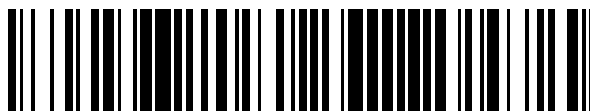


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 307**

51 Int. Cl.:

C08G 63/181 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2011 E 11725657 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2576653**

54 Título: **Copoliésteres alifáticos-aromáticos y sus mezclas**

30 Prioridad:

24.05.2010 IT MI20100932

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

16.06.2016

73 Titular/es:

NOVAMONT S.P.A. (100.0%)

Via G. Fauser 8

28100 Novara, IT

72 Inventor/es:

BASTIOLI, CATIA;

BORSOTTI, GIAMPIETRO;

CAPUZZI, LUIGI;

MILIZIA, TIZIANA y

VALLERO, ROBERTO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 574 307 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

Copoliésteres alifáticos-aromáticos y sus mezclas.

5 La presente invención se refiere a un copoliéster alifático-aromático, caracterizado por unas propiedades de procesabilidad, incluso cuando se mezcla con otros polímeros, y una dureza apreciables, así como unos valores altos de resistencia a la tracción, manteniendo valores adecuados del módulo de elasticidad y de alargamiento a la rotura y capacidad de cristalizar bajo estiramiento, lo que lo convierte en particularmente útil para la producción de películas monoorientadas y biorientadas, así como de fibras de filamento continuo ("spunbonded") o de soplado en fundido ("melt-blown").

La presente invención se refiere también a mezclas de dichos copoliésteres con otros polímeros.

15 A lo largo de los años, los materiales poliméricos se han extendido cada vez más debido a su versatilidad, su facilidad de procesamiento y su bajo coste.

Entre los materiales poliméricos, el polipropileno isotáctico se utiliza en una amplia gama de aplicaciones, tales como la producción de películas monoorientadas y biorientadas, así como de fibras de filamento continuo o de soplado en fundido.

20 Aun así, debido a su baja tensión superficial, el polipropileno no es compatible con la mayoría de los polímeros conocidos, y también es difícil de utilizar para pintar o colorear. Por ejemplo, generalmente, las fibras de polipropileno están masivamente coloreadas y no se pueden teñir tras su producción, lo que provoca notables problemas de gestión del almacenamiento. Además, debido al origen fósil del monómero que lo constituye, el polipropileno contribuye al agotamiento de ciertas materias primas no renovables. Por otro lado, el polipropileno procedente de recursos renovables necesita fuentes de energía mucho más costosas que el polipropileno procedente de recursos no renovables.

30 Por lo tanto, existe la necesidad de un material polimérico adecuado para superar los problemas mencionados anteriormente.

Dentro de los materiales poliméricos termoplásticos, el desarrollo de nuevos poliésteres ha resultado particularmente significativo. De hecho, los materiales poliméricos de este tipo han encontrado notables aplicaciones en el campo de las fibras, los artículos moldeados y soplados, y las películas.

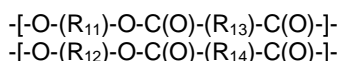
35 Sin embargo, el uso creciente de materiales poliméricos en sectores tecnológicamente avanzados exige el desarrollo de nuevos materiales capaces de garantizar un rendimiento cada vez mejor.

40 Por lo tanto, el problema que subyace a la presente invención es el de encontrar un nuevo polímero que muestre una gama de aplicabilidad comparable a la del polipropileno, capaz de proporcionar un rendimiento elevado en uso, por ejemplo, valores altos de dureza, resistencia a la tracción, módulo de elasticidad, con un alargamiento a la rotura y una elasticidad mejorados, así como capaz de cristalizar bajo estiramiento, junto con buenas características de procesabilidad, incluso mezclado con otros polímeros.

45 Partiendo de este problema, se ha descubierto, sorprendentemente, que seleccionando adecuadamente el tipo y las proporciones de los monómeros es posible obtener un copoliéster con propiedades de procesabilidad apreciables, incluso mezclado con otros polímeros, y una tenacidad y una resistencia a la tracción mejoradas, así como capaz de cristalizar bajo estiramiento, manteniendo al mismo tiempo valores altos del módulo elástico y el alargamiento a la rotura.

50 Debido a sus características, dicho copoliéster es especialmente adecuado para la producción de películas monoorientadas y biorientadas, así como de fibras de filamento continuo o de soplado en fundido.

55 En particular, la presente invención se refiere a un copoliéster alifático-aromático formado por un componente dicarboxílico y un componente diol, que comprende las siguientes unidades estructurales:



60 en el que el componente diol comprende unidades -O-(R₁₁)-O- y -O-(R₁₂)-O- derivadas de dioles, donde R₁₁ y R₁₂ son iguales o diferentes y se seleccionan dentro del grupo que comprende alquilenos C₂-C₁₄, cicloalquilenos C₅-C₁₀, oxialquilenos C₂-C₁₂, grupos heterocíclicos y mezclas de los mismos, en el que dichos dioles comprenden, por lo menos, el 50% en moles de 1,4-butanodiol con respecto al contenido total de diol, en el que el componente dicarboxílico comprende unidades -C(O)-(R₁₃)-C(O)- derivadas de diácidos alifáticos, y unidades -C(O)-(R₁₄)-C(O) derivadas de diácidos aromáticos, donde R₁₃ se selecciona dentro del grupo que comprende alquilenos C₀-C₂₀ y mezclas de los mismos, en el que entre los diácidos aromáticos se incluyen el ácido 2,5-furanodicarboxílico de

origen renovable y en el que el porcentaje molar de dichos diácidos aromáticos es mayor del 90% y menor del 100% del componente dicarboxílico.

5 Entre los diácidos alifáticos, los que tienen un número de átomos de C en la cadena principal comprendido entre 2 y 22, así como los ésteres y mezclas de los mismos, son preferidos, siendo preferidos C₄ (ácido succínico), C₆ (ácido adipico), C₇ (ácido pimélico), C₈ (ácido subérico), C₉ (ácido azelaico), C₁₀ (ácido sebácico), C₁₁ (ácido undecanodioico), C₁₂ (ácido dodecanodioico), C₁₃ (ácido brasílico) y C₁₈ (ácido octadecanodioico). Entre los mismos, son particularmente preferidos los diácidos alifáticos derivados de fuentes renovables, y preferentemente C₆ (ácido adipico), C₈ (ácido subérico), C₉ (ácido azelaico), C₁₀ (ácido sebácico), C₁₂ (ácido dodecanodioico) y C₁₃ (ácido brasílico), así como los ésteres y mezclas de los mismos. Son aún más preferidos los ácidos alifáticos derivados de fuentes renovables C₉ (ácido azelaico), C₁₀ (ácido sebácico) y sus ésteres. Las mezclas de estos ácidos también son particularmente interesantes.

15 También están incluidos los diácidos que tienen insaturaciones en la cadena, tales como el ácido itacónico y el ácido maleico.

En cuanto a la unidad -C(O)-(R₁₄)-C(O)- del copoliéster según la presente invención, los diácidos aromáticos contienen, por lo menos, un diácido aromático de origen renovable y comprenden, preferentemente, mezclas de diácidos aromáticos de origen sintético y renovable. Preferentemente, en el caso de mezclas de diácidos aromáticos de origen sintético y renovable, comprenden hasta el 40% en moles de diácidos aromáticos de origen sintético.

25 En el contexto de la presente invención, la expresión "diácidos aromáticos de origen sintético" se refiere a compuestos aromáticos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente ácido tereftálico, sus ésteres y/o sus mezclas.

Entre los diácidos aromáticos de origen renovable, en el contexto de la presente invención, resultan preferidos los compuestos heterocíclicos aromáticos, y son particularmente preferidos los compuestos de tipo ácido furanodicarboxílico y sus ésteres, preferentemente el ácido 2,5-furanodicarboxílico, siendo aún más preferidos sus ésteres y/o sus mezclas.

30 Los productos obtenidos a partir de fuentes que, por sus características intrínsecas, se regeneran o no son agotables en la escala de una vida humana y, por extensión, cuyo uso no perjudica los recursos naturales para las generaciones futuras, se consideran de origen renovable. La utilización de productos de origen renovable, incluso derivados de biomasa, también ayuda a reducir el CO₂ atmosférico y la utilización de recursos no renovables. Entre los ejemplos típicos de fuentes renovables se encuentran los cultivos vegetales y la biomasa residual para la producción de azúcares. El contenido de unidades derivadas de diácidos aromáticos en el copoliéster según la presente invención es mayor del 90% y menor del 100%, estando preferentemente comprendido entre el 91% y el 99%, y más preferentemente entre el 92% y el 98% en moles, con respecto al contenido total de diácidos en moles. En lo que se refiere a las unidades -O-(R₁₁)-O- y -O-(R₁₂)-O- del copoliéster según la presente invención, los dioles se seleccionan preferentemente entre 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propilenglicol, neo-pentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol, isosorbida y sus derivados, dioles aromáticos como fenoles, furanodiol. Los dioles de tipo C₂ - C₁₀ son particularmente preferidos. Los dioles C₂ - C₄ son aún más preferidos.

Entre los dioles, son particularmente preferidos el 1,2-etanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol y sus mezclas. Dichos dioles están constituidos, por lo menos, por el 50%, preferentemente, por lo menos, el 80% en moles de 1,4-butanodiol con respecto al contenido total de diol.

50 Además de los monómeros básicos, el copoliéster puede contener, por lo menos, un hidroxíácido en una cantidad comprendida entre el 0% y el 49%, preferentemente entre el 0% y el 30% en moles, con respecto a los moles de ácido dicarboxílico alifático. Entre los ejemplos de hidroxíácidos adecuados se encuentran el ácido glicólico, el ácido hidroxicaproico, el ácido hidroxivalérico, el ácido 7-hidroxihexanoico, el ácido 8-hidroxicaproico, el ácido 9-hidroxinonanoico, el ácido láctico o las lactidas. Los hidroxíácidos pueden insertarse en una cadena como tales o también se pueden hacer reaccionar previamente con diácidos o dioles. Dichos hidroxíácidos pueden estar presentes con una distribución aleatoria o de bloques de las unidades repetitivas.

60 También se pueden añadir, en cantidades no superiores al 10%, moléculas largas con dos grupos funcionales, incluidos grupos funcionales que no se encuentran en posición terminal. Entre los ejemplos se incluyen ácidos diméricos, ácido ricinoleico y ácidos que incorporan grupos epoxi, y también polioxietilenos con un peso molecular comprendido entre 200 y 10.000.

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

- En el procedimiento de preparación del copoliéster según la presente invención, también se pueden añadir, ventajosamente, una o más moléculas con múltiples grupos funcionales en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 3% en moles con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (incluidos todos los hidroxiaácidos) a fin de obtener productos ramificados. Entre los ejemplos de dichas moléculas se incluyen glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, monoanhidrosorbitol, monohidromanitol, triglicéridos de ácidos, poligliceroles, ácido undecilénico, trietanolamina, ácido 1,1,2-etanotricarboxílico; ácido 1,1,2,2-etanotetracarboxílico, ácido 1,3,5-pentantricarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico, ácido málico, ácido tartárico, ácido 3-hidroxiglutarico, ácido múcico, ácido trihidroxiglutarico, ácido hidroxisoftálico, hexanotriol, sorbitol, trimetiletano, manitol, 1,2,4-butanotriol, xilitol, 1,2,4,4-tetrakis(hidroximetil)ciclohexano, arabitol, adonitol, iditol.
- Aunque el copoliéster según la presente invención alcanza rendimientos elevados sin necesidad de añadir prolongadores de cadena, tales como isocianatos e isocianuratos, epóxidos y particularmente poliepóxidos, oxazolininas o carbodiimidadas, sí es posible modificar sus propiedades según sea necesario.
- Se puede obtener, ventajosamente, un aumento del peso molecular del copoliéster, por ejemplo, mediante la adición de diversos peróxidos orgánicos durante el proceso de extrusión. El aumento del peso molecular del copoliéster puede detectarse fácilmente observando el aumento de los valores de viscosidad tras el procesamiento de los poliésteres con peróxidos.
- Preferentemente, el peso molecular M_n del copoliéster según la presente invención es mayor de 30.000. En cuanto al índice de polidispersidad de los pesos moleculares M_w/M_n , está preferentemente comprendido entre 1,5 y 10, más preferentemente entre 1,5 y 7, y aún más preferentemente entre 1,6 y 5, y aún más preferentemente entre 1,7 y 3.
- Los pesos moleculares M_n y M_w se pueden medir por cromatografía de permeación en gel (GPC). La determinación se puede llevar a cabo utilizando un sistema cromatográfico mantenido a 40°C, un conjunto de tres columnas en serie (diámetro de partícula de 5 μm y porosidades de 500 Å, 1.000 Å y 10.000 Å, respectivamente), un detector de índice de refracción, cloroformo como eluyente (caudal de 1 ml/min) y poliestireno como patrón de referencia.
- En caso de utilización para aplicaciones típicas de materiales plásticos (tales como envoltorios de burbujas, moldeo por inyección, espumas, etc.), el índice de fluidez (MFR) del copoliéster según la presente invención está comprendido preferentemente entre 1 g/10 min y 500 g/10 min, más preferentemente entre 3 g/10 min y 100 g/10 min, y aún más preferentemente entre 5 g/10 min y 50 g/10 min (medición realizada a 190°C/2,16 kg según la norma ASTM D1238-89 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer"). Preferentemente, el copoliéster según la presente invención tiene una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelohde para soluciones en o-cresol en un contenido de 0,2 g/dl a 40°C) mayor de 0,4 dl/g, preferentemente comprendida entre 0,4 dl/g y 2 dl/g, y más preferentemente entre 0,7 dl/g y 1,5 dl/g. El copoliéster según la presente invención se puede utilizar en una mezcla, que también se puede obtener por procesos de extrusión reactiva con uno o más polímeros de origen sintético o natural, que pueden ser biodegradables o no.
- En el contexto de la presente invención, el término "polímeros biodegradables" se refiere a polímeros biodegradables según la norma EN 13432.
- En particular, la composición polimérica según la presente invención se puede utilizar en una mezcla con poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol, de tipo hidroxiaácido o de tipo poliéster-éter.
- En cuanto a dichos poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol, los mismos pueden ser alifáticos o alifáticos-aromáticos.
- Los poliésteres alifáticos biodegradables de diácidos-dioles comprenden diácidos alifáticos y dioles alifáticos, mientras que los poliésteres aromáticos-alifáticos biodegradables tienen una parte aromática que comprende, principalmente, ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales de origen sintético y renovable, estando constituida la parte alifática por diácidos alifáticos y dioles alifáticos.
- Los poliésteres alifáticos-aromáticos de diácidos-dioles se caracterizan, preferentemente, por un contenido de ácidos aromáticos comprendido entre el 30% y el 90% en moles, preferentemente entre el 45% y el 70% en moles, con respecto al componente ácido.
- Preferentemente, los ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales de origen sintético son compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente ácido tereftálico.
- Preferentemente, los ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales de origen renovable se seleccionan dentro del grupo que comprende ácido 2,5-furanodicarboxílico y sus ésteres.
- Los poliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables de diácidos-dioles en los que el componente diácido aromático comprende una mezcla de ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales de origen sintético y renovable son particularmente preferidos.

Los diácidos alifáticos de los poliésteres alifáticos-aromáticos son ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glucárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico y ácido brasílico, sus ésteres y sus mezclas. Entre estos, resultan particularmente preferidos el ácido adípico y los ácidos dicarboxílicos procedentes de fuentes renovables, y entre estos son particularmente preferidos los ácidos dicarboxílicos procedentes de fuentes renovables, tales como ácido succínico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico y ácido brasílico, y sus mezclas.

Entre los ejemplos de dioles alifáticos presentes en los poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol se incluyen: 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol y sus mezclas. Entre estos, son particularmente preferidos el 1,4-butanodiol, el 1,3-propanodiol y el 1,2-etanodiol, y sus mezclas.

Entre los poliésteres de tipo diácido-diol biodegradables, son particularmente preferidos los copoliésteres alifáticos/aromáticos, tales como tereftalato-co-sebacato de polibutileno, tereftalato-co-azelaico de polibutileno, tereftalato-co-brasilato de polibutileno, tereftalato-co-adipato de polibutileno, tereftalato-co-succinato de polibutileno y tereftalato-co-glutarato de polibutileno, y los poliésteres alifáticos, tales como succinatos de polialquileno y, en particular, el succinato de polibutileno y sus copolímeros con ácido adípico y ácido láctico.

Preferentemente, las mezclas de copoliésteres según la presente invención con poliésteres biodegradables de diácidos-dioles descritos anteriormente se caracterizan por un contenido de dichos poliésteres biodegradables comprendido entre el 1% y el 99% en peso, más preferentemente entre el 5% y el 95% en peso, con respecto a la suma de los pesos del copoliéster según la presente invención y los anteriores, respectivamente.

Además, el copoliéster según la presente invención se puede mezclar con más de un poliéster alifático-aromático con una parte aromática que comprende principalmente ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales de origen sintético y renovable, o sus mezclas.

También son particularmente preferidos las mezclas binarias y ternarias del copoliéster según la presente invención con dichos poliésteres.

Entre los poliésteres biodegradables de hidroxiácidos preferidos se incluyen: ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y ácido poli-D,L-láctico estereocomplejo, poli-ε-caprolactona, polihidroxitirato, valerato de polihidroxitirato, propanoato de polihidroxitirato, hexanoato de polihidroxitirato, decanoato de polihidroxitirato, dodecanoato de polihidroxitirato, hexadecanoato de polihidroxitirato, octadecanoato de polihidroxitirato y poli-3-hidroxitirato-4-hidroxitirato. Entre los poliésteres biodegradables de hidroxiácidos, son particularmente preferidos el ácido poli-L-láctico, el ácido poli-D-láctico y el estereocomplejo de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico.

Preferentemente, las mezclas del copoliéster según la presente invención con los poliésteres biodegradables de hidroxiácidos descritos anteriormente se caracterizan por un contenido de dichos poliésteres biodegradables comprendido entre el 1% y el 99% en peso, más preferentemente entre el 5% y el 95% en peso, con respecto a la suma de los pesos del copoliéster según la presente invención y los anteriores, respectivamente.

El copoliéster según la presente invención también se puede utilizar en una mezcla con polímeros de origen natural, tales como almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas, tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, cauchos naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas como tales, purificadas, hidrolizadas y tratadas con base, etc., o sus derivados. Los almidones y celulosas pueden ser modificados y, entre estos, pueden mencionarse, por ejemplo, los ésteres de almidón o celulosa con un grado de sustitución comprendido entre 0,2 y 2,5, los almidones hidroxipropilados y los almidones modificados con cadenas de ácidos grasos y celofán. Las mezclas con almidón son particularmente preferidas. El almidón también puede utilizarse en forma desestructurada y gelatinizada, o como sustancia de carga. El almidón puede representar la fase continua o dispersa, o puede encontrarse en forma cocontinua. En el caso del almidón dispersado, el almidón se encuentra preferentemente en forma de partículas con un diámetro medio menor de un micrón y, más preferentemente, con un diámetro medio menor de 0,5 µm.

El tamaño de las partículas de almidón se mide en la sección transversal con respecto a la dirección del flujo de extrusión o, en cualquier caso, con respecto a la dirección de salida del material.

Con este propósito, una muestra de la mezcla que debe examinarse se sumerge en nitrógeno líquido y, a continuación, se fractura con el fin de obtener una superficie de fractura a lo largo de una sección transversal de la muestra. A continuación, la porción de la muestra que debe examinarse se somete a un ataque químico selectivo, se seca y se dispone sobre ella una capa delgada de metal, por ejemplo una mezcla de oro/paladio, utilizando un dispositivo de recubrimiento por deposición catódica ("sputter coater"). Por último, la superficie de la fractura se

examina en un microscopio electrónico de barrido (SEM).

El tamaño de las partículas de almidón se determina midiendo el tamaño de los orificios en la superficie de la fractura tras el ataque químico selectivo.

5 El tamaño medio de las partículas de almidón, es decir, los orificios detectables sobre la superficie de la fractura sometida a ataque químico, se calcula como el promedio numérico (o aritmético) de los tamaños de las partículas.

10 Si se trata de una partícula esférica, el tamaño de partícula corresponde al diámetro de un círculo correspondiente a la forma bidimensional que resulta de la sección transversal. Si se trata de una partícula no esférica, el tamaño (d) de la partícula se calcula según la siguiente fórmula:

$$d = \sqrt{d_1 \cdot d_2}$$

15 donde d_1 es el diámetro menor y d_2 es el diámetro mayor de la elipse en la que se puede inscribir o a la cual se puede aproximar la partícula en cuestión.

20 El ataque químico selectivo de la fase dispersa de almidón se puede llevar a cabo, ventajosamente, con HCl 5 N como reactivo de ataque, con un período de ataque de 20 minutos y a una temperatura de ataque de 25°C.

Son preferidas las mezclas que contienen almidón desestructurado.

25 Se han revelado particularmente ventajosos los almidones capaces de desestructurarse fácilmente y que tienen pesos moleculares iniciales elevados, tales como el almidón de maíz y el almidón de patata.

Es particularmente preferida la utilización de almidón de maíz y de patata.

30 En cuanto al almidón desestructurado, se hace referencia en el presente documento al contenido de los documentos EP-0 118 240 y EP-0 327 505, entendiéndose el mismo como almidón procesado, de tal modo que no contiene esencialmente "cruces de Malta" al observarse en un microscopio óptico de luz polarizada, ni "imágenes fantasma" al observarse en un microscopio óptico de contraste de fases.

35 Además, se pueden utilizar grados de almidón modificados física y químicamente, tales como almidones etoxilados, almidones oxipropilados, acetatos de almidón, butirato de almidón, propionatos de almidón, con un grado de sustitución comprendido entre 0,1 y 2, almidones catiónicos, almidones oxidados, almidones reticulados o almidones gelificados.

40 Las mezclas en las que el almidón representa la fase dispersa pueden formar composiciones poliméricas biodegradables con una buena resistencia al envejecimiento y a la humedad. De hecho, estas composiciones poliméricas pueden mantener una elevada resistencia al desgarro incluso en condiciones de humedad baja.

45 Dichas características pueden lograrse si el contenido de agua de la composición durante el mezclado del componente se mantiene preferentemente entre el 1% y el 15% en peso. Sin embargo, también es posible operar con un contenido inferior al 1% en peso, en cuyo caso se parte de almidón presecado y preplastificado.

50 También podría resultar útil degradar el almidón a un peso molecular bajo antes o durante la composición con los poliésteres según la presente invención a fin de tener, en el material final o producto acabado, una viscosidad inherente del almidón comprendida entre 1 dl/g y 0,2 dl/g, preferentemente entre 0,6 dl/g y 0,25 dl/g, más preferentemente entre 0,55 dl/g y 0,3 dl/g.

55 El almidón desestructurado se puede obtener antes o durante el mezclado con los poliésteres según la presente invención en presencia de plastificantes, tales como agua, glicerol, diglicerol y poliglicerol, etilenglicol o propilenglicol, etilendiglicol y propilendiglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 1,2-propanodiol, trimetilol etano, trimetilol propano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, eritritol, xilitol, manitol, sacarosa, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, neopentilglicol y prepolímeros de alcohol polivinílico y polímeros, acetatos, etoxilatos y propoxilatos de polioles, particularmente etoxilato de sorbitol, acetato de sorbitol y acetato de pentaeritritol.

60 Puede utilizarse como plastificante agua en combinación con plastificantes de punto de ebullición elevado o sola durante la fase de plastificación del almidón, antes o durante el mezclado de la composición, y puede eliminarse en el grado necesario por desgasificación en una o más etapas durante la extrusión. Al terminar la plastificación y el mezclado de los componentes, el agua se elimina por desgasificación a fin de obtener un contenido final de aproximadamente el 0,2-3% en peso.

65 El agua, como los plastificantes de punto de ebullición elevado, modifica la viscosidad de la fase de almidón y afecta

a las propiedades reológicas del sistema almidón/polímero, lo que ayuda a determinar el tamaño de las partículas dispersadas. También pueden añadirse compatibilizadores a la mezcla. Pueden pertenecer a las siguientes clases:

- 5 - Aditivos, tales como ésteres con un índice de equilibrio hidrófilo/lipófilo (HLB) mayor de 8 y que se obtienen a partir de polioles y de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos con constantes de disociación pK menores de 4,5 (si se trata de ácidos policarboxílicos, el valor se refiere a la pK del primer grupo carboxílico).
- 10 - Ésteres con valores de HLB comprendidos entre 5,5 y 8, obtenidos a partir de polioles y de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos con menos de 12 átomos de carbono y con un valor de pK mayor de 4,5 (si se trata de ácidos policarboxílicos, dicho valor se refiere al pK del primer grupo carboxílico).
- Ésteres con un valor de HLB menor de 5,5, obtenidos a partir de polioles y ácidos grasos con 12-22 átomos de carbono.

15 Estos compatibilizadores pueden utilizarse en una cantidad comprendida entre el 0,2% y el 40% en peso, y preferentemente entre el 1% y el 20% en peso con respecto al almidón. Las mezclas de almidón también pueden contener agentes de compatibilización de polímeros con dos componentes: uno compatible o soluble con el almidón y otro soluble o compatible con el poliéster.

20 Son ejemplos de los mismos los copolímeros de almidón/poliéster a través de catalizadores de transesterificación. Dichos polímeros se pueden generar por mezclado reactivo durante la composición o se pueden producir en un proceso separado y añadirse posteriormente durante la extrusión. En general, son particularmente adecuados los copolímeros de bloque con una unidad hidrófila y una unidad hidrófoba. También se pueden añadir aditivos como diepóxidos y poliepóxidos, diisocianatos y poliisocianatos, isocianuratos, policarbodiimidas y peróxidos. Los mismos
25 pueden funcionar como estabilizadores y como extensores de cadena.

Todos los productos anteriores pueden ayudar a crear la microestructura necesaria.

30 También es posible promover reacciones *in situ* para crear enlaces entre el almidón y la matriz polimérica. Para alcanzar la microestructura necesaria, también se puede utilizar una cadena de polímeros alifáticos-aromáticos extendida con diisocianatos alifáticos o aromáticos, o diepóxidos y poliepóxidos, o isocianuratos, o con oxazolinas con una viscosidad intrínseca mayor de 1 dl/g o, en cualquier caso, poliésteres de tipo alifático-aromático con una relación entre M_n y MFI a 190°C, 2,16 kg, mayor de 10.000, preferentemente mayor de 12.500 y más preferentemente mayor de 15.000.

35 Otro método para mejorar la microestructura es obtener la complejación del almidón en la mezcla de almidón-poliéster.

40 Dichas mezclas muestran buenas propiedades también cuando se utilizan mezclas de almidón en las que el almidón no está fuertemente complejado. Con respecto a la complejación del almidón, debe considerarse incorporado a la presente descripción el contenido del documento EP-0 965 615. La presencia de los complejos de almidón con un polímero hidrófobo incompatible con el almidón se puede demostrar mediante la presencia de un pico en el intervalo 13-14° de la escala 2 theta en los espectros de difracción de rayos X. Según la presente invención, la expresión "composiciones en las que el almidón no está fuertemente complejado" se refiere a composiciones en las que la relación Hc/Ha entre la altura del pico (Hc) en el intervalo 13-14° del complejo y la altura del pico (Ha) del almidón amorfo que aparece aproximadamente a 20,5° es menor de 0,15, e incluso menor de 0,07.

45 Ventajosamente, dichas mezclas de almidón contienen, por lo menos, un plastificante para que el almidón proporcione propiedades reológicas adecuadas. Dicho plastificante puede ser simplemente agua (incluso el agua contenida en el almidón nativo, sin necesidad de ninguna adición), o plastificantes de alto punto de ebullición o poliméricos del tipo mencionado anteriormente. También son preferidas las mezclas de diferentes plastificantes. Por regla general, la cantidad de plastificante se selecciona teniendo en cuenta las necesidades reológicas y el sistema de mezclado. En cualquier caso, los plastificantes se añaden, ventajosamente, en una cantidad menor del 30%, preferentemente menor del 20%, aún más preferentemente menor del 10% en peso con respecto al almidón en seco.
50

Además del agua, los plastificantes que pueden utilizarse en las composiciones según la presente invención son plastificantes de alto punto de ebullición o poliméricos.

60 En el contexto de la presente invención, la expresión "plastificantes de alto punto de ebullición" se refiere a plastificantes con un punto de ebullición mayor de 250°C. Entre estos, son preferidos los descritos en el documento WO 92/14782, el glicerol, el diglicerol, el triglicerol y el tetraglicerol, así como mezclas de los mismos.

65 También son particularmente preferidas las mezclas de plastificantes de alto punto de ebullición que contienen, por lo menos, el 75% en peso, preferentemente el 90% en peso, de diglicerol, triglicerol y tetraglicerol. Dichas mezclas contienen más del 50% en peso, preferentemente más del 80% en peso, de diglicerol con respecto al peso total de

diglicerol, triglicerol y tetraglicerol. La utilización de este tipo de plastificantes de alto punto de ebullición resulta particularmente preferida, ya que los mismos evitan problemas con los humos en el entorno de procesamiento y no es necesario realizar paradas frecuentes para el lavado de las máquinas durante el procesamiento de la composición.

5 En el contexto de la presente solicitud de patente, en el presente documento el término "diglicerol" se refiere a todos los compuestos derivados de reacciones de condensación de dos moléculas de glicerol, tales como alfa-alfa' diglicerol, alfa-beta diglicerol, beta-beta' diglicerol, sus diversos isómeros cíclicos y mezclas de los mismos. En cuanto al diglicerol, son particularmente preferidas las mezclas que comprenden, por lo menos, el 70% en peso de alfa-alfa' diglicerol.

10 También son preferidas las mezclas de almidón que contienen agua como único plastificante. Entre estas, son particularmente preferidas las mezclas que contienen como único plastificante el agua presente en el almidón nativo.

15 Preferentemente, las mezclas del copoliéster según la presente invención con los polímeros de origen natural descritos anteriormente se caracterizan por un contenido de dichos polímeros de origen natural comprendido entre el 1% y el 90% en peso, más preferentemente entre el 5% y el 95% en peso, y más preferentemente entre el 10% y el 40% en peso con respecto a la suma de los pesos del copoliéster según la presente invención y los primeros, respectivamente.

20 El copoliéster según la presente invención también puede utilizarse mezclado con poliolefinas, poliésteres no biodegradables, uretanos de poliéster y uretanos de poliéter, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliureas, poliéteres, policarbonatos y mezclas de los mismos.

25 Entre las poliolefinas, son preferidos polietileno, polipropileno, sus copolímeros, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, acetato de polietilvinilo y alcohol polietilvinílico.

30 Entre los poliésteres no biodegradables, son preferidos PET, PBT, PTT particularmente con un contenido de renovables > 30% y furanodicarboxilatos de polialquileno. Entre estos últimos, son preferidos el furanodicarboxilato de polietileno, el furanodicarboxilato de polipropileno, el furanodicarboxilato de polibutileno y sus mezclas.

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

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

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

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

45 El copoliéster según la presente invención puede utilizarse, ventajosamente, en mezclas con el 5-30%, preferentemente el 7-25% en peso de, por lo menos, un polímero rígido con un módulo mayor de 1.500 MPa. Dicho, por lo menos uno, polímero rígido puede estar presente como una fase dispersa adicional, así como en estructuras laminares o mezclas de los mismos.

50 En lo que respecta a dicha fase dispersa, dicho, por lo menos uno, polímero rígido forma una fase homogéneamente dispersa de partículas con un tamaño medio menor de 2 µm, preferentemente menor de 1 µm.

55 El tamaño de dichas partículas se mide de acuerdo con el método de medición descrito anteriormente para las partículas de almidón.

60 Entre los polímeros rígidos, son particularmente preferidos los polihidroxicanoatos, tales como el ácido poliláctico y el ácido poliglicólico, y más preferentemente polímeros o copolímeros de ácido poliláctico que contienen, por lo menos, el 75% de ácido L-láctico o ácido D-láctico, o combinaciones de los mismos, ventajosamente con un peso molecular M_w mayor de 70.000. Dichos polímeros rígidos también pueden estar plastificados. El ataque químico selectivo de la fase dispersa de ácido poliláctico se puede llevar a cabo, ventajosamente, con acetona como reactivo de ataque, con un período de ataque de 5 minutos y a una temperatura de ataque de 25°C. Los copoliésteres según la presente invención también se pueden utilizar en mezclas con los polímeros de origen sintético y los polímeros de origen natural mencionados anteriormente. Son particularmente preferidas las mezclas de poliésteres con almidón y ácido poliláctico.

65

Las mezclas del copoliéster según la presente invención con uno o más polímeros del tipo mencionado anteriormente son particularmente adecuadas para la producción de películas. Ventajosamente, las películas obtenidas con dichas mezclas muestran excelentes propiedades mecánicas, así como una elevada resistencia térmica.

Las mezclas del copoliéster según la presente invención con PLA tienen un interés particular, dado que su elevada compatibilidad con polímeros PLA y copolímeros permite cubrir los materiales con una amplia gama de rigideces, lo que hace que estas mezclas sean particularmente adecuadas para el moldeo por inyección y la extrusión.

Para mejorar la transparencia y la tenacidad de dichas mezclas, y para disminuir o evitar una estructura lamelar de polímeros de polilactida, es posible introducir otros polímeros como compatibilizadores o agentes de endurecimiento, tales como: succinato de polibutileno y copolímeros con ácido adípico y/o ácido láctico y/o ácido hidroxilcaproico, policaprolactona, polímeros alifáticos de dioles C₂ a C₁₃ y diácidos C₄ a C₁₃, polihidroxialcanoatos, alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis comprendido entre el 75% y el 99% y sus copolímeros, acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis comprendido entre el 0% y el 70%, preferentemente entre el 0% y el 60%. Son particularmente preferidos como dioles el etilenglicol, el propanodiol y el butanodiol, y como ácidos: los ácidos azelaico, sebáico, undecanodioico, dodecanodioico, brásilico y sus combinaciones.

Para maximizar la compatibilidad entre el copoliéster según la presente invención y el ácido poliláctico, resulta muy útil la introducción de copolímeros con bloques que tienen una gran afinidad por los copoliésteres de tipo alifático-aromático según la presente invención, y bloques con afinidad por los polímeros o copolímeros de ácido láctico. Son ejemplos particularmente preferidos los copolímeros de bloque de copoliésteres de tipo alifático-aromático con ácido poliláctico. Dichos copolímeros de bloque se pueden obtener tomando los dos polímeros originales terminados con grupos hidroxilo y haciéndolos reaccionar con extensores de cadena capaces de reaccionar con grupos hidroxilo, tales como diisocianatos. Son ejemplos el diisocianato de 1,6-hexametileno, el diisocianato de isoforona, el difenildiisocianato de metileno, el diisocianato de tolueno y similares. También es posible utilizar extensores de cadena capaces de reaccionar con grupos carboxílicos, como los diepóxidos y poliepóxidos (por ejemplo, bisfenol diglicidil-éteres, glicerol diglicidil éteres), o derivados divinílicos si los polímeros de la mezcla terminan con grupos ácidos. También es posible utilizar carbodiimidas, bis-oxazolinas, isocianuratos, etc., como extensores de cadena.

La viscosidad intrínseca de dichos copolímeros de bloque puede estar comprendida entre 0,3 dl/g y 1,5 dl/g, más preferentemente entre 0,45 dl/g y 1,2 dl/g. La cantidad de compatibilizador en la mezcla de copoliésteres de tipo alifático-aromático y ácido poliláctico puede estar comprendida entre el 0,5% y el 50%, más preferentemente entre el 1% y el 30%, más preferentemente entre el 2% y el 20% en peso.

La mezcla según la presente invención también se puede mezclar, ventajosamente, con agentes de nucleación y sustancias de carga de naturaleza tanto orgánica como inorgánica.

Entre los ejemplos de agentes de nucleación se incluyen talco, sal sódica de sacarina, silicato de calcio, benzoato de sodio, titanato de calcio, nitruro de boro, sales de zinc, porfirina, cloro, florina, porfodimetina, porfometina, bacterioclorina, isobacterioclorina, porfirinógeno, forbina, polipropileno isotáctico, PLA de bajo peso molecular y PBT.

La cantidad preferida de sustancias de carga está comprendida dentro del intervalo del 0,5-70% en peso, preferentemente del 5-50% en peso.

En cuanto a las sustancias de carga orgánicas, pueden mencionarse polvo de madera, proteínas, celulosa en polvo, residuos de uva, salvado, cascarillas de maíz, compost, otras fibras naturales, sémola de cereales con y sin plastificantes, tales como polioles.

En cuanto a las sustancias de carga inorgánicas, se pueden mencionar sustancias capaces de dispersarse y/o reducirse a lamelas de tamaño submicrométrico, preferentemente menores de 500 nm, más preferentemente menores de 300 nm, e incluso más preferentemente menores de 50 nm. Son particularmente preferidos las zeolitas y silicatos de diversos tipos, como wollastonitas, montmorillonitas, hidrotalcitas, también funcionalizadas con moléculas capaces de interactuar con el almidón y/o el poliéster específico. La utilización de dichas sustancias de carga puede mejorar la rigidez, la permeabilidad al agua y a gases o la estabilidad dimensional, y mantener la transparencia.

Las mezclas que comprenden el copoliéster según la presente invención se pueden preparar mediante una extrusora o cualquier otra máquina capaz de proporcionar condiciones de temperatura y cizalladura que permitan un mezclado homogéneo de los componentes.

Dichas mezclas pueden obtenerse, ventajosamente, por un proceso de extrusión reactiva con compuestos que presentan grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH, tales como poliepóxidos y policarbodiimidas, o enlaces insaturados, tales como peróxidos.

Los ejemplos de peróxidos que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan dentro del grupo de los peróxidos de dialquilo, tales como: peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de isononanoilo, di(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa, alfa'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) y mezclas de los mismos.

Preferentemente, dichos peróxidos se añaden a los poliésteres según la presente invención en una cantidad menor del 0,5% en peso, más preferentemente del 0,2% en peso, y aún más preferentemente del 0,1% en peso.

Entre los ejemplos de poliepóxidos que se pueden utilizar ventajosamente se incluyen todos los poliepóxidos procedentes de aceites epoxidados y/o de estireno-glicidil éter-metacrilato de metilo, tales como los productos distribuidos por BASF Resins B.V. con la marca comercial Joncryl® ADR, glicidil éter-metacrilato de metilo, incluidos en un intervalo de pesos moleculares de entre 1.000 y 10.000, y con un número de epóxidos por molécula comprendido entre 1 y 30, y preferentemente entre 5 y 25, y epóxidos seleccionados dentro del grupo que comprende: dietilenglicol diglicidil éter, polietilenglicol diglicidil éter, glicerol poliglicidil éter, diglicerol poliglicidil éter, 1,2-epoxibutano, poliglicerol poliglicidil éter, diepóxido de isopreno y diepóxido cicloalifático, 1,4-ciclohexanodimetanol diglicidil éter, glicidil 2-metilfenil éter, propoxilato de glicerol triglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, sorbitol poliglicidil éter, glicerol diglicidil éter, tetraglicidil éter de meta-xilenodiamina y diglicidil éter de bisfenol A, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, dichos poliepóxidos se añaden a los poliésteres según la presente invención en una cantidad menor del 2%, más preferentemente del 1%, y aún más preferentemente del 0,75% en peso.

También pueden utilizarse catalizadores a fin de aumentar la reactividad de los grupos reactivos. En el caso de los poliepóxidos, pueden utilizarse, por ejemplo, sales de ácidos grasos. Son particularmente preferidos los estearatos de calcio y cinc.

Los ejemplos de carbodiimidas que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan dentro del grupo que comprende: poli(ciclooctileno carbodiimida), poli(1,4-dimetileno ciclohexileno carbodiimida), poli(ciclohexileno carbodiimida), poli(etileno carbodiimida), poli(butileno carbodiimida), poli(isobutileno carbodiimida), poli(nonileno carbodiimida), poli(dodecileno carbodiimida), poli(neopentileno carbodiimida), poli(1,4-dimetileno fenileno carbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetra-isopropil-difenileno carbodiimida), (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3-fenileno carbodiimida) (Stabaxol® P-100), poli(1,3,5-triisopropil-fenileno-2,4-carbodiimida), poli(2,6-diisopropil-1,3-fenileno carbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolil carbodiimida), poli(4,4'-difenilmetano carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno carbodiimida), poli(p-fenileno carbodiimida), poli(m-fenileno carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano carbodiimida), poli(naftileno carbodiimida), poli(isoforona carbodiimida), poli(cumeno carbodiimida), p-fenileno bis(etilcarbodiimida), 1,6-hexametileno bis(etilcarbodiimida), 1,8-octametileno bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametileno bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametileno bis(etilcarbodiimida) y mezclas de los mismos. Preferentemente, dichas carbodiimidas se añaden a los poliésteres según la presente invención en una cantidad menor del 1,5%, más preferentemente del 0,75%, y aún más preferentemente del 0,5% en peso.

Debido a sus características, el copoliéster según la presente invención es extremadamente adecuado para la producción de películas monoorientadas y biorientadas, así como de fibras de filamento continuo o de soplado en fundido.

El copoliéster según la presente invención también es particularmente adecuado, solo o en una mezcla con otros polímeros, para su utilización en muchas aplicaciones prácticas, tales como películas, artículos moldeados por inyección, recubrimientos por extrusión, fibras, espumas, artículos termoformados, etc.

En particular, el copoliéster y sus mezclas son apropiados para la producción de:

- películas monoorientadas y biorientadas, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
- películas para su utilización en el sector agrícola, tales como películas para recubrimiento del suelo;
- películas plásticas para su utilización en alimentos, en balas agrícolas y para envolver desechos;
- sacos y bolsas de basura para la recogida de residuos orgánicos, por ejemplo, la recogida de restos de comida y residuos de jardinería;
- envases alimenticios termoformados, monocapa y multicapa, por ejemplo en envases para leche, yogur, carnes, bebidas, etc.;
- recubrimientos obtenidos mediante el método de revestimiento por extrusión;

- laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metalizadas;
- bolas expandidas o expansibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
- productos expandidos y semiexpandidos, incluidos bloques de espuma formados utilizando partículas preexpandidas;
- láminas de espuma, láminas de espuma termoformadas y recipientes obtenidos a partir de las mismas para su utilización en envases para alimentos;
- recipientes para frutas y verduras en general;
- compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas o sustancias de carga naturales, vegetales o inorgánicas;
- fibras, microfibras, microfibras compuestas cuyo núcleo está constituido por polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, y cuya carcasa exterior está constituida por el poliéster biodegradable según la presente invención, fibras compuestas mezcladas, fibras con diferentes secciones transversales, de circular a multilobulada, fibras discontinuas, tejidos no tejidos y tejidos, o de fibras extrusionadas de filamento continuo, de soplado en fundido o termoaderidas, para su utilización en productos sanitarios e higiénicos, y en los sectores agrícola y de la confección.

También se pueden utilizar en aplicaciones como sustituto del PVC plastificado.

El proceso de producción del copoliéster según la presente invención puede tener lugar de acuerdo con cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, el copoliéster se puede obtener, ventajosamente, por una reacción de policondensación.

El proceso de polimerización del copoliéster se puede llevar a cabo, ventajosamente, en presencia de un catalizador adecuado. Entre dichos catalizadores adecuados se pueden mencionar, a modo de ejemplo, compuestos organometálicos de estaño, por ejemplo los derivados del ácido estanoico, compuestos de titanio, por ejemplo, ortobutiltitanato, compuestos de aluminio, por ejemplo Al-triisopropilo, y compuestos de antimonio y zinc .

Aunque el copoliéster según la presente invención muestra buenas propiedades mecánicas, el experto en la materia será fácilmente capaz incluso de mejorarlas, por ejemplo, aumentando su porcentaje de cristalinidad. Por ejemplo, dicho aumento se puede obtener mediante recocido por estiramiento o simplemente modulando la velocidad de enfriamiento del polímero tras su preparación.

En general, son preferidos los polímeros según la presente invención caracterizados por una temperatura de transición vítrea comprendida entre 0°C y +60°C, preferentemente entre 5°C y 40°C, y más preferentemente entre 10°C y 30°C; y un punto de fusión de 150-170°C. Preferentemente, tras el recocido durante un período de 12 a 18 horas en un intervalo de temperatura de 60-80°C, las propiedades de tracción son las siguientes: tensión a la rotura > 50 MPa, alargamiento a la rotura > 200%, módulo de Young comprendido entre 1.000 MPa y 1.900 MPa, medido según la norma ASTM D638.

Preferentemente, el copoliéster según la presente invención se puede obtener haciendo reaccionar, por lo menos, un poliéster precursor con, por lo menos, un componente ácido y, por lo menos, un componente diol, con compuestos que tienen grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH, tales como poliepóxidos y policarbodiimidas, o con iniciadores de radicales.

Dichos compuestos se pueden utilizar también mezclados.

Dicho, por lo menos uno, copoliéster precursor puede ser de tipo alifático, aromático o alifático-aromático.

El experto en la materia será fácilmente capaz de identificar las razones molares necesarias con respecto a la naturaleza de los copoliésteres precursores a fin de obtener el copoliéster deseado.

Preferentemente, el copoliéster según la presente invención se puede obtener por un proceso de extrusión reactiva.

Entre los iniciadores de radicales, son preferidos los peróxidos, y entre los peróxidos son particularmente preferidos los peróxidos orgánicos. Los peróxidos orgánicos se pueden seleccionar, ventajosamente, dentro del grupo que comprende: peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de isononanoílo, di(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa,alfa'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, 3,6,9-

trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) y mezclas de los mismos.

Preferentemente, dichos peróxidos se añaden al, por lo menos uno, poliéster precursor en una cantidad menor del 0,1%, más preferentemente del 0,05%, y aún más preferentemente del 0,02% en peso.

5 Entre los ejemplos de poliepóxidos que se pueden utilizar ventajosamente se incluyen todos los poliepóxidos procedentes de aceites epoxidados y/o de estireno-glicidil éter-metacrilato de metilo, tales como los productos distribuidos por BASF Resins B.V. con la marca comercial Joncryl® ADR, glicidil éter-metacrilato de metilo, incluidos en un intervalo de pesos moleculares de entre 1.000 y 10.000, y con un número de epóxidos por molécula comprendido entre 1 y 30, y preferentemente entre 5 y 25, y epóxidos seleccionados dentro del grupo que comprende: dietilenglicol diglicidil éter, polietilenglicol diglicidil éter, glicerol poliglicidil éter, diglicerol poliglicidil éter, 1,2-epoxibutano, poliglicerol poliglicidil éter, diepóxido de isopreno y diepóxido cicloalifático, 1,4-ciclohexanodimetanol diglicidil éter, glicidil 2-metilfenil éter, propoxilato de glicerol triglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, sorbitol poliglicidil éter, glicerol diglicidil éter, tetraglicidil éter de meta-xilenodiamina y diglicidil éter de bisfenol A, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, dichos poliepóxidos se añaden al, por lo menos uno, poliéster precursor en una cantidad menor del 2%, más preferentemente del 1%, y aún más preferentemente del 0,75% en peso.

20 También pueden utilizarse catalizadores a fin de aumentar la reactividad de los grupos reactivos. En el caso de los poliepóxidos, pueden utilizarse, por ejemplo, sales de ácidos grasos. Son particularmente preferidos los estearatos de calcio y cinc.

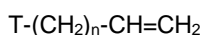
25 Los ejemplos de carbodiimidias que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan dentro del grupo que comprende: poli(ciclooctileno carbodiimida), poli(1,4-dimetileno ciclohexileno carbodiimida), poli(ciclohexileno carbodiimida), poli(etileno carbodiimida), poli(butileno carbodiimida), poli(isobutileno carbodiimida), poli(nonileno carbodiimida), poli(dodecileno carbodiimida), poli(neopentileno carbodiimida), poli(1,4-dimetileno fenileno carbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetra-isopropil-difenileno carbodiimida), (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3-fenileno carbodiimida) (Stabaxol® P-100), poli(1,3,5-triisopropil-fenileno-2,4-carbodiimida), poli(2,6-diisopropil-1,3-fenileno carbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolil carbodiimida), poli(4,4'-difenilmetano carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno carbodiimida), poli(p-fenileno carbodiimida), poli(m-fenileno carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano carbodiimida), poli(naftileno carbodiimida), poli(isoforona carbodiimida), poli(cumeno carbodiimida), p-fenileno bis(etilcarbodiimida), 1,6-hexametileno bis(etilcarbodiimida), 1,8-octametileno bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametileno bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametileno bis(etilcarbodiimida) y mezclas de los mismos.

35 Preferentemente, dichas carbodiimidias se añaden al, por lo menos uno, poliéster precursor en una cantidad menor del 1,5%, más preferentemente del 0,75%, y aún más preferentemente del 0,5% en peso. Preferentemente, dicho, por lo menos uno, copoliéster precursor puede tener un contenido de insaturación del 0,05-0,8%, y más preferentemente del 0,1-0,7% en moles.

40 Dichas insaturaciones pueden generarse *in situ* durante la fase de polimerización o durante el procesamiento de dicho por lo menos uno copoliéster precursor, mediante la adición de monómeros insaturados adecuados o terminadores de cadena insaturados adecuados.

Son particularmente preferidos los poliésteres precursores con insaturaciones terminales.

45 Entre los terminadores de cadena insaturados, son preferidos los que presentan la fórmula:



50 en los que "T" es un grupo capaz de reaccionar con grupos carboxílicos y/o hidroxílicos, y "n" es un número entero comprendido entre 0 y 13.

Dichos terminadores de cadena insaturados también se pueden utilizar mezclados.

55 Con respecto a "T", se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende los grupos hidroxílico, carboxílico, amina, amida o éster, siendo particularmente preferidos los grupos hidroxílicos o carboxílicos.

60 Preferentemente, el número entero "n" está comprendido entre 1 y 13, más preferentemente entre 3 y 13, siendo más preferentemente 8 o 9, siendo particularmente preferidos el ácido omega-undecenoico, el alcohol omega-undecilénico y mezclas de los mismos para maximizar la compatibilidad con los polímeros de origen natural.

Además, después del proceso de preparación, el copoliéster según la presente invención puede tener dobles enlaces y/o aductos derivados de la reacción de las insaturaciones con los iniciadores de radicales.

65 La presencia de las insaturaciones y/o aductos derivados de su reacción con los iniciadores de radicales se puede determinar con diferentes métodos bien conocidos por los expertos en la materia, tal como espectroscopía de RMN,

o por reacciones de metanólisis de la cadena polimérica asociadas con métodos cromatográficos combinados con espectrometría de masas.

5 El experto en la materia será fácilmente capaz de identificar estructuras atribuibles a insaturaciones o a insaturaciones que han reaccionado durante la reacción.

Preferentemente, el copoliéster según la presente invención se puede obtener mediante un proceso de extrusión reactiva a partir de un precursor de poliéster con un contenido de grupos ácido terminales comprendido entre 35 y 150 meq de KOH/kg del poliéster precursor.

10 La medición de los grupos ácido terminales se puede llevar a cabo como sigue:

Se introducen 1,5-3 g del poliéster según la presente invención en un matraz Erlenmeyer de 50 ml.

15 Se añaden 35 ml de una mezcla de 70% de cresol/30% de cloroformo para disolver la resina.

Tras la disolución completa, la solución se deja enfriar y se añaden 5-6 gotas de una solución al 0,1% en etanol de α -naftoltaleína.

20 La solución obtenida se valora con una solución de KOH/alcohol bencílico previamente estandarizada utilizando el indicador de α -naftoltaleína para determinar el punto de equivalencia de la valoración.

El contenido de grupos ácido terminales se calcula a partir del consumo de solución de KOH/alcohol bencílico según la siguiente ecuación:

25

$$\text{Contenido de grupos ácido terminales (meq KOH/kg de polímero)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

en la que:

30 V_{eq} = ml de solución de KOH/alcohol bencílico en el punto de equivalencia de la valoración de la muestra;
 V_b = ml de solución de KOH/alcohol bencílico en el punto de equivalencia de la valoración del blanco;
 T = concentración en moles/l de la solución de KOH/alcohol bencílico;
 P = g de muestra.

35 A continuación, la presente invención se ilustra mediante algunas formas de realización proporcionadas a título de ejemplo no limitativo del alcance de protección de la presente solicitud de patente.

Ejemplo 1

40 Síntesis de (furanodicarboxilato-co-sebacato de) polibutileno que contiene el 92% en moles de unidades de dicarboxilato de butilenofurano.

45 Se introdujeron en un recipiente de reacción de vidrio de 200 ml de dos bocas equipado con un agitador de hélice de teflón, una conexión de nitrógeno y un condensador de agua conectado a un tubo de ensayo de recogida de destilado, las siguientes sustancias:

Éster dimetílico del ácido 2,5-furanodicarboxílico (DMFD)	: 60,4 g (0,328 moles)
Ácido sebácico	: 5,8 g (0,028 moles)
Butanodiol	: 45,0 g (0,5 moles)

Etapa de esterificación

50 El matraz se sumergió en un baño de aceite termostatzado a una temperatura de 180°C con agitación a 400 rpm.

55 Durante la reacción, se eliminaron agua y metanol por destilación. La destilación se dejó progresar durante 30 minutos, tras lo cual se añadieron 100 ppm de titanato de tetraortobutilo (Tyzor® TnBT, comercializado por DuPont) como catalizador de esterificación, y la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente hasta 235°C a lo largo de un período de 2 horas y 30 minutos. La conversión alcanzada, calculada a partir de la relación entre la cantidad de destilados recuperados durante la reacción y la cantidad teóricamente obtenible a partir de los mismos, fue > 95%.

Etapa de policondensación

60 A continuación, el condensador de agua se sustituyó con un condensador de aire provisto de un tubo de ensayo

graduado de fondo cónico para la recogida de destilados y se añadieron otras 1.000 ppm de Tyzor® TnBT como catalizador de policondensación. La presión se redujo a 1 mbar a lo largo de un período de aproximadamente 10 minutos.

5 A continuación, la reacción se prolongó durante 4 horas, elevándose la temperatura del aceite a 245°C.

Se obtuvo un producto con un MFR (190°C, 2,16 kg) = 12,6 g/10 min.

10 El producto se analizó utilizando un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC, obteniéndose los siguientes resultados:

$$T_m = 154^\circ\text{C},$$

$$\Delta H_f = 19,0 \text{ J/g},$$

$$T_g = 21^\circ\text{C}.$$

15 A continuación, el polímero se caracterizó respecto a sus propiedades mecánicas según la norma ASTM D638 (véase la tabla 1).

20 Ejemplo 2

Utilizando equipos y condiciones de funcionamiento análogas al ejemplo 1, se preparó un (furanodicarboxilato-co-sebacato de) polibutileno que contenía el 97% en moles de unidades de dicarboxilato de butilenofurano.

El polímero se caracterizó respecto a sus propiedades mecánicas según la norma ASTM D638 (véase la tabla 1).

25 **Ejemplo comparativo 1**

Utilizando equipos y condiciones de funcionamiento análogas al ejemplo 1, se preparó un (furanodicarboxilato-co-sebacato de) polibutileno que contenía el 85% en moles de unidades de dicarboxilato de butilenofurano.

30 El polímero se caracterizó respecto a sus propiedades mecánicas según la norma ASTM D638 (véase la tabla 1).

Tabla 1

% en moles de unidades de dicarboxilato de butilenofurano	85	92	97
Límite elástico (MPa)	15	24,5	19
Resistencia a la tracción (MPa)	51	52	60
Alargamiento a la rotura (%)	420	380	380
Módulo de elasticidad (MPa)	240	610	600

35 **Ejemplo 3**

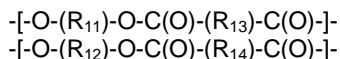
40 Los copoliésteres según los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1 se sometieron a recocido durante 18 horas a 80°C. Tras dicho recocido, los copoliésteres se caracterizaron respecto a sus propiedades mecánicas según la norma ASTM D638 (véase la tabla 2).

Tabla 2

% en moles de unidades de dicarboxilato de butilenofurano	85	92	97
Límite elástico (MPa)	23	30	60
Resistencia a la tracción (MPa)	57	54	59
Alargamiento a la rotura (%)	440	360	275
Módulo de elasticidad (MPa)	490	1.550	1.850

REIVINDICACIONES

1. Copoliéster alifático-aromático que comprende las siguientes unidades repetitivas, que comprenden un componente dicarboxílico y un componente dihidroxílico:



en el que el componente dihidroxílico comprende unidades -O-(R₁₁)-O- y -O-(R₁₂)-O- derivadas de dioles, donde R₁₁ y R₁₂ son iguales o diferentes y se seleccionan dentro del grupo que comprende alquilenos C₂-C₁₄, cicloalquilenos C₅-C₁₀, oxialquilenos C₂-C₁₂, heterociclos y mezclas de los mismos, en el que dichos dioles comprenden, por lo menos, el 50% en moles de 1,4-butanodiol con respecto al contenido total de diol, en el que el componente dicarboxílico comprende unidades -C(O)-(R₁₃)-C(O)- derivadas de diácidos alifáticos, y unidades -C(O)-(R₁₄)-C(O) derivadas de diácidos aromáticos, donde R₁₃ se selecciona dentro del grupo que comprende alquilenos C₀-C₂₀ y mezclas de los mismos, en el que entre los diácidos aromáticos comprenden ácido 2,5-furanodicarboxílico de origen renovable y en el que el porcentaje molar de dichos diácidos aromáticos es mayor del 90% y menor del 100% del componente dicarboxílico.

2. Copoliéster alifático-aromático según la reivindicación 1, en el que el porcentaje molar de dichos diácidos aromáticos está comprendido entre 91 y 99%.

3. Copoliéster alifático-aromático según la reivindicación 2, en el que el porcentaje molar de dichos diácidos aromáticos está comprendido entre 92 y 98%.

4. Copoliéster alifático-aromático según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho diácido alifático presenta un número de átomos de C en la cadena principal comprendido entre 2 y 22.

5. Copoliéster alifático-aromático según la reivindicación 4, en el que dichos diácidos alifáticos se seleccionan de entre el grupo que consiste en ácido succínico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido Brasilico y ácido octadecanodioico.

6. Copoliéster alifático-aromático según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dichos diácidos aromáticos son mezclas de ácidos ftálicos y sus ésteres y ácido 2,5-furanodicarboxílico.

7. Copoliéster alifático-aromático según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, utilizado en una mezcla con uno o más polímeros.

8. Mezcla según la reivindicación 7, en la que dicho polímero es biodegradable según la EN 13432.

9. Mezcla según la reivindicación 8, en la que dicho polímero biodegradable es un poliéster biodegradable de tipo diácido-diol, a partir del hidroxíácido o del tipo poliéster-éter.

10. Mezcla según la reivindicación 9, en la que dicho poliéster biodegradable de tipo diácido-diol es alifático.

11. Mezcla según la reivindicación 9, en la que dicho poliéster biodegradable de tipo diácido-diol es alifático-aromático.

12. Mezcla según la reivindicación 9, en la que dicho poliéster biodegradable a partir de hidroxíácido es ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y poli-D-L-láctico estereocomplejo, poli-ε-caprolactona, polihidroxibutirato, polihidroxibutirato-valerato, polihidroxibutirato-propanoato, polihidroxibutirato-hexanoato, polihidroxibutirato-decanoato, polihidroxibutirato-dodecanoato, polihidroxibutirato-hexadecanoato, polihidroxibutirato-octadecanoato, poli-3-hidroxibutirato-4-hidroxibutirato.

13. Mezcla según la reivindicación 8, en la que dicho polímero es almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas, cauchos naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas como tales, purificadas, hidrolizadas, basificadas o sus derivados.

14. Mezcla según la reivindicación 7, en la que dicho polímero es una poliolefina, un poliéster no biodegradable, un uretano de poliéster y poliéter, un poliuretano, una poliamida, un poliaminoácido, un poliéter, una poliurea, un policarbonato y mezclas de los mismos.

15. Utilización del copoliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y de la mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14 para producir:

- unas películas mono- y biorientadas, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;

ES 2 574 307 T3

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