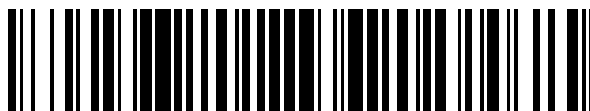


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 982**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2012 E 12735903 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2736973**

54 Título: **Película de poliéster biodegradable**

30 Prioridad:

29.07.2011 EP 11175967

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LOOS, ROBERT;
YANG, XIN;
AUFFERMANN, JÖRG y
FREESE, FRANZISKA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 553 982 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

Película de poliéster biodegradable

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

- 5 i) 80 a 95 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y de un compuesto de hidroxilo alifático;
- ii) 5 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de polihidroxialcanoato;
- iii) 10 a 25 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de carbonato de calcio;
- iv) 3 a 15 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de talco;
- v) 0 a 30 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de poli (ácido láctico) y/o almidón;
- 10 vi) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, 2-(4,6-bis-fenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

La invención se refiere, además, al uso de estas películas de poliéster, principalmente para aplicaciones agrícolas tales como películas de mantillo.

15 Las películas de poliéster (películas laminadas en frío con 250 micrómetros de espesor) hechas de los componentes i y ii se mencionan ya en la EP-A 2 330 157. De manera específica se divulgan mezclas en el rango de 25 a 75 % en peso de poliéster alifático-aromático (componente i) y 25 a 75 % en peso de polihidroxialcanoato (componente ii), preferiblemente poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato). No obstante, estas películas no convencen principalmente respecto de la capacidad para rasgarse.

20 El objetivo de la presente invención fue proporcionar películas de poliéster biodegradable con una capacidad mejorada para rasgarse.

De manera sorprendente se ha encontrado que las películas de poliéster mencionadas al principio con un contenido de polihidroxialcanoato de solamente 5 a 20 % en peso presentan mejores capacidades para rasgarse.

25 También se ha encontrado que la capacidad para rasgarse pueden mejorar aún más si a las películas de la invención se adicionan 10 a 25 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a v, de carbonato de calcio (componente iii).

30 Las películas de poliéster biodegradable, provistas con material de carga, se conocen de la WO2002/016468 y de la CN101508791. En la WO2010/118041 se divulga que la adición de carbonato de calcio de alta pureza amplía la ventana de procesamiento de los polihidroxialcanoatos. En la WO2010/118041 no se indica la influencia del carbonato de calcio en la capacidad de rasgarse de las películas hechas de polihidroxialcanoatos y principalmente de películas a base de la mezcla de acuerdo con la invención de poliésteres alifáticos-aromáticos y polihidroxialcanoatos.

35 Otro objetivo de la presente invención fue desarrollar mezclas de poliésteres que pudieran procesarse en películas extruidas por soplado. Las películas delgadas, es decir películas con un espesor menor a 50 o preferiblemente menor a 30 µm, por lo regular se producen mediante extrusión por soplado. Para esto son necesarias mezclas de polímero que presenten una viscosidad y estabilidad al soplado determinadas.

La presente invención se refiere además a mezclas poliméricas extremadamente estables a la extrusión por soplado, las cuales, además de los componentes antes mencionados i a iii, contienen 3 a 15 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a v, de talco.

40 En ninguno de los documentos antes mencionados se indica la combinación ventajosa de los materiales de carga carbonato de calcio (componente iii) y talco (componente iv).

45 Las películas de poliéster biodegradable pueden emplearse, a manera de ejemplo, en películas de uso agrícola. Además del requisito de la alta resistencia al desgarre, aquí es decisiva la estabilidad frente a la luz del sol, principalmente para películas transparentes de uso agrícola. Las películas de uso agrícola tinturadas de negro (negro de carbón) tienen ya un efecto absorbente de rayos UV, aunque también se absorbe la radiación térmica por lo cual se deja pasar menos calor al suelo y de esta manera, al menos para determinados tipos de cultivo como, por ejemplo, melones o maíz, puede lograrse un rendimiento/anticipación de cosecha más bajos.

Principalmente para aplicaciones agrícolas se usan absorbentes de UV (vi) los cuales se basan en un cromóforo extremadamente estable, el cual pertenece a la clase de las triazinas y disponen de una capacidad de absorción extraordinaria. Gracias a su muy alto grado de absorción, así como a una curva de absorción muy amplia, este absorbente de UV sobrepasa a todos los otros absorbentes de UV hoy día empleados en el rango de longitud de onda de 290 y 350 nm. Además, el absorbente de UV dispone de una estabilidad a la luz sobresaliente y de una volatilidad mínima, por lo cual en el transcurso del tiempo casi no cambia el poder de absorción.

De la WO 2009/071475 se conocen películas de uso agrícola a base de, por ejemplo, polietileno las cuales contienen en calidad de estabilizante hidroxifenil-triazina. Las películas de poliéster a base de PMMA también se mencionan en la WO 2009/071475. Las películas de poliéster biodegradable no se describen explícitamente en la WO 2009/071475. Las películas transparentes, biodegradables, de uso agrícola, a base de un poliéster biodegradable que se compone de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y de un compuesto de dihidroxilo alifático presentan en la práctica con frecuencia una vida útil demasiado corta, según el espesor de pared, de 2 semanas. Para la estabilización ante UV de las películas de uso agrícola habitualmente se recomiendan agentes de protección de luz tales como absorbentes de UV y estabilizantes HALS, o una combinación de ambos. Los absorbentes de UV filtran la parte ultravioleta de la luz por lo cual la energía de la luz absorbida se transforma en calor. Empleando estabilizantes HALS, se impiden la reacción de productos de disociación formados mediante foto-oxidación en el polímero. Gracias a la combinación de las sustancias activas mencionadas se logra un efecto sinérgico para contener los dos mecanismos dañinos diferentes. Los estudios del poliéster aromático de la marca Ecoflex® (BASF SE) han dado como resultado que los absorbentes de UV a base de hidroxifenil-triazina, tal como Tinuvin® 1577, incluso en combinación con un estabilizante HALS tal como Tinuvin® 111 o un absorbentes de UV a base de benzofenona como Uvinul® 3008, conducen a un efecto estabilizante determinado que, sin embargo, no es suficiente para películas transparentes de uso agrícola, principalmente con espesor de pared bajo.

Además, estas películas de uso agrícola pueden no convencer respecto de su resistencia al desgarre, ante todo en formas de realización delgadas (por debajo de 30 µm).

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención era proporcionar películas biodegradables, preferiblemente transparentes, de uso agrícola con vidas útiles más largas en el campo y resistencia superior al desgarre.

Por consiguiente, se ha desarrollado una película de poliéster biodegradable que contiene:

i) 80 a 95 % en peso, preferiblemente 85 a 95 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y de un compuesto de hidroxilo alifático;

ii) 5 a 20 % en peso, preferiblemente 5 a 15 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de polihidroxialcanoato;

iii) 10 a 25 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, de manera particularmente preferible 15 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de carbonato de calcio;

iv) 3 a 15 % en peso, preferiblemente 5 a 10 % en peso, de manera particularmente preferible 5 a 8 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de talco;

v) 0 a 30 % en peso, preferiblemente 3 a 15 % en peso, de manera particularmente preferible 5 a 10 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de poli (ácido láctico) y/o almidón;

vi) 0 a 2 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1,5 % en peso, de manera particularmente preferible 0,5 a 1,2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de 2-(4,6-bis-fenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

El uso del componente vi es práctico solamente para películas que se someten a la luz del sol de forma duradera, tales como por ejemplo las películas de uso agrícola.

Por consiguiente, se han encontrado preferiblemente películas de uso agrícola de la reivindicación 5 con los componentes i a vi, las cuales son mejoradas respecto de su resistencia al desgarre, así como también de su vida útil en el campo.

A continuación se describirá la invención con mayor detalle.

En teoría, para la producción de las mezclas de poliéster biodegradable de acuerdo con la invención se consideran en calidad de componente i todos los poliésteres a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y del compuesto alifático de dihidroxilo, los llamados poliésteres parcialmente aromáticos. Para estos poliésteres es común que sean biodegradables de acuerdo con la DIN EN 13432. Obviamente también son adecuadas en calidad de componente i las mezclas de varios poliésteres de este tipo.

- Por poliésteres parcialmente aromáticos (componente i) de acuerdo con la invención también deben entenderse los derivados de poliéster tales como poliésterésteres, poliésteramidas o poliésterésteramidas y poliésteruretanos. Los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados incluyen poliésteres lineales, sin alargamiento de cadena (WO 92/09654). Se prefieren poliésteres parcialmente aromáticos de cadena alargada y/o ramificados. Estos últimos son conocidos de los documentos mencionados al principio, WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o de la WO 98/12242, a los cuales se hace referencia de manera expresa.
- También se consideran las mezclas de diversos poliésteres parcialmente aromáticos. Los desarrollos más tempranos interesantes se basan en materias primas renovables (véanse WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 y WOA 2010/034710). Principalmente, por poliésteres parcialmente aromáticos se entienden productos tales como Ecoflex® (BASF SE) y Eastar® Bio, Origo-Bi® (Novamont).
- Entre los poliésteres parcialmente aromáticos, particularmente preferidos se cuentan los poliésteres que contienen como componentes esenciales a:
- A) un componente ácido de:
- a1) 30 a 99 % molar de al menos un ácido dicarboxílico alifático o de sus derivados formadores de ésteres o mezclas de los mismos
- a2) 1 a 70 % molar de al menos un ácido dicarboxílico aromático o su derivado formador de ésteres o mezclas de los mismos y
- B) 98 a 102 % molar respecto del componente ácido A de un componente diol B seleccionado de al menos un alcanodiol de C₂ a C₁₂ o mezclas de los mismos, y
- C) 0,01 a 3 % en peso respecto de los componentes A y B de un componente C seleccionado de
- c1) un compuesto con al menos tres grupos capaces de formar éster o amida,
- c2) un di- o poliisocianato,
- c3) un di- o poliepóxido
- o mezclas de c1) a c3).
- Como ácidos alifáticos y los derivados correspondientes a1 se consideran en general aquellos con 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono. Pueden ser tanto lineales como también ramificados. En teoría, no obstante, también pueden emplearse ácidos dicarboxílicos con una cantidad mayor de átomos de carbono, por ejemplo hasta 30 átomos de carbono.
- A manera de ejemplo pueden mencionarse: 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. En tal caso, los ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres pueden emplearse individualmente o como mezclas de dos o más de los mismos.
- Preferiblemente se emplea ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, o sus respectivos derivados formadores de ésteres o mezclas de los mismos. De manera particularmente preferible se emplea ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico o sus respectivos derivados formadores de ésteres o mezclas de los mismos. El ácido succínico, el ácido azelaico, el ácido sebácico y el ácido brasílico tienen además la ventaja de que pueden obtenerse a partir de materias primas renovables.
- Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados formadores de ésteres a2 pueden emplearse de manera individual o como mezclas de dos o más de los mismos. De manera particularmente preferible se utiliza el ácido tereftálico o sus derivados formadores de ésteres, tal como tereftalato de dimetilo.
- En términos generales, los dioles B se seleccionan entre alcanodiolos ramificados o lineales, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono, o cicloalcanodiolos con 5 a 10 átomos de carbono.
- Ejemplos de alcanodiolos adecuados son etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentandiol, 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, principalmente etilenglicol, 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.

De manera particularmente preferida se usan 1,4-butanodiol, principalmente en combinación con ácido adípico en calidad de componente a1) y 1,3-propanodiol, principalmente en combinación con ácido sebácico en calidad de componente a1). El 1,3-propanodiol tiene además la ventaja de que puede obtenerse como materia prima renovable. También pueden utilizarse mezclas de diversos alcanodíoles.

- 5 Se prefieren los siguientes poliésteres alifáticos-aromáticos: poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT), poli(azelato-tereftalato de butileno) (PBAzT), poli(sebacato-tereftalato de butileno) (PBSeT) o poli(succinato-tereftalato de butileno) (PBST).

- 10 Los poliésteres parcialmente aromáticos i preferidos se caracterizan por un peso molecular (Mn) en el intervalo de 1000 a 100000, principalmente en el intervalo de 9000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 10000 a 50000 g/mol y un punto de fusión en el intervalo de 60 a 170, preferiblemente en el intervalo de 80 a 150°C.

Por polihidroxicanoatos (componente ii) se entienden en primer lugar los poli-4-hidroxitiratos y poli-3-hidroxitiratos y copoliésteres de los poli-hidroxitiratos previamente mencionados con 3-hidroxi valerato, 3-hidroxi hexanoato y/o 3-hidroxi octanoato. Los poli-3-hidroxitiratos se comercializan, por ejemplo, por la empresa PHB Industrial bajo las denominaciones de marca Biocycle® y por la empresa Tianan bajo el nombre Enmat@.

- 15 Los poli-3-hidroxitiratos-co-4-hidroxitiratos son conocidos principalmente de la empresa Metabolix. Se comercializan bajo el nombre comercial Mirel®. Los poli-3-hidroxitiratos-co-3-hidroxi hexanoatos son conocidos de la empresa P&G o Kaneka. Los poli-3-hidroxitiratos-co-3-hidroxi hexanoatos presentan por lo regular un contenido de 3-hidroxi hexanoato de 1 a 20 y preferentemente de 3 a 15 % molar respecto del componente ii. Principalmente se prefiere un contenido de 3-hidroxi hexanoato de 10 a 13 mol %. Los poli-3-hidroxitiratos-co-3-hidroxi hexanoatos se prefieren particularmente para las películas de poliéster de acuerdo con la invención. En combinación con los componentes i, así como eventualmente iii, iv y v, proporcionan películas transparentes muy resistentes al desgarre.

Los polihidroxicanoatos tienen por lo regular un peso molecular Mw de 100.000 a 1.000.000 y preferentemente de 300.000 a 600.000.

- 25 El componente ii se emplea en 5 a 20 % en peso, preferiblemente 5 a 15 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii. Por consiguiente, el componente i se emplea en 80 a 95 % en peso, preferiblemente 85 a 95 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii.

- 30 Como componente iii se emplean 10 a 25 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, de manera particularmente preferible 15 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de carbonato de calcio. A diferencia de lo descrito en la WO2010/118041, la alta pureza del carbonato de calcio utilizado y su pobreza en metales pesados no son importantes. Entre otros, el carbonato de calcio de la empresa Omya ha resultado ser adecuado. El carbonato de calcio presenta por lo regular un tamaño de partícula medio de 0,5 a 10 micrómetros, preferiblemente 1 - 5, de manera particularmente preferible 1 - 2.5 micrómetros.

- 35 Como componente iv se emplean 3 a 15 % en peso, preferiblemente 5 a 10 % en peso, de manera particularmente preferible 5 a 8 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a v, de talco. Entre otros, el talco de la empresa Mondo Minerals ha resultado ser adecuado. El talco presenta por lo regular un tamaño de partícula medio de 0,5 - 10, preferiblemente 1 - 8, de manera particularmente preferible 1 - 3 micrómetros.

De manera interesante se ha establecido que adicionando carbonato de calcio iii (creta) puede mejorarse aún más la biodegradabilidad de los artículos. En cambio con el talco iv puede incrementarse de manera efectiva el módulo elástico.

- 40 Además de los componentes i y ii, puede llegar a utilizarse otros poliésteres más, principalmente poli(ácido láctico) (PLA) y/o almidón (componente v).

Preferiblemente se emplea poli(ácido láctico) 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 30, principalmente 2 a 9 ml/10 minutos)
- 45 - un punto de fusión por debajo de 240° C;
- un punto de transición vítrea (Tg) mayor a 55°C
- 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.

Poli (ácidos lácticos) preferidos son, por ejemplo, NatureWorks® 6201D, 6202 D, 6251 D, 3051 D y principalmente 4020 D, 4032D o 4043D (Poli (ácido láctico) de la empresa NatureWorks).

5 Además, a la mezcla de poliéster también pueden adicionarse materiales de carga orgánicos tales como almidones o amilosas. Los almidones y amilosas pueden ser nativas, es decir no termoplastificadas o termoplastificadas con plastificantes tales como, por ejemplo, glicerina o sorbitol (EP-A 539 541, EP-A 575 349, EP 652 910).

El componente v se emplea por lo regular en 0 a 30 % en peso, preferiblemente 3 a 15 % en peso y de manera principalmente preferible 5 a 10 % en peso, respecto de los componentes i a vi.

10 Como componente vi se emplean 0 a 2 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1,5 % en peso, de manera particularmente preferible 0,5 a 1,2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de 2-(4,6-bis-fenil-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 de la WO 2009/071475. A este respecto refiérase de manera explícita a la WO 2009/071475.

15 Además de los materiales de carga iii y iv, pueden estar contenidos otros minerales tales como: grafito, yeso, negro de humo conductor, óxido de hierro, cloruro de calcio, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wolastonita, mica, montmorillonita y fibras minerales. Los minerales también pueden emplearse como nano-materiales de carga.

Los nano-materiales de carga son principalmente filosilicatos en forma de partículas finas, preferiblemente arcillas, de manera particularmente preferible montmorillonita que contiene arcillas, cuyas superficies estén modificadas con una o varias sales de amonio cuaternario y/o sales de fosfonio y/o sales de sulfonio. Como arcillas se prefieren la montmorillonita y la bentonita naturales.

20 Además, las películas de poliéster según la invención pueden contener otros aditivos conocidos por el experto en la materia. A manera de ejemplo, los aditivos habituales en la tecnología de plásticos, tales como estabilizantes; agentes de nucleación; lubricantes y antiaglomerantes tales como estearatos (principalmente estearato de calcio); plastificantes tales como, por ejemplo, ésteres de ácido cítrico (principalmente citrato de acetil-tributilo), ésteres de ácido glicérico, tales como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol; tensioactivos como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras tales como, por ejemplo, amida de ácido erúxico, amidas de ácido esteárico o amida de ácido behénico; cera de abejas o ésteres de cera de abejas; antiestáticos, absorbentes de UV; estabilizantes ante UV; agentes anti-niebla o colorantes. Los aditivos se emplean en concentraciones de 0 a 5 % en peso, principalmente 0,1 a 2 % en peso respecto de los poliésteres de la invención. Los plastificantes pueden estar contenidos en los poliésteres de la invención en 0,1 a 10 % en peso.

30 A las mezclas de polímeros, principalmente a las mezclas que contienen poli (ácido láctico) pueden adicionarse 0 a 1 % en peso, preferiblemente 0,01 a 0,8 % en peso, de manera particularmente preferible 0,05 a 0,5 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de un copolímero que contiene grupos de epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico. Las unidades que portan los grupos de epóxido son preferentemente (met) acrilatos de glicidilo. Han demostrado ser ventajoso dos los polímeros con un contenido de metacrilatos de glicidilo mayor a 20, de manera particularmente preferible mayor a 30 y principalmente preferible mayor a 50% en peso del copolímero. El peso equivalente del epóxido (EEW) en estos polímeros es preferentemente de 150 a 3000 y de manera principalmente preferible de 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular medio (medio ponderado) Mw de los polímeros es preferentemente de 2000 a 25.000, principalmente 3000 a 8.000. El peso molecular medio (medio) Mn de los polímeros es preferentemente de 400 a 6.000, principalmente 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) se encuentra en términos generales entre 1.5 y 5. Los copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo previamente mencionado se comercializan, por ejemplo, por la empresa BASF Resins B.V. bajo la marca Joncrlil® ADR. Particularmente adecuada es Joncrlil® ADR 4368.

45 En el sentido de la presente invención, la característica "biodegradable" para un material o una mezcla de materiales se cumple si este material o esta mezcla de materiales tienen un grado porcentual de degradación biológica de al menos 90% en correspondencia con la DIN EN 13432.

50 En términos generales, la biodegradabilidad conduce a que los poliésteres (o mezclas de poliésteres) se degraden en un lapso de tiempo razonable y detectable. La degradación puede efectuarse de manera enzimática, hidrolítica, por óxido y/o por efecto de la radiación electromagnética, por ejemplo radiación UV, y es causada casi siempre, en la mayoría de los casos, por efecto de microorganismos como bacterias, levaduras, hongos y algas. La biodegradabilidad puede cuantificarse, por ejemplo, mezclando poliéster con compost y almacenar por un tiempo determinado. A manera de ejemplo, de acuerdo con la DIN EN 13432 (que hace referencia a la ISO 14855) se hace fluir aire libre de CO₂ a través de compost maduro durante el compostaje y se somete a un programa de temperatura definido. En tal caso, la biodegradabilidad se define mediante la proporción de la liberación de CO₂ neto de la muestra (después de descontar la liberación de CO₂ a través del compost sin la muestra) a la liberación de CO₂ máxima de la muestra (calculada del contenido de carbono de la muestra) como el grado porcentual de la degradación biológica. Los poliésteres (o mezclas de los mismos) muestran por lo regular ya después de unos pocos

días de compostaje señales de degradación claras tales como crecimiento de hongos, formación de grietas y agujeros.

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

- 5 Las películas de poliéster biodegradables mencionadas al principio son adecuadas para preparar redes y tejidos, películas tubulares, películas Chill-Roll con y sin orientación en otro paso del proceso, con y sin metalizado o recubrimiento con SiO_x.

- 10 Principalmente son adecuadas las películas de poliéster definidas al principio que contienen los componentes i) a v) o i) a vi) para películas tubulares y películas extensibles. Son aplicaciones posibles, en este caso, bolsas de fondo plegado, bolsas cosidas lateralmente, bolsas portátiles con orificios de agarre, etiquetas que se encogen o bolsas portátiles tipo camiseta, forros internos, sacos para productos pesados, bolsas para mantener congelamiento, bolsas para compost, películas de uso agrícola (películas para mantillo), bolsas de película para empacar alimentos, películas de sello extraíbles - transparentes u opacas - película de sello soldable - transparente u opaca -, envoltura de embutido, película para ensalada, película para conservar pescado (película extensible) para frutas y verduras, carne y pescado, película extensible para envolver palés, película para redes, películas de empaque para refrigerios, chocolatinas y barritas de cereal, películas de tapa que pueden pelarse para empaques de productos lácteos (yogurt, crema, etc.), frutas y verduras, empaques semiduros para embutido y queso ahumados.

- 20 Las películas de poliéster que contienen los componentes i a vi) presentan una resistencia al desgarre en claramente superior después de la extrusión en una película tubular, moldeada o prensada, de una o de varias capas (de acuerdo con EN ISO 6383-2:2004) en comparación con mezclas sin los componentes ii a v). La resistencia al desgarre es una propiedad de producto muy importante ante todo en el campo de las películas (tubulares) delgadas para, por ejemplo, bolsas para basura biológica o bolsas portátiles de paredes delgadas (por ejemplo, bolsas tipo camiseta, bolsas para frutas). Además, es de importancia particular en el caso de películas para mantillo en el campo agrícola.

- 25 Las películas de poliéster provistas con agente protector de luz vi) se emplean principalmente para aplicaciones que están determinadas para una región exterior tal como en el sector de la construcción y principalmente para productos agrícolas. Por productos agrícolas se entienden películas para mantillo, películas para revestimiento, películas para silos, cintas, tejidos, materias no tejidas, ganchos, textiles, hilos, redes para pesca, envolturas exteriores como sacos para mercancías pesados, por ejemplo para turba, cemento fertilizante, protectores de plantas, semillas o macetas.

- 30 Los productos de uso agrícola se someten por lo regular al viento y a la intemperie y principalmente a la luz del sol. A fin de garantizar una vida útil definida en el campo, éstos tienen que estabilizarse. El componente vi) ha demostrado ser particularmente eficiente en este caso.

- 35 Con las mezclas de los componentes i y ii y opcionalmente iii a vi, en el intervalo de mezcla indicado pueden producirse de manera sobresaliente películas muy delgadas, por ejemplo de 10 a 25 µm (micrómetros) las cuales presentan buenas propiedades para aplicaciones tales como, por ejemplo, bolsas para residuos biológicos, bolsas portátiles o películas para mantillo.

Las películas en este rango de mezcla se caracterizan por propiedades mecánicas excelentes (muy altas resistencias a la tracción, elongaciones, resistencias al desgarre) a la vez que una transparencia muy alta.

- 40 Las películas resistentes al desgarre previamente mencionadas pueden producirse de manera ventajosa en un equipo de extrusión por soplado de películas. Los requisitos para estos son, tal como se había mencionado, propiedades particulares, principalmente el comportamiento de flujo y la estabilidad durante la extrusión por soplado de las mezclas de polímero empleadas. En comparación con las mezclas que tienen un alto contenido de polihidroxialcanoatos, las mezclas de polímero según la invención presentan una estabilidad claramente superior durante la extrusión por soplado y de esta manera hacen posible la producción de películas esencialmente más delgadas y más uniformes. La adición de materiales de carga minerales mejora, una vez más, la resistencias al desgarre y conduce también a un comportamiento más uniforme en las propiedades de desgarre en dirección longitudinal y transversal de la película.

- 50 La producción de películas por soplado, o extrusión de películas por soplado, puede realizarse, por ejemplo, tal como se describe en la EP 1491319 o en la parte experimental. La mezcla de polímeros se produce en un extrusor a 150 a 250°C, preferentemente 160 a 220°C y se mete a presión a través de una herramienta adecuada con una boquilla anular. Con las mezclas de polímero según la invención pueden realizarse altos caudales de hasta 1500 kg/h. Mediante la velocidad de extracción pueden ajustarse preferentemente proporciones de soplado de 2 : 1 a 6 : 1, y de manera principalmente preferiblemente de 3:1 a 5 :1.

- 55 Mediciones de aplicación técnica:

ES 2 553 982 T3

Los ensayos de tracción se realizaron en tiras de película cuadrangulares con el espesor indicado de acuerdo con ISO 527-3 en un clima estandarizado de 50% de humedad del aire y 23 °C. El módulo elástico se determinó a una velocidad de 1 mm/min, los datos restantes a una velocidad de extensión de 125 mm/min.

5 La resistencias a (trabajo para) la perforación se determinaron sobre un Zwick 1120 con un punzón de contraste de 2,5 mm de ancho. La velocidad de prueba fue de 500mm/min, el transductor de fuerza de 500N y la pre-carga de 0,2N.

La transmisión total, el valor Haze (niebla) según ASTM D 1003 (turbiedad) y la claridad (fidelidad de imagen) se midieron con el aparato "Haze-Gard plus" de la empresa "BYK Gardner" en el espesor de película indicado.

10 La estabilidad ante el soplado de la película durante el procesamiento fue evaluada de manera subjetiva y por medio de la distribución de espesores y se asignaron puntuaciones de muy bien (++), bien (+), medio (o), malo (-) a muy malo (--).

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

15 I. Materiales empleados:

i poliéster parcialmente aromático (componente i)

i-1 poli(adipato-tereftalato de butileno): Ecoflex F Blend C1200 (antigua denominación del producto: Ecoflex FBX 7011) de la empresa BASF SE

ii Polihidroxialcanoato (componente ii)

20 ii-1 Poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato con 11 % de contenido de hexanoato-comonómero de la empresa Kaneka (nombre comercial Aonilex).

iii carbonato de calcio (componente iii)

iii-1 carbonato de calcio con un *Topcut* (corte superior) (d98%) de 5 micrómetros de la empresa OMYA

iii-2) lote: *masterbatch* (tanda maestra) al 60% de CaCO₂ tipo OMYA BLS en componente i

25 iv talco (componente iv)

iv-1) talco con un *Topcut* (corte superior) (d98%) de 8 micrómetros de la empresa Mondo Minerals

v Poli (ácido láctico) (componente v)

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

Otras materias primas:

30 vii-1) lote: *masterbatch* (tanda maestra) al 10 % en peso de amida de ácido erúxico en componente i

Instrucciones generales de producción de las mezclas de polímeros

Instrucción de producción 1 (ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 6 y 8):

35 Para los ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 6 y 8 se preparó una composición con las cantidades mencionadas en la tabla 1 en un extrusor del tipo Werner & Pfleiderer MC-26 a una temperatura de zona de 150 °C y una temperatura de la composición máxima de 187 °C (medida en la placa de la boquilla por medio de corte del cordón). Los componentes i-1, ii-1, iii-2, v-1 y vii-1 fueron dosificados por medio de Coldfeed a la zona 0. Los componentes iii-1 y iv-1 se dosificaron a la zona 4 por medio de un alimentador lateral y desde atrás a la zona 3 se retiró el aire generado por desgasificación al vacío.

La instrucción de 2 (ejemplo comparativo 7):

40 Para los ejemplos comparativos 7 se hizo una composición con las cantidades mencionadas en la tabla 1 en un extrusor del tipo Werner & Pfleiderer ZSK-30 a una temperatura de zona de 150 °C y una temperatura de masa máxima de 185 °C (medida en la placa de boquilla cortando el cordón). Los componentes i-1, iii-2, y vii-1 se

dosificaron a la zona 0 por medio de Coldfeed, el componente ii-1 se adicionó por medio de un alimentador lateral a la zona 5.

Equipo de soplado de películas:

5 El equipo para películas tubulares fue accionado con un extrusor largo 25D que tiene un tornillo de 45mm, el cual estaba equipado con una zona acanalada de ingreso y un tornillo de tres zonas con una parte de corte y una de mezcla. La zona de ingreso fue enfriada con agua fría durante el caudal máximo. Las temperaturas de zona se seleccionaron de tal manera que la temperatura de masa se encontrará entre 170 y 190 °C. Las temperaturas de boquilla se encontraban en el intervalo de 165-185 °C. El diámetro de boquilla fue de 75mm, la anchura del intersticio fue de 0,8 mm. La proporción de soplado de 3,5 : 1 dio lugar a una anchura de extensión del tubo de película de 412 mm.

Los compuestos se procesaron en películas tubulares con diversos espesores en el equipo para películas.

Tabla 1: Formulaciones (% en peso) de producción para las mezclas de polímero de los ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 6 a 8:

Materias primas	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. Comp. 6	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 8
i-1*	90	90	90	90	89	75	47	100
ii-1*	10	10	10	10	11	25	53	
iii,-1**		15	20	20	20			
iii-2**							4	4
iv-1**				5	5			
v-1**					11			
vii-1**	1					1	1	1

* respecto de los componentes i y ii
 ** respecto de la suma de los componentes i a v

15 Tabla 2: Datos mecánicos de películas sopladas de los ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 6 a 8:

Ensayo	Unidad	Ej.comp. 1			Ej.comp. 2		Ej.comp. 3			Ej. 4		Ej. 5	
		30	20	12	30	12	30	20	12	30	20	30	12
Espesor de película	µm	30	20	12	30	12	30	20	12	30	20	30	12
Módulo longitudinal	E MPa	153	132	150	175	- ^{a)}	183	171	155	201	- ^{a)}	366	348
Módulo transversal	E MPa	110	106	117	140	-	157	150	139	174	-	243	221
Resistencia a tracción longitudinal (σ-M)	MPa	46,6	45,3	44,3	37,2	-	32,9	25,7	25,2	26,7	-	23,8	23,2
Resistencia a tracción transversal (σ-M)	MPa	51,1	32,9	31,3	42,5	-	37,6	28,7	22,6	29,4	-	27,0	20,0
Alargamiento a rotura longitudinal (ε-B)	%	830	722	422	738	-	713	458	316	663	-	480	155
Alargamiento a rotura transversal (ε-B)	%	557	391	445	589	-	548	434	346	658	-	593	339
Resistencia al desgarre (Elmendorf) longitudinal	mN	2495	735	194	2800	358	2999	1522	410	3054	1718	2121	839
Resistencia al desgarre (Elmendorf) transversal	mN	2194	1422	1008	2169	770	2437	2051	856	3098	2382	1935	233
Transmisión	%	-	91,9	-	-	-	-	-	-	-	89,6	-	-

ES 2 553 982 T3

Ensayo	Unidad	Ej.comp. 1			Ej.comp. 2			Ej.comp. 3			Ej. 4		Ej. 5	
Haze (neblina)	%	-	16,7	-	-	-	-	-	-	-	-	98,2	-	-
Claridad	%	-	98,3	-	-	-	-	-	-	-	-	7,0	-	-
Estabilidad a soplado durante procesamiento		++	++	++	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++

a) Solo transmisión/niebla/claridad y resistencia al desgarre medidas

Ensayo	Unidad	Ej.comp. 6	Ej. Comp.8	
Espesor de película	µm	30	30	15
Módulo longitudinal	E MPa	272	86	83
Módulo transversal	E MPa	218	75	67
Resistencia a tracción longitudinal (σ -M)	a MPa	41,3	21,3	23,1
Resistencia a tracción transversal (σ -M)	a MPa	63,0	32,7	25,4
Alargamiento a rotura longitudinal (ϵ -B)	a %	907	549	332
Alargamiento a rotura transversal (ϵ -B)	a %	583	504	339
Resistencia al desgarre (Elmendorf) longitudinal	al mN	4961	2532	444
Resistencia al desgarre (Elmendorf) transversal	al mN	550	2024	1056
Transmisión	%	-	-	93,0-
Haze (neblina)	%	-	-	27,3
Claridad	%	-	-	85,2
Estabilidad a soplado durante procesamiento		+	++	++

5 El ejemplo comparativo 7 no pudo procesarse en películas sopladas con distribución uniforme de espesor debido a la deficiente resistencia del material fundido. La estabilidad a la extrusión por soplado fue evaluada con (- -).

Los ejemplos según la invención 4 y 5 mostraron una estabilidad claramente mejorada a la extrusión por soplado durante el procesamiento adicionando carbonato de calcio y talco. Además, a partir de los ejemplos 4 y 5 pudieron producirse películas muy delgadas con resistencia superior al desgarre en dirección longitudinal y transversal.

10 La película del ejemplo 5 según la invención mostró que adicionando poli (ácido láctico) puede incrementarse aún más la rigidez frente a la película del ejemplo 4.

REIVINDICACIONES

1. Película de poliéster biodegradable que contiene:
- i) 80 a 95 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de un poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y de un compuesto de hidroxilo alifático;
- 5 ii) 5 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a ii, de polihidroxialcanoato;
- iii) 10 a 25 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de carbonato de calcio;
- iv) 3 a 15 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de talco;
- v) 0 a 30 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de poli (ácido láctico y/o almidón);
- 10 vi) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de 2-(4,6-bis-fenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.
2. Película de poliéster biodegradable según la reivindicación 1, en la cual el poliéster biodegradable (componente i) se selecciona del grupo compuesto por: poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT), poli(sebacato-tereftalato de butileno) (PBSeT), poli(azelato-tereftalato de butileno) (PBAzT) o poli(succinato-tereftalato de butileno) (PBST).
- 15 3. Película de poliéster biodegradable según una de las reivindicaciones 1 y 2, en la cual el polihidroxialcanoato (componente ii) es poli(3-hidroxi butiratos-co-3-hidroxi hexanoatos).
4. Película de poliéster biodegradable según una de las reivindicaciones 1 a 3 que contiene:
- v) 5 a 30 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de poli (ácido láctico) y/o almidón.
5. Película de poliéster biodegradable según una de las reivindicaciones 1 a 4 que contienen:
- 20 vi) 0,1 a 1,5 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de 2-(4,6-bis-fenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.
6. Película de poliéster biodegradable según una de las reivindicaciones 1 a 5 con un espesor de capa de 10 a 25 micrómetros.
7. Utilización de la película de poliéster según una de las reivindicaciones 1 a 4 para producir bolsas de las compras, bolsas de compost o forros internos para contenedores de basura orgánica.
- 25 8. Utilización de la película de poliéster según la reivindicación 5 para producir productos de uso agrícola seleccionados del grupo compuesto por películas para mantillo, películas de revestimiento, películas para silos, cintas de películas, tejidos, materiales no tejidos, ganchos, textiles, hilos, redes para pesca, envolturas exteriores, sacos para mercancías pesadas, macetas para flores.
- 30 9. Proceso para la producción de la película de poliéster según una de las reivindicaciones 1 a 6 por medio de un método de extrusión por soplado de películas, caracterizado por una proporción de soplado de 2:1 a 6:1.