempre respecto de la resistencia a la deformación por calor, de la conducta de tensión-elongación (módulo de elasticidad) y de la biodegradabilidad.
- 25 A partir de la DE 198 57 067 se conocen monofilamentos que contienen poli(succinato de butileno) (PBS), poli(ácido láctico) y talco. Las mezclas de polímero mencionadas presentan una biodegradabilidad demasiado baja para numerosas aplicaciones de moldeado por inyección.

- 30 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención era proporcionar artículos, producidos mediante moldeado por inyección, 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.

De manera sorprendente se optimiza un artículo producido mediante moldeado por inyección que contiene:

- 35 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) según ISO 1133 de 10 a 100 cm³/10 min que contiene:
- 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;
- 40 d) 0 a 0,1 % en peso, respecto de los componentes a hasta c de un agente de alargamiento de cadena o de ramificación;
- 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 uno o varios materiales de carga minerales, en cuyo caso al menos un material de carga es creta;

iv) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de una mezcla de sal nutriente que contiene al menos dos componentes seleccionados del grupo compuesto por: anión o catión con contenido de nitrógeno, anión que contiene azufre, anión que contiene fósforo y catión seleccionado del grupo compuesto por K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y $Fe^{2/3+}$

5 tanto respecto de la mecánica, de la resistencia a la deformación por calor como del comportamiento biodegradable.

Los componentes i a ii) 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.

10

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.

15 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 C_8-C_{20} ;

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

20 d) 0 a 0,1 % en peso, respecto del peso total de los componentes a hasta c, de un agente de alargamiento de cadena o 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 C_8-C_{20} 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.

25

30

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 50 a 450 mL/g y preferentemente 95 a 200 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 50 a 450 mL/g, preferentemente 95 a 200 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

50

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.

- 5 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].
- 10 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.
- 15 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.
- 20 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.
- 25 Por lo regular se emplean 0 a 1 % en peso, preferentemente 0,01 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, oxazolona, 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, oxazolininas o epóxidos.
- 30 Alargadores de cadena así como alcoholes o 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, trimetiloletano; pentaeritritol, poliéter-trioles y glicerina. Se prefieren polioles como trimetilolpropano, pentaeritritol 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.
- 35 Regularmente es práctico adicionar los compuestos de reticulación (al menos trifuncionales) en un punto de tiempo anterior a la polimerización.
- 40 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-hexametilenodiisocianato, isoforondiisocianato o metileno-bis(4-isocianatoociclohexano). Particularmente se prefieren isoforondiisocianato y principalmente 1,6-hexametilendiisocianato.
- 45 Los poliésteres i tienen por lo regular un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de 8000 a 100000, principalmente en el intervalo de 8000 a 50000 g/mol, un peso molecular medio ponderado (Mw) de 10000 a 300000, preferentemente 10000 a 120000 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 200 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.
- 50 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 40, principalmente de 15 a 25 ml/10 minutos)

- un punto de fusión por debajo de 240° C;
- un punto de transición vítrea (T_g) mayor a 55°C
- un contenido de agua menor a 1000 ppm
- un contenido residual de monómeros (lactida) menor a 0.3%

5 • un peso molecular mayor a 80 000 Dalton.

Los poli(ácidos lácticos) preferidos son, por ejemplo, NatureWorks® Ingeo 6201 D, 6202 D, 6251 D, 3051 D y principalmente 3051 D o 3251 D así como tipos de poli(ácido láctico) cristalinos de la empresa NatureWorks.

10 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.

15 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. De manera interesante se ha comprobado que adicionando creta, pueden mejorarse aún más la biodegradabilidad de los artículos. La creta está contenida de manera obligatoria en las mezclas de la invención en calidad de material de carga. La creta se adiciona preferentemente en un 5 a 35 % en peso, preferible en 8 a 30 % en peso, principalmente preferible en 10 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv. Por lo contrario, con talco el módulo elástico puede incrementarse de manera más efectiva y mejorarse la resistencia a la deformación por calor. En calidad de material de carga particularmente se prefiere la combinación de creta y talco.

25 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.

30 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.

35 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.

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

45 El moldeado por inyección, que también se denomina moldeo por inyección o proceso de moldeo por inyección, es un método de conformado que se usa muy frecuentemente en el procesamiento de plásticos. En el moldeo por inyección pueden producirse piezas moldeadas utilizables directamente de manera extremadamente económica en gran cantidad de número. El proceso funciona de manera simplificada tal como sigue: en una máquina de moldeado por inyección, la cual se compone de un cilindro capaz de calentarse, en el cual gira un tornillo sinfín, se funde el respectivo material termoplástico ("composición de moldeo"), y se inyecta en un molde de metal ("herramienta" o "dado"). El espacio vacío de la herramienta determina la forma y la estructura superficial de la pieza elaborada. Hoy en día pueden producirse notablemente piezas en el rango de menos de un gramo hasta de decenas de kilogramos.

ES 2 552 948 T3

Mediante moldeo por inyección pueden producirse objetos de consumo con alta exactitud, de manera económica y en un corto tiempo. La calidad de la superficie de la pieza respectiva puede seleccionarse de manera casi libre de los diseñadores técnicos. Desde superficies lisas para aplicaciones ópticas, pasando por relieves para áreas agradables al tacto, hasta modelos o grabados, pueden representar una diversidad de estructuras superficiales.

- 5 El proceso de moldeo por inyección es adecuado por razones económicas principalmente para la producción de grandes cantidades de piezas, ya que solamente los costes para el molde del moldeo por inyección constituyen una parte considerable de las inversiones necesarias. E incluso en el caso de herramientas sencillas, la adquisición es rentable solamente a partir de la producción de varios miles de piezas.

- 10 Para el moldeo por inyección son adecuadas principalmente mezclas de polímeros de los componentes i a iv con una MVR (190 °C, 2,16 kg) según ISO 1133 de 10 a 100 cm³/10 min, preferiblemente de 10 a 80 cm³/10 min y principalmente preferible de 25 a 60 cm³/10 min. Además, en estas mezclas de polímeros han demostrado ser adecuados los poliésteres i, principalmente lineales, o solamente muy poco ramificados, los cuales contienen 0 a 0,1 % en peso respecto de los componentes a hasta c, de un agente de ramificación.

Mediciones de aplicación industrial:

- 15 Los pesos moleculares M_n y M_w 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.

- 20 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.

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.

- 25 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).

- 30 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%).

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

- 35 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).

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

Materiales de partida

Poliéster i:

a) Poli(succinato de butileno) (sistema de comparación)

- 50 Primero se calentaron butandiol (93,7 g, 130 mol%), ácido succínico (94,5 g, 100 mol%) 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 min se retiró destilando el agua generada. A continuación, este prepoliéster se convirtió en poliéster de alto peso molecular a presión reducida (< 5

mbar). Para esto se retiró destilando 1,4-butandiol hasta una temperatura de 250 °C. El poliéster obtenido presentaba un IV de 171 mL/g.

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

5 Butandiol (85,0 g, 130 mol%), ácido succínico (77,1 g, 90 mol%) y ácido subérico (12,6 g, 10 mol%) y glicerina 0,18 g (0,1 % en peso) se calentaron en presencia de TBOT (0,2 g) primero a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación se retiró destilando 1,4-butandiol a presión reducida (<5 mbar) y una temperatura interna máxima de 250 °C. El poliéster se sacó y se analizó después de enfriarse. 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)

10 Butandiol (89,0 g, 130 mol%), ácido succínico (85,3 g, 95 mol%), ácido sebácico (7,7 g, 5 mol%) y glicerina 0,14 g (0,1 % en peso) se calentaron en presencia de TBOT (0,2 g) primero a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación se retiró destilando 1,4-butandiol a presión reducida (<5 mbar) y una temperatura interna 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.

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

20 Butandiol (87,5 g, 130 mol%), ácido succínico (79,4 g, 90 mol%), ácido sebácico (15,1 g, 10 mol%) y glicerina 0,19 g (0,1 % en peso) se calentaron en presencia de TBOT (0,2 g) primero a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación se retiró destilando 1,4-butandiol a presión reducida (<5 mbar) y una temperatura interna máxima de 250 °C. El poliéster se sacó y se analizó después de enfriarse. El poliéster obtenido presentaba un índice de viscosidad de 252 mL/g.

e) Poli(succinato-co-azelaato de butileno) (ácido succínico : ácido azelaico = 90 : 10)

25 Butandiol (92,0 g, 130 mol%), ácido succínico (83,4 g, 90 mol%), ácido azelaico (14,8 g, 10 mol%) y glicerina 0,19 g (0,1 % en peso) se calentaron en presencia de TBOT (0,2 g) primero a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación se retiró destilando 1,4-butandiol a presión reducida (<5 mbar) y una temperatura interna 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)

30 Butandiol (85 g, 130 mol%), ácido succínico (77,1 g, 90 mol%), ácido brasílico (18,1 g, 10 mol%) y glicerina 0,17 g (0,1 % en peso) se calentaron en presencia de TBOT (0,2 g) primero a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación se retiró destilando 1,4-butandiol a presión reducida (<5 mbar) y una temperatura interna máxima de 250 °C. El poliéster se sacó 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)

35 Butandiol (90,8 g, 130 mol%), ácido succínico (82,4 g, 90 mol%), tereftalato de dimetilo (15,0 g, 10 mol%) y glicerina 0,18 g (0,1 % en peso) se calentaron en presencia de TBOT (0,2 g) primero a 200 °C. El material fundido se mantuvo durante 80 minutos a esta temperatura. A continuación se retiró destilando 1,4-butandiol a presión reducida (<5 mbar) y una temperatura interna máxima de 250 °C. El poliéster se sacó y se analizó después de enfriarse. El poliéster obtenido presentaba un índice de viscosidad de 172 mL/g.

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

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

Ejemplo	Material	Velocidad de degradación relativa (pérdida de masa estandarizada) [%]
g	PBST 10%	260

Poli(ácido láctico) ii-1: 4043D de la empresa NatureWorks

Materiales de carga minerales

iii-1: Creta de la empresa Omya

5 iii-1: Talco de la empresa Mondominerals

Ejemplos

I) Preparación de las mezclas de polímero

Instrucciones generales (AV1)

10 La preparación de la mezcla de polímeros V1 y V2 se efectuó con un extrusor de doble tornillo con marcha libre de fluctuaciones de la empresa Coperion. El diámetro de tornillo era de 26mm y el extrusor presentaba una proporción L/D de 40. La temperatura de extrusión se encontraba entre 150°C y 240°C. El polímero se inyectó a la zona 0 a temperatura ambiente. Para los ejemplos 3 a 5 se utilizó el mismo extrusor en las mismas condiciones de producción. Los materiales de carga se dosificaron en la zona 4 mediante HotFeed. Las siguientes zonas 5 y 6 sirvieron para la dispersión. En las zonas 7 y 8 se desgastificó y la zona 9 sirvió para distribución.

15 Tabla 2 - Compuestos preparados mediante AV1; indicaciones en porcentaje en peso

Ejemplo	PBS	PBSSe (5 mol% Se)	PLA	Talco	Creta
V-1	70		30		
V-2	55		45		
V-3		49	21	30	30
4		49	21		
5		49	21	30	10

II) Preparación de los cuerpos moldeados

20 Los especímenes de prueba utilizados ser prepararon por medio de moldeo por inyección a temperaturas de la composición entre 150 y 200 °C y una temperatura de herramienta entre la temperatura ambiente y 60 °C. Para los ensayos se utilizaron especímenes de prueba estándar tal como se especifican en la ISO 20753. Las velocidades de desintegración se determinaron en plaquetas con dimensiones de 60 x 60 x 1 mm³.

Tabla 3 - Tasa de desintegración relativa de las diversas mezclas de poliésteres/PLA sin material de carga

Ejemplo	Material	Tasa de desintegración, relativa [%]
V-1	PBS/PLA (70 : 30)	100
M-c	PBSSe (5% Se)/PLA (70 : 30)	240
M-d	PBSSe (10% Se)/PLA (70 : 30)	714
M-g	PBST (5% T)/PLA (70 : 30)	110

25 La tasa de desintegración relativa de las mezclas diversas de poliéster/PLA fue investigada, incubando respectivamente 30 cuerpos moldeados (plaquetas, 60 x 60 x 1 mm³) durante 12 semanas en compost. Las cantidades de los residuos de plástico que quedaron después de la incubación en el desagüe del tamiz se compararon y de esta manera se determinó la velocidad de desintegración relativa y se puso en lista de la tabla 3.

Tabla 4 - Datos térmicos y mecánicos de poliéster/mezclas de poliésteres de los cuerpos moldeados (plaquetas, 60 x 60 x 1 mm³ según ISO 20753)

Ejemplo	Material	Módulo E ^a [MPa]	Charpy, sin muesca ^b [kJ/m ²]	HDT-B ^c [°C]
a	PBS	569	n.d.	89
c	PBSSe 5%	440	n.d.	n.d.

ES 2 552 948 T3

Ejemplo	Material	Módulo E ^a [MPa]	Charpy, sin muescar ^b [kJ/m ²]	HDT-B ^c [°C]
d	PBSSe 10%	395	n.d.	n.d.
g	PBST 10%	378	n.d.	n.d.
V-1	PBS + PLA (70 : 30)	1106	218	71
V-2	PBS + PLA (55: 45)	1511	252	55
V-3	PBSSe 5% + PLA + talco (49 : 21 : 30)	3256	42	90
4*	PBSSe 5% + PLA + creta (49 : 21 : 30)	1597	180	73
5*	PBSSe 5%+ PLA + talco + creta (49 : 21 : 20 : 10)	2776	46	88
^a Módulo E según ISO 527-3: 2003 ^b Resistencia al impacto Charpy según ISO 179-2/1 eU: 1997 ^c HDT-B según ISO 75-2:2004 * Ejemplo de referencia				

Los resultados indicados en la tabla 4 muestran que los cuerpos moldeados producidos a partir de las mezclas de la invención 4 y 5 presentaban una combinación muy ventajosa de propiedades mecánicas (módulo elástico alto) y térmicas (buena resistencia a la deformación por calor).

5 Tabla 5: Mediciones de la degradación según ISO 17088 (2008) en plaquetas (60x60x1 mm)

Ejemplo	Degradación después de 12 semanas	Norma de degradación ISO 17088
V-3	Sin degradación completa Ø tamaño de partícula 2 x 2 cm	No cumple
4*	Degradación casi completa Ø tamaño de partícula 1 x 1 cm	Cumple
* Ejemplo de referencia		

Simultáneamente, de los resultados de la tabla 5 para las mezclas de la invención es posible reconocer una tasa de degradación mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Artículo producido mediante moldeado por inyección 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) según ISO 1133 de 10 a 100 cm³/10 min que contiene:
- 5 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;
- d) 0 a 0,1 % 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 uno o varios materiales de carga minerales, en cuyo caso al menos un material de carga es creta;
- iv) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de una mezcla de sal nutriente que contiene al menos dos componentes seleccionados del grupo compuesto por: anión o catión con contenido 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 un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo compuesto por ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico.
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.
- 20
4. Artículo según la reivindicación 1 a 3, en el cual el material de carga iii es una mezcla de tal como y creta en una proporción de 1:5 a 5:1.
5. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 4 con un espesor de pared de 50 µm a 2 mm.
6. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 4 con un módulo de elasticidad según ISO 527-3 de 1200 a 4500 MPa y una temperatura de HDT-B según ISO 75-2 de 60 a 115 °C.
- 25