

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 964**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2012 E 12787772 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2768888**

54 Título: **Materiales compuestos a base de PBS y de sílice**

30 Prioridad:

17.10.2011 FR 1159378

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

12.07.2016

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)
1 rue de la Haute Loge
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**JACQUEL, NICOLAS;
SAINT-LOUP, RENÉ;
FENOUILLOT-RIMLINGER, FRANÇOISE;
PASCAULT, JEAN-PIERRE y
ROUSSEAU, ALAIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 576 964 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

Materiales compuestos a base de PBS y de sílice

5 **Resumen de la invención**

La presente invención se refiere a materiales compuestos a base de PBS y de sílice, los cuales tienen una capacidad de inflado elevada. Se refiere también a un procedimiento de preparación de estos materiales compuestos, a un procedimiento de inflado de estos compuestos y a películas obtenidas por inflado de estos compuestos.

Técnica anterior de la invención

El poli(butilensuccinato) (PBS), también denominado poli(tetrametilensuccinato) es un polímero termoplástico formado por polimerización de ácido succínico, o de al menos un diéster de ácido succínico, tal como el succinato de dimetilo, y de 1,4-butanodiol. El PBS es bien conocido y utilizado en particular para aplicaciones en las que su biodegradabilidad es una ventaja, por ejemplo para la fabricación de cubiertos desechables, de redes de pescar, o de películas para cubrir el suelo.

Las películas son principalmente fabricadas por inflado (o soplado de película), permitiendo esta técnica la fabricación de películas de gran dimensión, es decir que pueden alcanzar más de un metro en cada una de sus dos dimensiones. Sin embargo, a fin de fabricar estas películas por inflado, el PBS debe poder ser estirado en dos dimensiones en su estado fundido, esto preferentemente sin que se observe ningún fenómeno de ruptura durante la preparación de la película soplada.

El PBS se obtiene generalmente en dos etapas: en una primera etapa, se fabrican unos oligómeros por una reacción de poliesterificación del ácido succínico o diéster de ácido succínico y 1,4-butanodiol. En una segunda etapa, se aumenta la masa del polímero realizando una reacción de transesterificación de los oligómeros obtenidos durante la primera etapa.

Ahora bien, durante la síntesis del PBS, las reacciones de poliesterificación y de transesterificación deben ser suficientemente largas si se desea que el PBS sea apto para ser estirado por inflado. Resulta que la productividad del PBS inflable está limitada por estos largos tiempos de reacción.

La introducción de sílice pirogenada en el PBS se puede realizar mediante mezcla en estado fundido del polímero con la sílice, tal como se describe por Bian *et al.* (J. Appl Pol. Sci., 2009, 116, 902-912). Esta introducción de sílice pirogenada en el material compuesto puede también ser realizada haciendo reaccionar *in situ* los monómeros constitutivos del polímero con sílice pirogenada. La introducción de nanocargas de sílice pirogenada durante la preparación de películas de poli(butilensuccinato) y la mejora de las propiedades mecánicas del producto que resulta de ello ya se han descrito por Vassiliou *et al.* (J. Appl. Pol. Sci. 2010, 119, 2010-2024).

Así, Vassiliou describe un aumento del módulo de Young y de las limitaciones al umbral y a la ruptura, lo que se acompaña de una disminución del alargamiento a la ruptura del poli(butilensuccinato) cuando se aumenta la cantidad de sílice pirogenada que es incorporada. Ahora bien, es importante que los materiales formados a partir de estos materiales compuestos, en particular de las películas infladas, presenten una elongación a la ruptura importante y que esta elongación sea homogénea, sea cual sea el sentido de sollicitación del material, en particular cuando se utilizan estas películas en procedimientos de fabricación industrial.

Además, Vassiliou no describe la obtención de un material altamente inflable por la adición de esta sílice en el PBS.

La preparación de tales materiales compuestos por reacción *in situ* se ha descrito también por Han *et al.* (Pol. Deg and Stab., 2008, 116, 889-895).

La solicitante ha demostrado que, de manera inesperada, la incorporación de sílice coloidal durante la preparación de PBS permite obtener un material compuesto altamente inflable.

Este material compuesto a base de PBS y de sílice coloidal puede ser obtenido más rápidamente que con los procedimientos clásicos de fabricación de PBS inflable. Presenta una elongación a la ruptura importante, sea cual sea el sentido en el que el material es sollicitado.

Desarrolló así igualmente un procedimiento de inflado de películas de este material compuesto.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a materiales compuestos a base de PBS y de sílice.

Preparación de un material compuesto a base de PBS y de sílice:

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material compuesto a base de PBS y de sílice, que comprende las dos etapas siguientes:

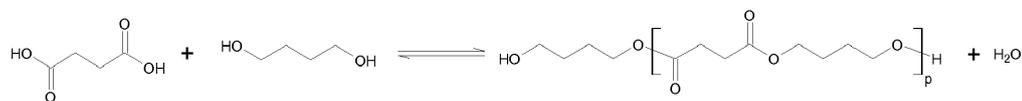
- formación de oligómeros por reacción de ácido succínico o de al menos un diéster de ácido succínico con 1,4-butanodiol (etapa 1), y

- transesterificación y acoplamiento de los oligómeros formados en la primera etapa (etapa 2),

y que comprende la adición de sílice coloidal *in situ* al principio o durante la etapa 1 o al principio o durante la etapa 2.

Así, según la primera variante en la que el ácido succínico se utiliza para la formación de oligómeros, la preparación del material compuesto según la invención comprende las dos etapas siguientes:

1) Primera etapa: esterificación y formación de oligómeros por reacción del ácido succínico con 1,4-butanodiol, por ejemplo según el esquema:



2) Segunda etapa: transesterificación y acoplamiento de los oligómeros formados en la primera etapa para formar un polímero, por ejemplo según el esquema siguiente:



Según la segunda variante en la que se utiliza el diéster de ácido succínico, el procedimiento es idéntico, con la diferencia que la primera etapa de formación de oligómeros se realiza por transesterificación de éster de ácido succínico y de 1,4-butanodiol: se forma entonces durante esta etapa 1 de esta variante un oligómero y un alcohol.

Según la primera variante, la primera etapa se realiza con eliminación parcial o total del agua formada durante la reacción de esterificación entre una molécula de ácido succínico y una molécula de 1,4-butanodiol. En el caso de la segunda variante, se efectúa una eliminación parcial o total del alcohol procedente de la reacción de transesterificación del diéster y del 1,4-butanodiol. Según cada una de las dos variantes, la primera etapa se puede realizar en presencia de un catalizador de esterificación o de transesterificación, en particular si éste es inerte frente al agua y/o al alcohol formado.

La primera etapa se realiza en presencia de un número de equivalentes de 1,4-butanodiol, con respecto al ácido succínico o con respecto al diéster de ácido succínico, susceptible de variar en una amplia medida, en particular entre 0,5 y 10 equivalentes, ventajosamente entre 0,8 y 2 equivalentes, y preferiblemente entre 0,9 y 1,2 equivalentes de 1,4-butanodiol con respecto al ácido succínico o al diéster de ácido succínico. Preferentemente, la primera etapa se realiza en presencia de un exceso de 1,4-butanodiol con respecto al ácido succínico o al diéster de ácido succínico, por ejemplo entre 1,02 y 1,2 equivalentes.

La segunda etapa se realiza preferentemente en presencia de un catalizador de transesterificación. Este catalizador puede ser introducido al principio o durante la etapa 1. El catalizador puede, alternativamente, ser añadido al principio o durante la etapa 2, en particular si es sensible al agua y/o al alcohol eventualmente formado en la etapa 1. Preferentemente, el catalizador se introduce al principio de la etapa 2. Este catalizador puede ser, por ejemplo, un catalizador a base de circonio.

Los oligómeros formados al final de la etapa 1 tienen, preferentemente, unas terminaciones OH.

El número de unidades p puede variar en una amplia medida, en particular en función de las características deseadas para el oligómero. p varía preferentemente entre 5 y 20, preferiblemente entre 10 y 17.

La primera y/o la segunda etapa pueden ser realizadas en presencia de por lo menos un agente de ramificación, el cual toma parte en la formación de oligómeros y/o en la transesterificación como comonomero. Preferentemente, la primera etapa se realiza en presencia de al menos un agente de ramificación.

El experto en la materia optimiza las condiciones de reacción para que los oligómeros obtenidos al final de la etapa 1 posean las características (en particular valor de p y/o naturaleza de las terminaciones) deseadas. La etapa 1 se

realiza ventajosamente bajo atmósfera inerte. La etapa 1 puede realizarse a presión atmosférica o ligeramente bajo presión, por ejemplo entre 1 y 4 bares. La temperatura durante la etapa 1 está ventajosamente comprendida entre 190 y 235°C.

5 La segunda etapa se realiza ventajosamente a presión reducida, en particular a una presión inferior a 5 mbar, preferentemente a una presión comprendida entre 0,01 y 1 mbar, por ejemplo entre 0,5 y 1 mbar.

La segunda etapa se realiza con eliminación parcial o total del 1,4-butanodiol producido durante el acoplamiento de los dos oligómeros.

10 La temperatura durante la etapa 2 está ventajosamente comprendida entre 200 y 260°C.

15 En la presente invención, cuando se realiza una "eliminación parcial o total" de un constituyente procedente de una reacción, se prefiere que al menos el 90% de los moles de este constituyente sean eliminados de este reactor, incluso al menos el 95%, incluso al menos el 99%. La eliminación puede ser realizada en continuo durante la reacción, por ejemplo por destilación.

20 El número de unidades n puede variar en una amplia medida, en particular en función de las características deseadas para el polímero, n es superior o igual a p. n varía ventajosamente de entre 60 y 500, preferiblemente en el intervalo de 200 a 350.

La sílice se añade preferentemente al principio del procedimiento de síntesis, es decir al principio de la etapa 1.

25 Alternativamente, la sílice puede ser añadida durante la polimerización, es decir durante la etapa 1, entre la etapa 1 y la etapa 2 (es decir al principio de la etapa 2), o durante la etapa 2.

30 La expresión "al principio" de una etapa significa en un momento en el que los reactivos de la etapa no han empezado a reaccionar. La expresión "durante" de una etapa significa en un momento al que la reacción entre los reactivos ha empezado ya, pero no está aún terminada. Se trata de un momento en el que una parte de los reactivos ya se han transformado en producto, y/o en compuesto intermedio.

La sílice coloidal se añade preferentemente *in situ*, al principio de la etapa 1, por ejemplo en el momento de la carga de los reactivos.

35 Un objeto de la invención es un procedimiento de preparación de materiales compuestos a base de PBS y de sílice, que comprende la adición de sílice coloidal *in situ* a la mezcla de reacción que comprende el ácido succínico y 1,4-butanodiol, o que comprende un producto procedente de la reacción entre el ácido succínico y el 1,4-butanodiol. Preferentemente, el procedimiento de preparación según la invención comprende las dos etapas de formación de oligómeros y de transesterificación tales como se han descrito anteriormente.

40 Otro objeto de la presente invención es un compuesto a base de PBS y de sílice obtenido mediante el procedimiento según la invención.

45 La masa total del compuesto está constituida de la suma de las masas de PBS obtenida y de sílice.

Catalizador

50 El catalizador utilizable para la polimerización puede ser cualquier catalizador clásicamente utilizado para la polimerización del PBS para la primera y/o la segunda etapa del procedimiento de la invención.

Un catalizador útil para la primera etapa de esterificación se puede seleccionar en particular entre el ácido para-tolueno sulfónico (APTS) y el ácido metano sulfónico (AMS).

55 Los catalizadores que pueden ser utilizados en particular durante la segunda etapa de transesterificación son, por ejemplo, los descritos en los párrafos [0090] a [0094] de la patente EP 1882712 B1. A título de ejemplos, se pueden citar los catalizadores, orgánicos o inorgánicos, que comprenden un elemento químico seleccionado entre el titanio, el germanio, el antimonio, el estaño, el bismuto, el hafnio, el magnesio, el aluminio, el litio o una mezcla de estos catalizadores. Puede tratarse, por ejemplo, de óxido de germanio, de tetra-n-butilato de circonio o de tetra-n-butilato de titanio. La cantidad de catalizador utilizada puede estar comprendida entre 50 ppm y 1500 ppm en masa de elemento con respecto a la masa total del compuesto, preferentemente entre 100 y 1200 ppm. En un modo de realización de la invención, el catalizador comprende circonio como elemento, preferentemente se trata del tetra-n-butilato de circonio. Preferentemente, la cantidad de catalizador de circonio está comprendida entre 600 y 1200 ppm en masa de elemento con respecto a la masa total del compuesto. La utilización del circonio permite en particular limitar la coloración del compuesto obtenido.

65 Ácido succínico

El ácido succínico utilizado según la primera variante de la invención para la síntesis del material compuesto procede preferentemente de recursos agrícolas, o de base biológica, pero puede ser también a base de petróleo. Por ejemplo, el ácido succínico puede ser producido por fermentación utilizando unas materias primas no fósiles renovables, en particular según la enseñanza de la solicitud WO 2011064151.

Diéster de ácido succínico

El diéster de ácido succínico utilizado para la síntesis del material compuesto según la segunda variante de la invención es ventajosamente un succinato de dialquilo, por ejemplo un succinato de dimetilo o de dietilo, preferiblemente un succinato de dimetilo. Se puede obtener por reacción de esterificación del ácido succínico descrito anteriormente.

1,4-butanodiol

El 1,4-butanodiol utilizado en la presente invención procede preferentemente de la hidrogenación del ácido succínico de base biológica o de procedimientos de fermentación que emplean los microorganismos adecuados. Es asimismo posible utilizar el 1,4-butanodiol a base de petróleo.

Sílice coloidal:

La sílice utilizada en la presente invención es una sílice coloidal, preferentemente dispersada en agua. El diámetro medio en número de la sílice es generalmente inferior a 100 nm, preferentemente inferior a 20 nm, preferentemente es igual a 12 nm. El diámetro medio de las partículas de sílice se mide con la ayuda de un microscopio electrónico de transmisión.

Una sílice coloidal es, como se admite generalmente en la técnica, una suspensión estable de partículas no aglomeradas de sílice, presentando estas partículas ventajosamente una forma similar a la esfericidad.

La sílice coloidal puede ser una suspensión de sílice en agua, cuya cantidad másica de sílice va del 1 al 50% con respecto a la masa total de agua y de sílice dispersada, preferiblemente del 10 al 40%.

La utilización en el procedimiento de la invención de sílice coloidal es muy fácil y permite en particular obtener una dispersión muy homogénea de la sílice en el material compuesto, como se puede observar por ejemplo en microscopía electrónica en transmisión (figura 1).

La superficie específica de la sílice coloidal utilizada en la presente invención es generalmente superior o igual a aproximadamente 50 m²/g, preferentemente superior o igual a aproximadamente 200 m²/g.

Entre las sílices coloidales utilizables en la presente invención, se pueden citar las sílices vendidas bajo la denominación de Klebosol[®] en suspensión en agua, en particular las sílices de referencias 30 HB 50 K (50 nm) y 20H12 (12 nm) vendidas por la compañía AZ Electronic Materials.

La cantidad de sílice coloidal incorporada al PBS puede variar en una amplia medida en función de las características deseadas para la película sintetizada. En particular, la cantidad de sílice coloidal puede estar comprendida entre (límites excluidos) el 0 y el 5%, preferentemente entre el 0,1 y el 1%, en particular entre el 0,4 y el 1% en masa de sílice seca con respecto a la masa total de material compuesto. La cantidad de sílice coloidal puede estar comprendida entre el 0,6% y el 0,8% en masa de sílice seca con respecto a la masa total de material compuesto. De manera muy preferida, la cantidad de sílice coloidal está comprendida entre el 0,45% y el 0,75% en masa de sílice seca con respecto a la masa total de material compuesto. La incorporación de sílice coloidal según la invención durante la síntesis permite obtener más rápidamente un polímero apto para ser transformado en forma de película. Así, el tiempo de residencia del polímero en el reactor se disminuye, lo que minimiza los procesos de degradación, por un lado, y la coloración del polímero, por otro lado.

Agente de ramificación

La matriz polimérica (PBS) de los materiales compuestos descritos en la presente invención puede contener o no al menos un comonomero cuya funcionalidad es superior a 2, como agente de ramificación. En la presente invención, los términos "poli(butilensuccinato)" y "PBS" incluyen también un PBS que comprende, dentro del polímero, uno o más monómeros de agente de ramificación. Las funciones reactivas de estos agentes de ramificación pueden ser de tipo ácido carboxílico, hidróxido, epóxido o isocianato, preferentemente ácido carboxílico o hidróxido. La funcionalidad de estos agentes de ramificación puede ser de 3 a 6, preferentemente de 3 a 4. Entre los agentes de ramificación clásicamente utilizados, se pueden citar: el ácido málico, el ácido cítrico o isocítrico, el ácido tártrico, el ácido trimésico, el ácido tricarbálico, el ácido ciclopentanotetracarboxílico, el glicerol, el pentaeritritol, el trimetilpropano o unos éteres de estos polioles tales como el propoxilato de glicerol (comercializado bajo el nombre de Voranol 450 por Dow Chemical). En la presente invención, la cantidad de este agente de ramificación puede

variar de entre el 0 y el 1 mol%, preferentemente entre el 0,02 y el 0,2 mol% con respecto al ácido succínico.

Preparación de los materiales compuestos según la invención

5 Los polímeros termoplásticos pueden ser preparados de diferentes maneras, en particular por extrusión, por extrusión inflado (inflado) o extrusión soplado de película o de cuerpo hueco, por inyección, por hilado textil o por calandrado. La preparación por inflado permite generar unas películas de polímero termoplástico de grandes dimensiones.

10 Los materiales compuestos según la invención son particularmente adecuados para la preparación por inflado.

En el caso en el que se sintetiza un material compuesto obtenido según el procedimiento de la invención, y un PBS según un procedimiento idéntico pero sin utilizar sílice coloidal, la solicitante ha constatado que el material compuesto presenta una mejor capacidad de inflado que el PBS equivalente fabricado sin sílice. Los materiales compuestos según la invención son por lo tanto más inflables que los PBS clásicos sin cargas de sílice. En efecto, la burbuja creada durante el inflado es excelente cuando se inflan los materiales compuestos fabricados según la invención. De manera clásica, se explica la capacidad de inflado de un polímero por su aptitud para poder ser estirado de manera bidimensional. La capacidad de inflado de un polímero no se puede relacionar directamente con su viscosidad. La capacidad de inflado de los materiales compuestos en la presente invención se evalúa mediante estudio del índice de estirado (Take-Up Ratio, TUR) límite en una manipulación de extrusión inflado (véanse los ejemplos 1 a 3 y el ejemplo comparativo 4).

Un objeto de la invención es un procedimiento de inflado de una película de un material compuesto según la invención. El procedimiento de inflado comprende la preparación del compuesto según la invención por inflado, también denominado "Film Blowing" en inglés.

Este procedimiento, bien conocido por el experto en la materia, se realiza generalmente alimentando en continuo la película formada por un polímero en estado fundido con la ayuda de una extrusora; se habla también de extrusión-revestimiento o extrusión soplado de película.

Otro objeto de la invención es una película de material compuesto según la invención, y obtenida preferentemente mediante el procedimiento de inflado según la invención.

La película según la invención presenta generalmente un grosor comprendido entre 5 y 1000 μm , preferentemente entre 10 y 50 μm . Las partículas de sílice comprendidas en la película son tales como se han descrito en el párrafo "sílice coloidal" anterior.

Propiedades mecánicas de los materiales compuestos y películas según la invención

40 Las películas según la invención tienen una elongación a la ruptura superior a la obtenida para unas películas de PBS sin carga de sílice, lo que difiere de las observaciones de Vassiliou. La elongación a la ruptura longitudinal o transversal de las películas según la invención está, por ejemplo, comprendida entre el 400 y el 1200%, preferentemente entre el 600 y el 800%, en condiciones en las que una película de PBS clásica tendrá una elongación media longitudinal o transversal de aproximadamente el 200%.

El módulo y la resistencia a la ruptura de las películas según la invención son globalmente similares a los obtenidos para unas películas PBS clásicas sin carga de sílice.

50 Los materiales compuestos según la invención tienen una viscosidad reducida en solución (IV) (véanse las condiciones de los ejemplos) superior a la de un PBS clásico sin carga de sílice, en particular su viscosidad reducida en solución está comprendida entre 200 y 240 ml/g, por ejemplo entre 200 y 220 ml/g. Los compuestos según la invención tienen una viscosidad del fundido (MFR - melt flow rate) bajo tensión inferior a la de un PBS realizado en las mismas condiciones (temperatura y tiempo de transesterificación idénticos) sin carga de sílice. La viscosidad del fundido de los compuestos según la invención medida a una temperatura de 190°C está ventajosamente comprendida entre 3 y 30 g/10 min., preferiblemente entre 10 y 30 g/10 min. para una tensión de 2,16 kg.

Los compuestos según la invención son inflables, conservando al mismo tiempo preferentemente una baja coloración, es decir que el compuesto presenta, según el método conocido de medición de CIE lab, unos parámetros preferiblemente tales que $L^* > 60$, $a^* < 2$ y $b^* < 2$.

60 La coloración se evalúa con la ayuda de los parámetros de Hunter modificados L^* , a^* y b^* . Los valores L^* miden la luminosidad, que oscila entre 0 (para el negro) y 100 (para el blanco); los valores de a^* miden las tonalidades rojas (valores positivos) y verdes (valores negativos); los valores de b^* miden las tonalidades amarillas (valores positivos) y azules (valores negativos).

65 Otros aspectos y ventajas de la presente solicitud aparecerán con la lectura de los ejemplos siguientes, que deben

ser considerados como ilustrativos y no limitativos.

Descripción de las figuras

5 Figura 1: Imagen de MET de películas de polímeros:

(a) y (b): película según la invención obtenida por inflado de un compuesto según la invención a base de PBS y de sílice coloidal

10 (c): película de un compuesto a base de PBS y de sílice pirogenada.

EJEMPLOS

15 La invención se ilustra mediante los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 4 y 5, en los que unos polibuteno succinatos vírgenes (es decir sin nanocarga de sílice) y modificados (es decir que comprenden nanocarga de sílice coloidal y pirogenada) se emplean para unas aplicaciones de inflado de películas.

Las propiedades de los polímeros se han estudiado con las técnicas siguientes:

20 La cantidad de funciones carboxílicas terminales ("acid value", AV) se determina por valoración potenciométrica. El polímero se solubiliza en primer lugar en cloroformo, después se titula mediante una solución de hidróxido de sodio en el metanol. El resultado se expresa después como el equivalente de hidróxido de potasio (en mg/g) necesario para neutralizar la solución.

25 La coloración del polímero se mide sobre los granulados con la ayuda de un espectrofotómetro de tipo Konica Minolta CD2300. Los resultados se expresan en el referencial de Hunter con la ayuda de los parámetros L^* , a^* y b^* .

30 Las viscosidades fundidas (MFR, Melt Flow Rate) de los diferentes poliésteres se examinan con la ayuda de un graduador de tipo *ats farr extrusion plastometer*. Todas las mediciones se efectúan según la norma ASTM D 1238-82 a 190°C con un peso de 2,16 kg.

35 Por otro lado, la viscosidad reducida en solución se evalúa con la ayuda de un viscosímetro capilar Ubbelohde a 25°C en una mezcla equimásica de fenol y de orto-diclorobenceno después de la disolución del polímero a 130°C bajo agitación. Para estas mediciones, la concentración de polímero introducida es de 0,5 g/l.

Las propiedades térmicas (la transición vítrea, la temperatura de cristalización, la temperatura de fusión y el índice de cristalinidad) se determinan por calorimetría diferencial de barrido a 10°C/min. (DSC, Differential Scanning Calorimetry).

40 Las propiedades mecánicas de las películas obtenidas por extrusión inflada se examinan en tracción uniaxial a la velocidad de 50 mm/min. Las probetas de tipo halterio utilizadas tienen las dimensiones siguientes: un grosor de aproximadamente 30 a 50 μm , una anchura de 4 mm y una longitud nominal de 10 mm.

Preparación de los poliésteres:

45 Ejemplo 1:

50 En un reactor de 7,5l se añaden 1513,6 g de 1,4-butanodiol, 1889,0 g de ácido succínico y 68,8 g de una dispersión al 20% másico de sílice coloidal (Klebosol 20H12, 12 nm de diámetro), es decir un porcentaje de sílice del 0,5% másico con respecto al polímero final. La mezcla de reacción se calienta después a 225°C (4°C/min.) bajo 2 bares de presión y bajo agitación constante (150 rpm). El nivel de esterificación se estima a partir de la cantidad de destilado recogido. Después, la presión se reduce a 0,7 mbar y la temperatura se lleva a 230°C. Durante la descompresión, se añaden como catalizador 11,586 g de tetra-n-butolato de circonio. Estas condiciones de transesterificación se mantienen durante 350 min. Finalmente, se funde una varilla de polímero a través de la válvula de fondo del reactor, se enfría en un tanque de agua termostregulada y se corta en forma de granulos de aproximadamente 15 mg.

60 La resina así obtenida tiene una viscosidad fundida de 27 g/10 min (190°C, 2,160 kg) una viscosidad reducida en solución de 208 ml/g y una acidez de 2,7 mg/g. La temperatura de fusión del polímero es de 116°C, su transición vítrea de -31°C, su temperatura de cristalización de 57°C y su porcentaje de cristalinidad del 30%. La coloración del polímero, expresada según los parámetros de Hunter es la siguiente: $L^* = 73$, $a^* = -1,0$ y $b^* = -1,0$.

Ejemplo 2:

65 En un reactor de 7,5l se añaden 1513,6 g de 1,4-butanodiol, 1886,3 g de ácido succínico y 5,58 g de ácido málico y 68,8 g de una dispersión al 20% másico de sílice coloidal (Klebosol 20H12, 12 nm de diámetro), es decir un

porcentaje de sílice del 0,5% másico con respecto al polímero final. La mezcla de reacción se calienta después a 225°C (4°C/min.) bajo 2 bares de presión y bajo agitación constante (150 rpm). El nivel de esterificación se estima a partir de la cantidad de destilado recogido. Después, la presión se reduce a 0,7 mbar y la temperatura se lleva a 230°C. Durante la descompresión, se añaden como catalizador 11,586 g de tetra-n-butolato de circonio. Estas condiciones de transesterificación se mantienen durante 350 min. Finalmente, se funde una varilla de polímero a través de la válvula de fondo del reactor, se enfría en un tanque de agua termostregulada y se corta en forma de gránulos de aproximadamente 15 mg.

La resina así obtenida tiene una viscosidad fundida de 11 g/10 min (190°C, 2,160 kg), una viscosidad reducida en solución de 222 ml/g y una acidez de 3,1 mg/g. La temperatura de fusión del polímero es de 113°C, su transición vítrea de -31°C, su temperatura de cristalización de 59°C y su porcentaje de cristalinidad del 30%. La coloración del polímero, expresada según los parámetros de Hunter es la siguiente: $L^* = 76$, $a^* = -1,4$ y $b^* = -0,2$.

Ejemplo 3

En un reactor de 7,5l se añaden 1513,6 g de 1,4-butanodiol, 1889,0 g de ácido succínico y 96,4 g de una dispersión al 20% másico de sílice coloidal (Klebosol 20H12, 12 nm de diámetro), es decir un porcentaje de sílice del 0,7% másico con respecto al polímero final. La mezcla de reacción se calienta después a 225°C (4°C/min.) bajo 2 bares de presión y bajo agitación constante (150 rpm). El nivel de esterificación se estima a partir de la cantidad de destilado recogido. Después, la presión se reduce a 0,7 mbar y la temperatura se lleva a 230°C. Durante la descompresión, se añaden como catalizador 11,586 g de tetra-n-butolato de circonio. Estas condiciones de transesterificación se mantienen durante 350 min. Finalmente, se funde una varilla de polímero a través de la válvula de fondo del reactor, se enfría en un tanque de agua termostregulada y se corta en forma de gránulos de aproximadamente 15 mg.

La resina así obtenida tiene una viscosidad fundida de 25 g/10 min (190°C, 2,160 kg), una viscosidad reducida en solución de 214 ml/g y una acidez de 2,7 mg/g. La temperatura de fusión del polímero es de 116°C, su transición vítrea de -32°C, su temperatura de cristalización de 60°C y su porcentaje de cristalinidad del 29%. La coloración del polímero, expresada según los parámetros de Hunter es la siguiente: $L^* = 75$, $a^* = -1,0$ y $b^* = -1,2$.

Ejemplo comparativo 4:

En un reactor de 7,5l se añaden 1513,6 g de 1,4-butanodiol y 1889,0 g de ácido succínico. La mezcla de reacción se calienta después a 225°C (4°C/min.) bajo 2 bares de presión y bajo agitación constante (150 rpm). El porcentaje de esterificación se estima a partir de la cantidad de destilado recogido. Después, la presión se reduce a 0,7 mbar y la temperatura se lleva a 230°C. Durante la descompresión, se añaden como catalizador 11,586 g de tetra-n-butolato de circonio. Estas condiciones de transesterificación se mantienen durante 350 min. Finalmente, se funde una varilla de polímero a través de la válvula de fondo del reactor, se enfría en un tanque de agua termostregulada y se corta en forma de gránulos de aproximadamente 15 mg.

La resina así obtenida tiene una viscosidad fundida de 50-60 g/10 min (190°C, 2,160 kg), una viscosidad reducida en solución de 160 ml/g y una acidez de 2,2 mg/g. La temperatura de fusión del polímero es de 116°C, su transición vítrea de -32°C, su temperatura de cristalización de 60°C y su porcentaje de cristalinidad del 30%. La coloración del polímero, expresada según los parámetros de Hunter es la siguiente: $L^* = 74$, $a^* = -0,8$ y $b^* = -0,9$.

Ejemplo comparativo 5:

En un reactor de 7,5l se añaden 1513,6 g de 1,4-butanodiol, 1889,0 g de ácido succínico y 114,8 g de una dispersión al 12% másico de sílice pirogenada (HDK N20 D2012, Wacker Chemie), es decir un porcentaje de sílice del 0,5% másico con respecto al polímero final. La mezcla de reacción se calienta después a 225°C (4°C/min.) bajo 2 bares de presión y bajo agitación constante (150 rpm). El nivel de esterificación se estima a partir de la cantidad de destilado recogido. Después, la presión se reduce a 0,7 mbar y la temperatura se lleva a a 230°C. Durante la descompresión, se añaden como catalizador 11,586 g de tetra-n-butolato de circonio. Estas condiciones de transesterificación se mantienen durante 350 min. Finalmente, se funde una varilla de polímero a través de la válvula de fondo del reactor, se enfría en un tanque de agua termostregulada y se corta en forma de gránulos de aproximadamente 15 mg.

La resina así obtenida tiene una viscosidad fundida de 22 g/10 min (190°C, 2,160 kg), una viscosidad reducida en solución de 203 ml/g y una acidez de 3,4 mg/g. La temperatura de fusión del polímero es de 113°C, su transición vítrea de -34°C, su temperatura de cristalización de 65°C y su porcentaje de cristalinidad del 32%.

Este ejemplo comparativo es directamente comparable con el ejemplo 1.

La capacidad de inflado de estos diferentes poliésteres se compara por extrusión inflado, para un nivel de inflación de la película (Blow Up Ratio) conservado constante alrededor de 3. Después, para cada una de estas muestras, se determina el índice de estirado longitudinal de la película (Take Up Ratio - TUR) máximo. Los resultados de estos

ES 2 576 964 T3

ensayos de inflado, así como las propiedades de las películas asociadas, se dan en las tablas siguientes:

	Caudal de extrusión (kg/h)	Índice de estirado longitudinal									
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Ej. 1	2,4			++	++	++	+	-	--		
	3,6		++	++	++	+	-	--			
Ej. 2	2,4			++	++	+	-	--			
	3,6		++	++	+	-	--				
Ej. 3	2,4			++	++	++	++	-	--		
	3,6		++	++	++	++	++	++	++	-	-
Ej. comp. 4	2,4			GI							
	3,6			GI							

++: Ningún orificio observado en la película formada y película estable;
 +: Algunos orificios observados en la película y película ligeramente inestable;
 -: Algunos orificios observados en la película y película inestable;
 --: Orificios importantes observados en la película y película muy inestable;
 GI: inflado de la película imposible

	Módulo (MPa)		Resistencia a la ruptura (MPa)		Elongación a la ruptura (%)	
	Par.	Perp.	Par.	Perp.	Par.	Perp.
Ej. 1	100	100	23	21	780	600
Ej. 2	120	150	28	25	670	570
Ej. 3	130	90	26	20	700	720
Ej. comp. 4	200	145	28	20	70	20
Ej. comp. 5	100	90	16	20	350	540

Par: Paralelo al sentido de extrusión / Perp.: Perpendicular al sentido de extrusión, ensayos realizados según la norma ISO 527-3.

- 5 Se puede concluir de los ejemplos 1 a 3 que el compuesto según la invención presenta una elongación a la ruptura importante y que esta elongación es homogénea, sea cual sea el sentido de sollicitación del material. Por el contrario, los materiales compuestos de la técnica anterior, realizados a partir de sílice pirogenada, en particular los de Vassilou, presentan unas elongaciones a la ruptura más bajas y, sobretodo, una elongación que es no homogénea según el sentido de sollicitación mecánica.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de un material compuesto de poli(butilensuccinato) (PBS) y de sílice, que comprende las dos etapas siguientes:
- 10 - formación de oligómeros por reacción de ácido succínico o de al menos un diéster de ácido succínico con 1,4-butanodiol (etapa 1), y
- 10 - transesterificación y acoplamiento de los oligómeros formados en la primera etapa (etapa 2),
- 10 y que comprende la adición de sílice coloidal *in situ* al principio o durante la etapa 1 o al principio o durante la etapa 2.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el diámetro medio en número de la sílice es inferior a 100 nm, siendo medido este diámetro medio con la ayuda de microscopía electrónica de transmisión.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad de sílice está comprendida entre el 0 y el 5% (límites excluidos) en masa de sílice seca con respecto a la masa total de compuesto.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de formación de oligómeros se realiza en presencia de un agente de ramificación.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa de formación de oligómeros y/o la etapa de transesterificación se realizan en presencia de un catalizador.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa 1 se realiza a una presión comprendida entre 1 y 4 bares y a una temperatura comprendida entre 190 y 235°C.
- 30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa 2 se realiza a una presión inferior a 5 mbares y a una temperatura comprendida entre 200 y 260 °C.
- 35 8. Material compuesto a base de PBS y de sílice obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 35 9. Material compuesto según la reivindicación 8, en el que la viscosidad reducida en solución del material compuesto está comprendida entre 200 y 240 ml/g.
- 40 10. Material compuesto según la reivindicación 8 u 9, en el que los parámetros de Hunter del material compuesto son tales que $L^* > 60$, $a^* < 2$ y $b^* < 2$.
- 40 11. Procedimiento de inflado de una película de material compuesto, que comprende la preparación de dicho material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 por inflado.
- 45 12. Película de material compuesto a base de PBS y de sílice obtenida mediante el procedimiento de inflado según la reivindicación 11.

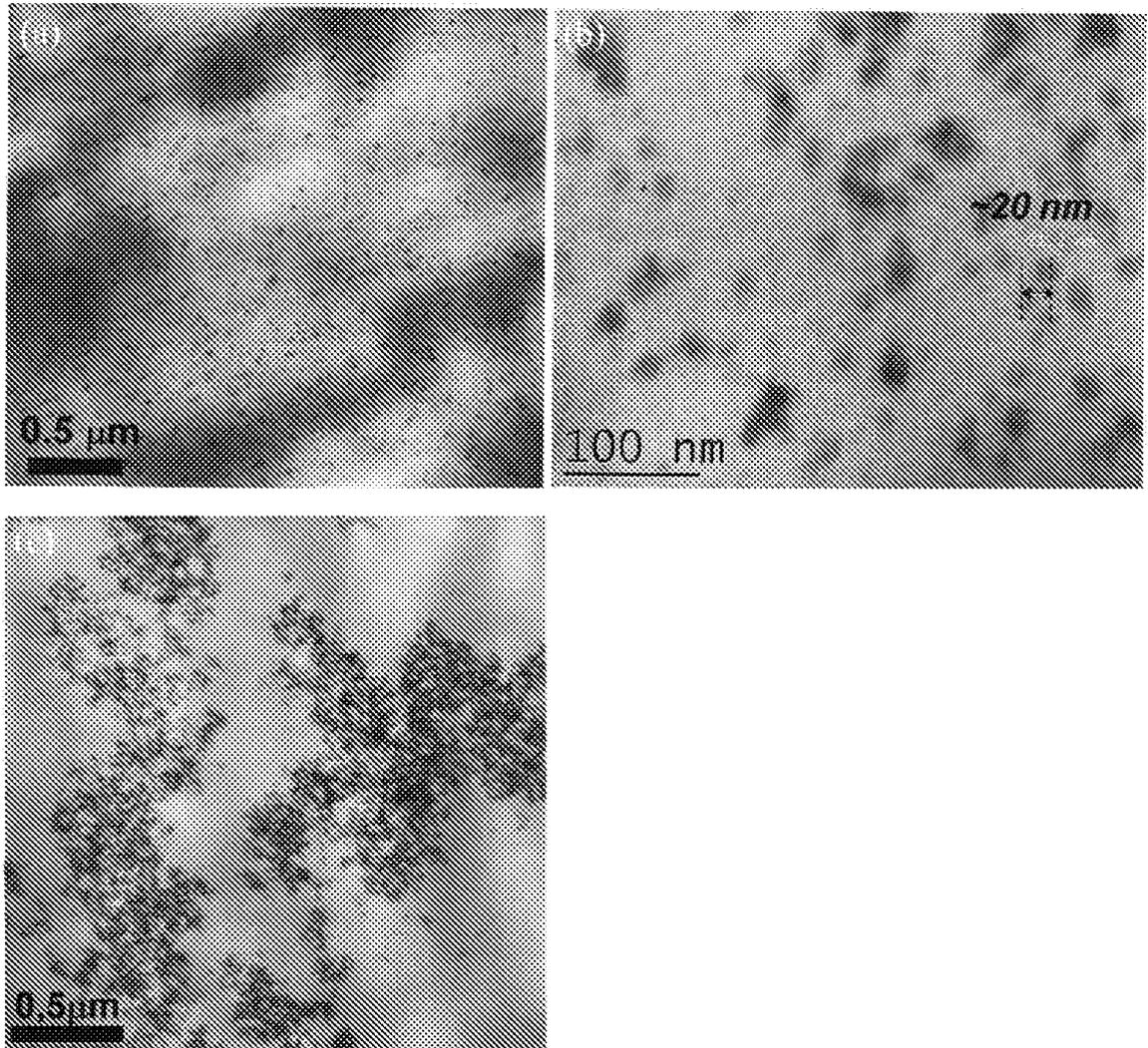


Figura 1