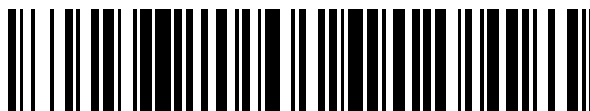


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 321**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2010 PCT/EP2010/066784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2011 WO11054892**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2010 E 10781457 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2496644**

54 Título: **Mezclas de poliésteres biodegradables con por lo menos un polímero de origen natural**

30 Prioridad:

05.11.2009 IT MI20091938

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

05.01.2017

73 Titular/es:

NOVAMONT S.P.A. (100.0%)

Via G. Fauser 8

28100 Novara, IT

72 Inventor/es:

BASTIOLI, CATIA

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 596 321 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

Mezclas de poliésteres biodegradables con por lo menos un polímero de origen natural.

5 La presente invención se refiere a mezclas que comprenden por lo menos un polímero de origen natural y por lo menos dos poliésteres alifático-aromáticos del tipo diácido-diol, de los que por lo menos uno presenta un alto contenido de diácidos alifáticos de cadena larga de origen renovable.

10 Los polímeros alifático-aromáticos biodegradables obtenidos partiendo de diácidos alifáticos tales como ácido adípico, diácidos aromáticos tales como ácido tereftálico y dioles alifáticos son conocidos en la literatura y en el mercado.

15 Un límite de estos polímeros está constituido por el hecho de que los monómeros de los que están compuestos provienen principalmente de fuentes no renovables. Esto hace que tengan un impacto medioambiental significativo independientemente de su biodegradabilidad.

20 Además, los poliésteres de este tipo comercializados en la actualidad tienen cantidades de ácido aromático inferiores al 48% en moles, dado que por encima de este umbral incluso el porcentaje de biodegradación de estos polímeros se reduce significativamente. Esto limita notablemente la posibilidad de utilizar dichos poliésteres para aplicaciones en las que son necesarias propiedades mecánicas elevadas asociadas con compostabilidad, tales como, por ejemplo, para la producción de bolsas para recoger desechos orgánicos.

25 El compostaje es el procedimiento industrial que imita los procesos, reproduciéndolos de una forma controlada y acelerada, que en la naturaleza devuelven las sustancias orgánicas al ciclo biológico. En la naturaleza, la sustancia orgánica producida y que ya no es "útil" para la vida (hojas secas, ramas, restos de animales, etc.) es descompuesta por microorganismos presentes en el suelo que la devuelven al ciclo natural. Los componentes menos degradables que permanecen constituyen el humus que, por lo tanto, representa un suministro de alimento importante para plantas dada su capacidad para liberar elementos nutritivos (nitrógeno, fósforo, potasio, etc.) lentamente pero de forma constante, asegurando la fertilidad constante del suelo. El compostaje industrial es, por lo tanto, un procedimiento en el que se proporcionan estructuras para la gestión racional de las actividades microbiológicas que tienen lugar de forma espontánea en la naturaleza y tiene como objetivo reducir el tiempo necesario para obtener un tipo de humus, es decir, el compost, y mejora la calidad del producto final con respecto al producto obtenido de forma natural.

35 De forma similar, el compostaje doméstico es un proceso en el que la materia orgánica de restos de comida de cocina y de jardín se acumula en recipientes para compost, o agujeros cavados en el suelo, y se degrada aeróbicamente en condiciones más suaves que las del compostaje industrial. En particular, la biodegradación aeróbica en procesos de compostaje doméstico tiene lugar a temperatura ambiente, normalmente entre 10 y 45 °C.

40 En cuanto a los poliésteres alifático-aromáticos del tipo mencionado anteriormente, la presencia de monómeros aromáticos tales como ácido tereftálico en la cadena es relevante para obtener poliésteres alifático-aromáticos con temperaturas de fusión lo suficientemente elevadas, velocidades de cristalización adecuadas, propiedades mecánicas relevantes, tales como resistencia mecánica, energía de perforación y módulo de elasticidad finales, y unas características de procesabilidad industrial excelentes. El origen sintético de monómeros, no obstante, limita la posibilidad de que estos poliésteres reduzcan significativamente el consumo de recursos (materias primas) de carbono no renovable, independientemente de su biodegradabilidad.

50 Por otra parte, un contenido alto de monómeros alifáticos de origen sintético tales como el ácido adípico, aunque es deseable para lograr un grado adecuado de biodegradabilidad, no solo aumenta el impacto medioambiental de estos poliésteres, sino que también empeora las propiedades mecánicas de los mismos. Además, un contenido elevado de monómeros alifáticos disminuye significativamente la temperatura de fusión del poliéster y reduce su velocidad de cristalización a temperatura elevada, por lo que se requiere la utilización de más frigorías y tiempos de enfriamiento más largos durante el procesamiento industrial del poliéster. Estos límites tienen una influencia negativa sobre la procesabilidad industrial de estos poliésteres.

55 Las composiciones biodegradables de polímeros naturales con poliésteres son también conocidas en el mercado. Debido a sus propiedades mecánicas y de biodegradabilidad, dichas composiciones son particularmente adecuadas para utilizarlas para producir películas para el envasado de alimentos y bolsas, en particular para la recogida de desechos orgánicos.

60 Además, es conocido que estas composiciones experimentan un deterioro en sus propiedades físicas y en particular en sus propiedades mecánicas y reológicas bajo la influencia de uno o más factores medioambientales, tales como calor, luz o productos químicos.

65 El problema que subyace en la presente invención es, por lo tanto, el de encontrar un material biodegradable que pueda combinar propiedades de biodegradabilidad mejoradas, propiedades mecánicas excelentes, un grado elevado

de procesabilidad industrial, un impacto medioambiental limitado, así como estabilidad de las propiedades físicas bajo la influencia de factores medioambientales.

5 Partiendo de este problema, se ha hallado actualmente, sorprendentemente, que mezclando cantidades específicas de un primer poliéster alifático-aromático biodegradable obtenido partiendo de ácido adípico, diácidos aromáticos y de dioles, un segundo poliéster alifático-aromático con un contenido elevado de diácidos alifáticos de cadena larga de fuente renovable y por lo menos un polímero de origen natural, se puede obtener un abanico de composiciones que permite obtener un material con propiedades mecánicas excelentes, temperaturas de fusión lo suficientemente altas, velocidades de cristalización adecuadas, biodegradabilidad en compostaje, así como estabilidad de propiedades físicas a lo largo del tiempo.

En particular, la presente invención se refiere a una mezcla que comprende:

15 (A) por lo menos un primer poliéster biodegradable alifático-aromático (A) del tipo diácido-diol que puede obtenerse por medio de una mezcla que comprende:

a) por lo menos un componente ácido que tiene la composición siguiente:

20 a 1) el 51 - 95% en moles de ácidos dicarboxílicos alifáticos, compuestos por al menos el 50%, preferentemente el 60% y de forma más preferida el 70% en moles de diácidos de cadena larga de origen renovable;

a 2) el 5 - 49% en moles de ácidos aromáticos polifuncionales;

25 b) por lo menos un diol;

(B) por lo menos un segundo poliéster alifático-aromático biodegradable (B) que puede obtenerse partiendo de una mezcla que comprende ácido adípico, ácido tereftálico y por lo menos un diol alifático;

30 (C) por lo menos un polímero de origen natural (C);

en la que la concentración de (A) varía, con respecto a (A+B), en el intervalo entre el 5 y el 95%, preferentemente entre el 20 y el 70% y de forma más preferida entre el 30 y el 60% en peso, en la que (C) está presente en una cantidad inferior al 50%, preferentemente inferior al 45%, de forma más preferida inferior al 40% en peso con respecto a (A+B+C), teniendo dicha mezcla un índice de fluidez (MFI) de 1,5-10 g/10 min, preferentemente de 2-7 g/10 min.

40 Con respecto al MFI, se mide a 160 °C y 5 kg según la norma ASTM 1238-89 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer".

Ventajosamente, la mezcla según la presente invención muestra una alta estabilidad de propiedades físicas, en particular con respecto a su índice de fluidez (MFI).

45 En el contexto de la presente invención "alta estabilidad" de MFI significa que, después de 6 meses en condiciones de almacenamiento normales (es decir, 23 °C, 55% de humedad relativa), el MFI de la mezcla es inferior a 12 g/10 min, preferentemente inferior a 10 g/10 min, de forma más preferida inferior a 7 g/10 min.

50 En el contexto de la presente invención, los productos obtenidos de fuentes que, debido a sus características intrínsecas, se regeneran de forma natural o no se pueden agotar en una escala de tiempo de una vida humana y, por extensión, cuya utilización no compromete los recursos naturales para futuras generaciones, se considera que son de origen renovable. La utilización de productos de origen renovable también contribuye a reducir el CO₂ en la atmósfera y a reducir la utilización de recursos no renovables. Un ejemplo típico de fuentes renovables lo constituyen los cultivos vegetales.

55 Los diácidos de cadena larga de la presente invención se conciben como ácidos dicarboxílicos con más de 6 átomos de carbono en la cadena principal. Dichos diácidos de cadena larga se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos con un número de átomos de C en la cadena principal comprendido entre 7 y 22, ésteres y mezclas de los mismos, siendo particularmente preferidos ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido octadecanodioico, sus ésteres y mezclas de los mismos.

60 En el poliéster (A), se consideran ácidos aromáticos polifuncionales los compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y los compuestos aromáticos heterocíclicos dicarboxílicos de origen renovable, mezclas y ésteres de los mismos. Son particularmente preferidos el ácido tereftálico y sus ésteres y el ácido 2,5-furanodicarboxílico y sus ésteres, y mezclas de los mismos.

65

El contenido de diácidos aromáticos polifuncionales en el poliéster (A) está comprendido entre el 5 y el 49%, preferentemente entre el 30 y el 48,5% y de forma más preferida entre el 40 y el 48% con respecto al contenido total en moles de ácidos dicarboxílicos.

5 Ejemplos de dioles en el poliéster (A) son 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, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol y mezclas de los mismos. Entre los mismos se prefieren particularmente 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-etanodiol y mezclas de los mismos. Ventajosamente, dichos dioles están constituidos en por lo menos el 50%, preferentemente por lo menos el 80% en moles, por 1,4 butanodiol con respecto al contenido total de dioles.

15 El poliéster (A) puede contener, además de los monómeros básicos, por lo menos un hidroxiaácido en una cantidad comprendida entre el 0 y el 49%, preferentemente entre el 0 y el 30% en moles, con respecto a los moles del ácido dicarboxílico alifático. Algunos ejemplos de hidroxiaácidos adecuados son ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxiheptanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o ácido láctido. Los hidroxiaácidos pueden insertarse en la cadena como tales o también pueden hacerse reaccionar en primer lugar con diácidos o dioles. Dichos hidroxiaácidos pueden estar presentes con una distribución de unidades de repetición o bien aleatoria o bien en bloque.

20 También pueden añadirse moléculas bifuncionales largas también con función que no está presente en la posición terminal en cantidades que no excedan el 10%. Algunos ejemplos son ácidos diméricos, ácido ricinoleico y ácidos con funciones epóxido.

25 También pueden estar presentes aminas, aminoácidos y alcoholes amínicos en porcentajes de hasta el 30% en moles con respecto a todos los otros componentes.

30 En el procedimiento de preparación del poliéster (A) pueden añadirse ventajosamente una o más moléculas polifuncionales en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 3% en moles con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (y cualesquiera hidroxiaácidos), a fin de obtener productos ramificados. Algunos ejemplos de estas moléculas son glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, monoanhidrosorbitol, monohidromanitol, triglicéridos ácidos, ácido undecilénico, trietanolamina, ácido 1,1,2-etanotricarboxílico; ácido 1,1,2,2-etanotetracarboxílico, ácido 1,3,5-pentatricarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclopentatetracarboxílico, ácido málico, ácido tartárico, ácido 3-hidroxi-glutárico, ácido múcico, ácido trihidroxi-glutárico, ácido hidroxí-sofáltico, esantriol, sorbitol, trimetiletano, manitol, 1,2,4-butanotriol, xilitol, 1,2,4,4-tetraquis(hidroximetil)ciclohexano, arabitól, adonitol, iditol.

40 El peso molecular M_n del poliéster (A) es superior a 15.000, preferentemente superior a 30.000, de forma más preferida superior a 40.000. El índice de polidispersidad M_w/M_n está comprendido entre 1,5 y 10, preferentemente entre 1,6 y 5 de forma más preferida entre 1,7 y 3. Los pesos moleculares M_n y M_w pueden medirse utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC). La determinación puede realizarse con el sistema cromatográfico mantenido a 40 °C, utilizando un grupo de tres columnas en serie (diámetro de partícula de 5 μ y una porosidad respectivamente de 500 Å, 1000 Å y 10.000 Å), un detector del índice de refracción, cloroformo como eluyente (caudal de 1 ml/min) y utilizando poliestireno como patrón de referencia.

45 El poliéster (A) tiene una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelohde para soluciones en CHCl_3 con una concentración de 0,2 g/dl a 25 °C) superior a 0,5 dl/g, preferentemente superior a 0,6 dl/g e incluso de forma más preferida superior a 0,7 dl/g.

50 El procedimiento de producción del poliéster (A) puede tener lugar según cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, el poliéster puede obtenerse ventajosamente mediante una reacción de policondensación.

55 Ventajosamente, el procedimiento de polimerización del poliéster puede realizarse en presencia de un catalizador adecuado. Entre dichos catalizadores adecuados pueden mencionarse, a modo de ejemplo, compuestos organometálicos de estaño, por ejemplo los derivados de ácido estannico, compuestos de titanio, por ejemplo titanato de orto-butilo, compuestos de aluminio tales como, por ejemplo, Al-triisopropilo, y compuestos de antimonio y cinc.

60 Preferentemente, el poliéster biodegradable (A) se puede obtener haciendo reaccionar por lo menos un poliéster PP precursor que tiene por lo menos un componente ácido del tipo mencionado anteriormente y por lo menos un componente diol del tipo mencionado anteriormente con compuestos que portan grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH, tales como, por ejemplo, poliepóxidos y policarbodiimidas o con iniciadores radicalarios.

65 Dichos compuestos también pueden utilizarse en forma de mezcla.

Dicho por lo menos un poliéster PP precursor puede ser de tipo alifático, aromático o alifático-aromático.

El experto será capaz de identificar fácilmente las relaciones molares reales necesarias con respecto a la naturaleza de los poliésteres PP precursores a fin de obtener el poliéster deseado (A). Preferentemente, el poliéster (A) puede obtenerse mediante un procedimiento de extrusión reactiva.

Entre los iniciadores radicalarios se prefieren peróxidos y entre los peróxidos se prefieren en particular peróxidos orgánicos. Los peróxidos orgánicos pueden seleccionarse ventajosamente del grupo que consiste en: peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de isononanoílo, di-(t-butil-peroxiisopropil)benceno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa, alfa'-di(t-butil-peroxi)diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5 di(t-butil-peroxi)hexano, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peroxi)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 un, poliéster PP precursor en una cantidad inferior al 0,1%, de forma más preferida del 0,05% y de forma incluso más preferida del 0,02% en peso.

Algunos ejemplos de poliepóxidos que pueden utilizarse ventajosamente son todos los poliepóxidos de aceites epoxidados y/o de estireno-glicidiléter-metacrilato de metilo, tales como productos distribuidos por BASF Resins B.V. con la denominación comercial Joncryl® ADR, glicidiléter-metacrilato de metilo incluidos en un intervalo de pesos moleculares de entre 1000 y 10000 y con una cantidad de epóxidos por molécula que varía de 1 a 30 y preferentemente de 5 a 25, y epóxidos seleccionados del grupo que comprende: dietilenglicoldiglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, glicerolpoliglicidiléter, diglicerolpoliglicidiléter, 1,2-epoxibutano, poliglicerolpoliglicidiléter, diepóxido de isopreno y diepóxido cicloalifático, 1,4-ciclohexanodimetanol-diglicidiléter, glicidil-2-metilfeniléter, propoxilato de glicerol-triglicidiléter, 1,4-butanodiol-diglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, gliceroldiglicidiléter, tetraglicidiléter de metaxilendiamina y diglicidiléter de bisfenol A, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, dichos poliepóxidos se añaden al por lo menos un poliéster PP precursor en una cantidad inferior al 2%, de forma más preferida del 1% y de forma incluso más preferida del 0,75% en peso.

También pueden utilizarse catalizadores para aumentar la reactividad de los grupos reactivos. En el caso de poliepóxidos pueden utilizarse sales de ácidos grasos, por ejemplo. Se prefieren en particular estearatos de calcio y de cinc.

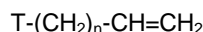
Algunos ejemplos de carbodiimidias que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan del grupo que comprende: poli(ciclooctilencarbodiimida), poli(1,4-dimetilenciclohexilencarbodiimida), poli(ciclohexilencarbodiimida), poli(etilencarbodiimida), poli(butilencarbodiimida), poli(isobutilencarbodiimida), poli(nonilencarbodiimida), poli(dodecilencarbodiimida), poli(neopentilencarbodiimida), poli(1,4-dimetilfenilencarbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetra-isopropil-difenilencarbodiimida), (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P-100), poli(1,3,5-triisopropil-fenil-2,4-carbodiimida), poli(2,6-diisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolilcarbodiimida), poli(4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenilencarbodiimida), poli(p-fenilencarbodiimida), poli(m-fenilencarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(naftilencarbodiimida), poli(isofoforoncarbodiimida), poli(cumencarbodiimida), p-fenil-bis(etilcarbodiimida), 1,6-hexametilen-bis(etilcarbodiimida), 1,8-octameten-bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametilen-bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametilen-bis(etilcarbodiimida) y mezclas de los mismos. Preferentemente, dichas carbodiimidias se añaden al por lo menos un poliéster PP precursor en una cantidad inferior al 1,5%, de forma más preferida del 0,75% y de forma incluso más preferida del 0,5% en peso.

Dicho por lo menos un poliéster PP precursor puede tener preferentemente un contenido de insaturación del 0,1-0,8 y de forma más preferida del 0,2-0,7% en moles.

Dichas insaturaciones pueden generarse in situ durante la fase de polimerización o durante el procesamiento del por lo menos un poliéster precursor PP, mediante la adición de monómeros insaturados adecuados o terminadores de cadena insaturados adecuados.

Se prefieren en particular poliésteres PP precursores con insaturaciones terminales.

Entre los terminadores de cadena insaturados, se prefieren los que tienen la fórmula:



en la que "T" es un grupo que puede reaccionar con grupos carboxílicos y/o hidroxílicos y "n" es un número entero comprendido entre 0 y 13.

Dichos terminadores de cadena insaturados también pueden utilizarse en mezcla.

Con respecto a "T", se selecciona preferentemente del grupo que consiste en grupo hidroxílico, carboxílico, amino, amida o éster, prefiriéndose en particular los grupos hidroxílico o carboxílico.

5 El número entero "n" está comprendido preferentemente entre 1 y 13, de forma más preferida entre 3 y 13, siendo de forma aún más preferida 8 o 9, prefiriéndose en particular ácido omega-undecenoico, alcohol omega-undecilénico y mezclas de los mismos a fin de maximizar la compatibilidad con el por lo menos un polímero de origen natural.

10 También después del procedimiento de preparación, el poliéster biodegradable (A) puede tener dobles enlaces y/o aductos derivados de la reacción de las insaturaciones con los iniciadores radicalarios.

15 La presencia de las insaturaciones y/o aductos derivados de su reacción con los iniciadores radicalarios puede determinarse mediante diferentes procedimientos conocidos por el experto en la materia, tales como espectroscopia de RMN o mediante reacciones de metanólisis de la cadena polimérica acopladas con procedimientos cromatográficos combinados con espectrometría de masas.

El experto será capaz de identificar fácilmente estructuras que se refieren o bien a las insaturaciones o bien a la insaturación que ha reaccionado después de la reacción.

20 Preferentemente, el poliéster biodegradable (A) puede obtenerse mediante un procedimiento de extrusión reactiva partiendo de un poliéster PP precursor que tiene un contenido de grupos ácidos terminales en cantidades de 35-150 meq de KOH/kg del poliéster precursor.

25 La medición de los grupos ácidos terminales puede llevarse a cabo del modo siguiente: 1,5-3 g del poliéster según la invención se disponen en un matraz Erlenmeyer de 100 ml. Se añaden 60 ml de cloroformo para disolver la resina. Después de completar la disolución, se añaden 25 ml de 2-propanol y, justo antes de la determinación, 1 ml de agua desionizada. La solución así obtenida se valora con una solución de KOH/etanol estandarizada preliminarmente utilizando un indicador adecuado para la determinación del punto de equivalencia de la valoración, tal como, por ejemplo, un electrodo de vidrio diseñado para su utilización con valoraciones ácido-base no acuosas. El contenido en grupos ácidos terminales se calcula a partir del consumo de la solución de KOH/etanol en base a la ecuación siguiente:

$$30 \text{ Contenido de grupos ácidos terminales (meq de KOH/kg de polímero)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

35 en la que: V_{eq} = ml de solución de KOH/etanol en el punto de equivalencia para la valoración de la muestra;

V_b = ml de solución de KOH/etanol necesarios para alcanzar un pH= 9,5 durante la valoración del blanco;

40 T = concentración en moles/l de la solución de KOH/etanol;

P = g de muestra.

45 Entre los poliésteres alifático-aromáticos biodegradables (B) se prefieren poliésteres con un punto de fusión comprendido entre 50 y 170 °C, preferentemente comprendido entre 55 y 130 °C y de forma más preferida entre 60 y 110 °C.

50 Con respecto al componente ácido de los poliésteres alifático-aromáticos biodegradables (B), este comprende preferentemente el 5-65% en moles, preferentemente el 15-60%, de forma aún más preferida el 46-55% de ácido tereftálico o derivados del mismo.

55 Los compuestos de sulfonato pueden comprender entre el 0 y el 5% en moles, considerando la suma de los porcentajes de los diferentes componentes el 100%. Dichos compuestos de sulfonato se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de un ácido dicarboxílico que contiene grupos sulfonato, o los derivados formadores de ésteres de los mismos, de forma más preferida sales de metal alcalino de ácido 5-sulfoisoftálico o mezclas de las mismas, de forma particularmente preferida la sal de sodio.

60 También es posible la presencia de isocianatos o compuestos correspondientes que contienen dos, tres o cuatro grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos terminales de los poliésteres alifático-aromáticos, o mezclas de isocianatos y compuestos correspondientes. Entre los mismos se prefieren tolién-2,4-diisocianato, tolién-2,6-diisocianato, 4,4' y 2,4-difenilmetano-diisocianato, naftilén-1,5-diisocianato, xililén-diisocianato, hexametilén-diisocianato, isofocon-diisocianato y metilénbis(4-isocianato-ciclohexano).

Preferentemente, dichos poliésteres (B) comprenden por lo menos un diol seleccionado del grupo que consiste en alcanodiolos C₂-C₆ y cicloalcanodiolos C₅-C₁₀ y mezclas de los mismos. Entre los mismos, se prefieren en particular 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-etanodiol y mezclas de los mismos. Ventajosamente, dichos dioles están constituidos en por lo menos el 50%, preferentemente por lo menos el 80% en moles, por 1,4-butanodiol con respecto al contenido total de dioles.

Con respecto a los poliésteres alifático-aromáticos (B), las enseñanzas del documento WO 96/15173 se deben considerar incorporadas a la presente descripción. Preferentemente, en los poliésteres alifático-aromáticos (B) puede estar presente el 0,01-5% en moles, en base al contenido total de unidades de repetición, de un compuesto polifuncional.

Dicho compuesto polifuncional se selecciona preferentemente del grupo que consiste en glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, monoanhidrosorbitol, monohidromanitol, triglicéridos ácidos, ácido undecilénico, trietanolamina, ácido 1,1,2-etanotricarboxílico; ácido 1,1,2,2-etanotetracarboxílico, ácido 1,3,5-pentatricarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclopentatetracarboxílico, ácido málico, ácido tartárico, ácido 3-hidroxi-glutárico, ácido múcico, ácido trihidroxi-glutárico, ácido hidroxi-isoftálico, esantriol, sorbitol, trimetiletano, manitol, 1,2,4-butanotriol, xilitol, 1,2,4,4-tetraquis(hidroxi-metil)ciclohexano, arabitol, adonitol, iditol. El poliéster (B) puede contener, además de los monómeros básicos, por lo menos un ácido en una cantidad comprendida entre el 0 y el 49%, preferentemente entre el 0 y el 30% en moles, con respecto a los moles del ácido dicarboxílico alifático. Algunos ejemplos de ácidos adecuados son ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxihexanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o lactida. Los ácidos pueden insertarse en la cadena como tales o también pueden hacerse reaccionar en primer lugar con diácidos o dioles. Dichos monómeros pueden estar presentes con una distribución de unidades de repetición o bien aleatoria o bien en bloque.

El por lo menos un polímero de origen natural (C) se selecciona ventajosamente de almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, cauchos naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados. Los almidones y las celulosas pueden estar modificados y entre estos es posible mencionar, por ejemplo, ésteres de almidón o celulosa con un grado de sustitución comprendido entre 0,2 y 2,5, almidones hidroxipropilados, almidones modificados con cadenas grasas.

Entre los polímeros de origen natural mencionados anteriormente, se prefiere en particular el almidón.

El término almidón se concibe en el presente documento como cualesquiera tipos de almidón, por ejemplo almidón de patata, almidón de maíz, almidón de tapioca, almidón de guisante, almidón de arroz, almidón de trigo y también almidón de alto contenido en amilasa (que preferentemente contiene más del 30% en peso de amilasa) y almidones cerosos. También se prefieren en particular mezclas de almidones.

El almidón puede utilizarse en forma desestructurada o gelatinizada o en forma de carga. Dicho almidón puede representar la fase continua o la fase dispersada o puede estar en forma cocontinua.

En general, para obtener estructuras cocontinuas es posible operar o sobre la selección de almidón de alto contenido en amilopectina y/o añadir a las composiciones de almidón-poliéster copolímeros de bloque con unidades hidrófobas e hidrófilas. Posibles ejemplos son copolímeros de poli(acetato de vinilo)/poli(alcohol vinílico) y de poliéster/poliéter en los que la longitud del bloque, el equilibrio entre hidrofiliidad e hidrofobicidad de los bloques y la calidad del compatibilizante utilizado pueden cambiarse de forma adecuada a fin de ajustar finamente la microestructura de las composiciones de almidón-poliéster.

En el caso de almidón dispersado, el almidón representa preferentemente una fase homogéneamente dispersada de partículas con dimensiones medias inferiores a 1 µm, preferentemente inferiores a 0,8 µm.

Las dimensiones de partículas de almidón se miden en la sección transversal con respecto a la dirección del flujo de extrusión o, de cualquier modo, con respecto a la dirección de salida del material. Para este fin, una muestra de la mezcla que se va a examinar se sumerge en nitrógeno líquido y subsiguientemente se fractura a fin de obtener una superficie con fractura a lo largo de una sección transversal de la muestra. La porción de la muestra que se va a examinar se somete después a decapado selectivo, a secado y se deposita una capa fina de metal sobre la misma, por ejemplo una mezcla de oro/paladio, utilizando un "recubrimiento por pulverización catódica". Finalmente, la superficie de la fractura se examina con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Las dimensiones de las partículas de almidón se determinan midiendo las dimensiones de los agujeros presentes en la superficie de la fractura después del decapado selectivo del almidón.

Las dimensiones medias de las partículas de almidón, es decir, los agujeros detectables en la superficie decapada de la fractura, se calcula como el promedio en número (o aritmético) de las dimensiones de las partículas. En el caso de una partícula esférica la dimensión de la partícula corresponde al diámetro de un círculo correspondiente a la

forma bidimensional resultante de la sección transversal. En el caso de una partícula no esférica la dimensión (d) de la partícula se calcula según la fórmula siguiente:

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

5 en la que d_1 es el diámetro secundario y d_2 es el diámetro principal de la elipse en la que la partícula puede inscribirse o a la que puede aproximarse.

10 El decapado selectivo de fase dispersa de almidón, puede realizarse ventajosamente con HCl 5 N como decapante con un tiempo de decapado de 20 minutos a una temperatura de decapado de 25 °C. Se prefieren las mezclas que contienen almidón desestructurado.

15 Almidones tales como almidón de maíz y de patata, capaces de poder desestructurarse fácilmente y que tienen pesos moleculares iniciales altos, han demostrado ser particularmente ventajosos.

Se prefiere en particular la utilización de almidón de maíz y de patata.

20 Para almidón desestructurado, se aplican en este caso las enseñanzas contenidas en los documentos EP-0 118 240 y EP-0 327 505, considerándose este como almidón procesado de modo que sustancialmente no tenga "cruces de Malta" bajo el microscopio óptico en luz polarizada ni "fantasmas" bajo el microscopio óptico en contraste de fase.

25 Además, pueden utilizarse grados de almidón modificado físicamente y químicamente, tales como almidones etoxilados, almidones oxipropilados, acetatos de almidón, butirato de almidón, propionatos de almidón, con un grado de sustitución comprendido dentro del intervalo de 0,1 a 2, almidones catiónicos, almidones oxidados, almidones reticulados, almidones gelificados.

30 Las mezclas según la presente invención en las que el almidón representa la fase dispersada pueden formar composiciones poliméricas biodegradables con buena resistencia al envejecimiento y a la humedad. De hecho, estas composiciones poliméricas pueden mantener una resistencia al desgarro elevada incluso en condiciones de humedad reducida.

35 Dichas características pueden lograrse cuando el contenido de agua de la composición durante el mezclado del componente se mantiene preferentemente entre el 1% y el 15% en peso. No obstante, también es posible operar con un contenido inferior al 1% en peso, en este caso, partiendo de almidón presecado y preplastificado.

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

45 El almidón desestructurado puede obtenerse antes del mezclado o durante el mismo con los poliésteres según la presente invención en presencia de plastificantes tales como agua, glicerol, di- y poligliceroles, etilen- o propilenglicol, etilen- y propilendiglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 1,2-propanodiol, trimetiloletano, trimetilopropano, 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 y polímeros de poli(alcohol vinílico), acetatos, etoxilatos y propoxilatos de polioles, en particular etoxilato de sorbitol, acetato de sorbitol y acetato de pentaeritritol.

50 Puede utilizarse agua como plastificante en combinación con plastificantes de alto punto de ebullición o sola durante la fase de plastificación de almidón antes del mezclado de la composición o durante el mismo y puede eliminarse al nivel necesario mediante desgasificación en una o más etapas durante la extrusión. Después de completar la plastificación y el mezclado de los componentes, el agua se elimina mediante desgasificación para dar un contenido final de aproximadamente el 0,2-3% en peso.

55 El agua, así como plastificantes de alto punto de ebullición, modifica la viscosidad de la fase de almidón y afecta a las propiedades reológicas del sistema almidón/polímero, ayudando a determinar las dimensiones de las partículas dispersadas. También pueden añadirse compatibilizantes a la mezcla. Estos pueden pertenecer a las clases siguientes:

60 - Aditivos tales como ésteres que tienen un valor del índice de equilibrio hidrófilo/lipófilo (HLB) superior a 8 y que se obtienen a partir de polioles y de ácidos mono- o policarboxílicos con constantes de disociación pK inferiores a 4,5 (el valor se refiere al pK del primer grupo carboxilo en el caso de ácidos policarboxílicos)

- Esteres con valores de HLB de entre 5,5 y 8, obtenidos a partir de polioles y de ácidos mono- o policarboxílicos con menos de 12 átomos de carbono y con valores de pK superiores a 4,5 (este valor se refiere al pK del primer grupo carboxílico en el caso de ácidos policarboxílicos)
- 5 - Esteres con valores de HLB inferiores a 5,5 obtenidos a partir de polioles y de ácidos grasos con 12-22 átomos de carbono.

Estos compatibilizantes pueden utilizarse en cantidades del 0,2 al 40% en peso y preferentemente del 1 al 20% en peso con respecto al almidón. Las mezclas de almidón también pueden contener agentes compatibilizantes poliméricos que tienen dos componentes: uno compatible o soluble con almidón y un segundo soluble o compatible con el poliéster.

Algunos ejemplos son copolímeros de almidón/poliéster por medio de catalizadores de transesterificación. Dichos polímeros pueden generarse mediante mezclado reactivo durante la formación de la composición o pueden producirse en un procedimiento aparte y después añadirse durante la extrusión. En general son particularmente adecuados copolímeros de bloque de una unidad hidrófila y una hidrófoba. También pueden añadirse aditivos tales como diepóxidos y poliepóxidos, diisocianatos y poliisocianatos, isocianuratos, policarbodiimidas y peróxidos. Pueden actuar como estabilizantes y como alargadores de cadena.

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

También es posible promover reacciones *in situ* para crear enlaces entre almidón y la matriz polimérica. También pueden utilizarse para lograr la microestructura necesaria cadenas de polímeros alifático-aromáticos alargadas con diisocianatos alifáticos o aromáticos o diepóxidos y poliepóxidos o isocianuratos o con oxazolininas con viscosidades intrínsecas superiores a 1 dl/g o en cualquier caso poliésteres alifático-aromáticos con una relación entre Mn y MFI a 190 °C, 2,16 kg, superior a 10.000, preferentemente superior a 12.500 y de forma más preferida superior a 15.000.

Las mezclas según la presente invención muestran buenas propiedades también en el caso de mezclas de almidón en las que el almidón no está muy complejado. Con respecto a la complejación del almidón, las enseñanzas contenidas en el documento EP-0 965 615 deben considerarse incorporadas a la presente descripción. La presencia de los complejos de almidón con un polímero hidrófobo incompatible con el almidón puede demostrarse mediante la presencia en los espectros de difracción de rayos X de un pico en el intervalo de 13-14° en la escala 2 theta. Según la presente invención, con las composiciones del texto en las que el almidón no está muy complejado se quiere decir las composiciones en las que la relación Hc/Ha entre la altura del pico (Hc) en el intervalo de 13-14° del complejo y la altura del pico (Ha) del almidón amorfo que aparece a aproximadamente 20,5° es inferior a 0,15 e incluso inferior a 0,07.

Ventajosamente, las mezclas según la presente invención contienen por lo menos un plastificante para el almidón para proporcionar propiedades reológicas adecuadas. Este plastificante puede ser sencillamente agua (incluso el agua contenida en el almidón nativo sola sin la necesidad de posteriores adiciones) o plastificantes de alto punto de ebullición o poliméricos del tipo mencionado anteriormente. También se prefieren mezclas de diferentes plastificantes.

La cantidad de plastificante se selecciona en general en base a necesidades reológicas y al sistema de mezclado. En cualquier caso, los plastificantes se añaden ventajosamente en una cantidad inferior al 30%, preferentemente inferior al 20%, de forma aún más preferida inferior al 10% en peso con respecto al almidón en una base seca.

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

En el contexto de la presente invención, por plastificantes de alto punto de ebullición se quiere decir plastificantes con puntos de ebullición superior a 250 °C. Entre los mismos se prefieren los descritos en el documento WO 92/14782, glicerol, diglicerol, triglicerol y tetraglicerol y mezclas de los mismos.

También se prefieren en particular 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 se prefiere en particular debido a que evita problemas con humos en ambientes de procesamiento y no existe la necesidad de paradas frecuentes para limpiar las máquinas durante el procesamiento de la composición.

En el contexto de la presente descripción, con el término diglicerol se quiere decir en el presente documento 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 lo que respecta a la diglicerol, se prefieren en particular mezclas que comprenden por lo menos el 70% en peso de alfa-alfa'-diglicerol.

También se prefieren mezclas según la presente invención que contienen agua como el único plastificante. Entre las mismas, se prefieren en particular mezclas que contienen el agua presente en almidón nativo como el único plastificante.

5 Las mezclas según la invención también puede utilizarse en combinaciones, que también pueden obtenerse mediante procedimientos de extrusión reactiva, con uno o más polímeros que pueden ser biodegradables o no.

10 En particular, las mezclas según la invención pueden mezclarse con poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol, hidroxiaácido o poliéster-éter. Preferentemente, dichos poliésteres biodegradables son polímeros biodegradables según la norma EN 13432.

15 En lo que respecta a dichos poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol, estos pueden ser alifáticos o alifático-aromáticos.

Los poliésteres alifáticos biodegradables de diácidos-dioles comprenden diácidos alifáticos y dioles alifáticos, mientras que los poliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables tienen una parte aromática que comprende principalmente ácidos aromáticos polifuncionales, estando constituida la parte alifática por diácidos alifáticos y dioles alifáticos.

20 Los poliésteres biodegradables aromático-alifáticos de diácidos-dioles se caracterizan preferentemente por un contenido de ácidos aromáticos de entre el 30 y el 90% en moles, preferentemente entre el 45 y el 70% en moles con respecto al componente ácido.

25 Preferentemente, los ácidos aromáticos polifuncionales pueden ser ventajosamente compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente ácido tereftálico.

Los ácidos aromáticos polifuncionales también pueden seleccionarse del grupo que comprende ácidos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos, entre los que se prefieren ácido 2,5-furanodicarboxílico y sus ésteres.

30 Se prefieren en particular poliésteres alifático-aromáticos biodegradables de diácidos-dioles en los que el componente diácido aromático comprende una mezcla de compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y ácidos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos.

35 Los diácidos alifáticos de los poliésteres alifático-aromáticos biodegradables son ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glucárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanoico y ácido brasilico, sus ésteres y sus mezclas. Entre los mismos se prefieren ácido adípico y ácidos dicarboxílicos de fuentes renovables, y entre estos se prefieren en particular ácidos dicarboxílicos de fuentes renovables tales como ácido succínico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido undecanodioico, ácido dodecanoico y ácido brasilico y sus mezclas.

40 Algunos ejemplos de dioles alifáticos en poliésteres biodegradables de diácidos-dioles son: 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. De estos, se prefieren en particular 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol y 1,2-etanodiol y sus mezclas.

45 Entre poliésteres biodegradables del tipo diácido-diol se prefieren en particular copoliésteres alifático/aromáticos tales como, por ejemplo, poli(tereftalato de butileno-co-sebacato), poli(tereftalato de butileno-co-azelato), poli(tereftalato de butileno-co-brasilato), poli(tereftalato de butileno-co-adipato), poli(tereftalato de butileno-co-succinato) y poli(tereftalato de butileno-co-glutarato) y poliésteres alifáticos tales como, por ejemplo, poli(succinatos de alquileo) y, en particular, poli(succinato de butileno) y sus copolímeros con ácido adípico y ácido láctico.

55 Preferentemente, las combinaciones de las mezclas según la invención con poliésteres biodegradables de diácidos-dioles descritas anteriormente se caracterizan por un contenido de dichos poliésteres biodegradables de diácidos-dioles que varía dentro del intervalo del 1 al 99% en peso, más preferentemente entre el 5 y el 95% en peso con respecto a la suma de los pesos de las mezclas según la invención y los anteriores respectivamente.

60 Los poliésteres biodegradables preferidos de hidroxiaácidos incluyen: poli(ácido L-láctico), poli(ácido D-láctico) y estereocomplejo poli(ácido D-L-láctico), poli-ε-caprolactona, polihidroxibutirato, polihidroxibutirato-valerato, polihidroxibutirato-propanoato, polihidroxibutirato-hexanoato, polihidroxibutirato-decanoato, polihidroxibutirato-dodecanoato, polihidroxibutirato-hexadecanoato, polihidroxibutirato-octadecanoato y poli-3-hidroxibutirato-4-hidroxibutirato. Entre los poliésteres biodegradables de hidroxiaácidos se prefieren en particular poli(ácido L-láctico), poli(ácido D-láctico) y estereocomplejo de poli(ácido L-láctico) y poli(ácido D-láctico).

65

Preferentemente, las combinaciones de las mezclas según la invención con poliésteres biodegradables de hidroxiacidos descritas anteriormente se caracterizan por un contenido de dichos poliésteres biodegradables de hidroxiacidos que varía dentro del intervalo del 1 al 99% en peso, más preferentemente entre el 5 y el 95% en peso con respecto a la suma de los pesos de las mezclas según la invención y los anteriores respectivamente.

5 Las mezclas según la invención también pueden combinarse con poliolefinas, poliésteres no biodegradables, poliéster- y polieter-uretanos, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y mezclas de los mismos.

10 Entre las poliolefinas se prefieren polietileno, polipropileno, sus copolímeros, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), poli(acetato de etilvinilo) y poli(alcohol etilenvinílico). Entre los poliésteres no biodegradables se prefieren PET, PBT, PTT en particular con un contenido de productos renovables > 30% y poli(furanodicarboxilatos de alquileo). Entre los anteriores se prefieren poli(furanodicarboxilato de etileno), poli(furanodicarboxilato de propileno), poli(furanodicarboxilato de butileno) y sus mezclas.

15 Ejemplos de poliamidas son: 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.

20 Los policarbonatos pueden ser poli(carbonatos de etileno), poli(carbonatos de propileno), poli(carbonatos de butileno) y sus mezclas y copolímeros.

25 Los poliéteres pueden ser polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, sus copolímeros y mezclas de los mismos que tienen pesos moleculares entre 70.000 y 500.000. Preferentemente, las combinaciones de las mezclas según la invención con los polímeros descritos anteriormente (poliolefinas, poliésteres no biodegradables, poliéster- y polieter-uretanos, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y mezclas de los mismos) se caracterizan por un contenido de los polímeros mencionados que varía dentro del intervalo del 0,5 al 99% en peso, más preferentemente del 5 al 50% en peso con respecto a la suma de los pesos de las mezclas según la invención y los anteriores respectivamente. Las mezclas según la invención pueden utilizarse ventajosamente en combinaciones con el 5-30% en peso, preferentemente el 7-25% en peso de por lo menos un polímero rígido con un módulo superior a 1.500 MPa. Dicho por lo menos un polímero rígido puede estar presente como una fase dispersada adicional, así como en estructuras laminares o mezclas de las mismas.

35 En lo que se refiere a dicha fase dispersada adicional, dicho por lo menos un polímero rígido forma una fase homogéneamente dispersada de partículas con dimensiones medias inferiores a 2 µm, preferentemente inferiores a 1 µm.

Las dimensiones de dichas partículas se miden según el procedimiento de medición divulgado anteriormente para las partículas de almidón.

40 Entre polímeros rígidos, se prefieren en particular polihidroxicanoatos, tales como poli(ácido láctico) y poli(ácido glicólico) y de forma más preferida polímeros o copolímeros de poli(ácido láctico) 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 Mw superior a 70.000. Dichos polímeros rígidos también pueden estar plastificados. El decapado selectivo de la fase dispersada de poli(ácido láctico) puede realizarse ventajosamente con acetona como decapante con un periodo de decapado de 5 minutos a una temperatura de decapado de 25 °C. Las combinaciones de la mezcla 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 combinaciones muestran propiedades mecánicas excelentes, así como una resistencia térmica elevada.

50 Las combinaciones de las mezclas según la presente invención con PLA tienen un interés particular debido a que su alta compatibilidad con polímeros y copolímeros PLA permite cubrir materiales con un amplio intervalo de rigidez, lo que hace que estas combinaciones sean particularmente adecuadas para moldeo por inyección y extrusión.

55 Para mejorar la transparencia y la tenacidad de estas combinaciones y reducir o evitar una estructura laminar de polímeros poliláctidos, es posible introducir otros polímeros como compatibilizantes o agentes de tenacidad tales como: poli(succinato de butileno) y copolímeros con ácido adípico o ácido láctico y/o ácido hidroxicaproico, policaprolactona, polímeros alifáticos de dioles de C2 a C13 y diácidos de C4 a C13, polihidroxicanoatos, poli(alcohol vinílico) en el intervalo de grado de hidrólisis entre el 75 y el 99% y sus copolímeros, poli(acetato de vinilo) en un intervalo de grado de hidrólisis entre el 0 y el 70%, preferentemente entre el 0 y el 60%. Como dioles se prefieren en particular etilenglicol, propanodiol, butanodiol y como ácidos: ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico y sus combinaciones.

65 Para maximizar la compatibilidad entre las mezclas de la invención y poli(ácido láctico) es muy útil la introducción de copolímeros con bloques que tengan una afinidad elevada por los copolímeros alifático-aromáticos de la invención y bloques con afinidad por los polímeros o copolímeros de ácido láctico. Ejemplos particularmente preferidos son copolímeros de bloque de copoliésteres alifático-aromáticos con poli(ácido láctico). Dichos copolímeros de bloque

- 5 pueden obtenerse tomando los dos polímeros originales terminados en grupos hidroxilo y después haciendo reaccionar dichos polímeros con alargadores de cadena capaces de reaccionar con grupos hidroxilo tales como diisocianatos. Ejemplos son 1,6-hexametilendiisocianato, isofoondiisocianato, metilendifenildiisocianato, toluendiisocianato o similares. También es posible utilizar alargadores de cadena capaces de reaccionar con
- 10 grupos carboxílicos tales como diepóxidos y poliepóxidos (por ejemplo, bisfenol-diglicidil-éteres, glicerol-diglicidil-éteres), derivados divinílicos si los polímeros de la combinación están terminados en grupos ácido. También es posible utilizar como alargadores de cadena carbodiimidias, bisoxazolinias, isocianuratos, etc.
- 15 La viscosidad intrínseca de dichos copolímeros de bloque puede encontrarse entre 0,3 y 1,5 dl/g, de forma más preferida entre 0,45 y 1,2 dl/g. La cantidad de compatibilizante en la combinación de copoliésteres alifático-aromáticos y poli(ácido láctico) puede encontrarse en el intervalo entre el 0,5 y el 50%, de forma más preferida entre el 1 y el 30%, de forma más preferida entre el 2 y el 20% en peso.
- 20 La mezcla según la presente invención puede combinarse ventajosamente también con agentes de nucleación y cargas, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica.
- Los ejemplos de agentes de nucleación incluyen talco, sal de sacarina sódica, silicato de calcio, benzoato de sodio, titanato de calcio, nitruro de boro, sales de cinc, porfirina, cloro, florina, porfodimetina, porfometina, bacterioclorina, isobacterioclorina, porfirinógeno, forbina, polipropileno isotáctico, PLA con bajo peso molecular y PBT.
- 25 La cantidad preferida de cargas se encuentra en el intervalo del 0,5 - 70% en peso, preferentemente el 5 - 50% en peso.
- Con respecto a cargas orgánicas, pueden mencionarse madera en polvo, proteínas, celulosa en polvo, residuos de uva, salvado, cascarillas de maíz, compost, otras fibras naturales, sémolas de cereal con y sin plastificantes tales como polioles.
- 30 Con respecto a cargas inorgánicas pueden mencionarse sustancias que son capaces de dispersarse y/o reducirse a láminas con dimensiones en escala submicrométrica, preferentemente inferiores a 500 nm, de forma más preferida inferiores a 300 nm y de forma incluso más preferida inferiores a 50 nm. Se prefieren, en particular, zeolitas y silicatos de varias clases tales como wollastonitas, montmorillonitas, hidrotalcitas, también funcionalizadas con moléculas capaces de interactuar con almidón y/o el poliéster específico. La utilización de dichas cargas puede mejorar la rigidez, la permeabilidad al agua y a gases, la estabilidad dimensional y mantener la transparencia.
- 35 Las mezclas según la presente invención pueden prepararse por medio de una extrusora o cualquier otra máquina capaz de proporcionar condiciones de temperatura y de cizallamiento que permitan un mezclado homogéneo de los componentes.
- 40 Las mezclas según la presente invención se pueden obtener ventajosamente mediante un procedimiento de extrusión reactiva con compuestos que portan grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH, tales como, por ejemplo, poliepóxidos y policarbodiimidias o con enlaces insaturados tales como, por ejemplo, peróxidos.
- 45 En una forma de realización preferida, el primer poliéster (A) y el segundo poliéster (B) también pueden estar presentes en las mezclas según la presente invención en forma de un copolímero de bloque. Dicho copolímero de bloque puede obtenerse ventajosamente haciendo reaccionar el primer poliéster (A) con el segundo poliéster (B) mediante los compuestos anteriores que portan grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH o con enlaces insaturados.
- 50 Dicho copolímero de bloque puede prepararse en una etapa aparte o puede prepararse *in situ* durante el proceso de extrusión reactiva.
- Algunos ejemplos de peróxidos que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan del grupo de peróxidos de dialquilo, tales como: 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-butil-cumilo, 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.
- 60 Preferentemente, dichos peróxidos se añaden a los poliésteres según la invención en una cantidad inferior al 0,5%, más preferentemente del 0,2% y todavía más preferentemente del 0,1% en peso.
- 65 Algunos ejemplos de poliepóxidos que pueden utilizarse ventajosamente son todos los poliepóxidos de aceites epoxidados y/o de estireno-glicidiléter-metacrilato de metilo, tales como productos distribuidos por BASF Resins B.V. con la denominación comercial Joncryl® ADR, glicidiléter-metacrilato de metilo incluidos en un intervalo de pesos moleculares de entre 1000 y 10000 y con un número de epóxidos por molécula que varía de 1 a 30 y

- preferentemente de 5 a 25, y epóxidos seleccionados del grupo que comprende: dietilenglicoldiglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, glicerolpoliglicidiléter, diglicerolpoliglicidiléter, 1,2-epoxibutano, poliglicerolpoliglicidiléter, diepóxido de isopreno y diepóxido cicloalifático, 1,4-ciclohexanodimetanol-diglicidiléter, glicidil-2-metilfeniléter, propoxilato de glicerol-triglicidiléter, 1,4-butanodiol-diglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, gliceroldiglicidiléter, tetraglicidiléter de metaxilenodiamina y diglicidiléter de bisfenol A, y mezclas de los mismos.
- 5
- Preferentemente, dichos poliepóxidos se añaden a los poliésteres según la invención en una cantidad inferior al 2%, más preferentemente del 1% y todavía más preferentemente del 0,75% en peso.
- 10
- También pueden utilizarse catalizadores para aumentar la reactividad de los grupos reactivos. En el caso de poliepóxidos, pueden utilizarse sales de ácidos grasos, por ejemplo. Se prefieren en particular estearatos de calcio y de cinc.
- 15
- Algunos ejemplos de carbodiimidias que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan del grupo que comprende: poli(ciclooctilencarbodiimida), poli(1,4-dimetilenciclohexilencarbodiimida), poli(ciclohexilencarbodiimida), poli(etilencarbodiimida), poli(butilencarbodiimida), poli(isobutilencarbodiimida), poli(nonilencarbodiimida), poli(dodecilencarbodiimida), poli(neopentilencarbodiimida), poli(1,4-dimetilfenilencarbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetra-isopropil-difenilencarbodiimida), (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P100), poli(1,3,5-triisopropil-fenil-2,4-carbodiimida), poli(2,6-diisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolilcarbodiimida), poli(4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenilencarbodiimida), poli(p-fenilencarbodiimida), poli(m-fenilencarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(naftilencarbodiimida), poli(isofoforoncarbodiimida), poli(cumencarbodiimida), p-fenil-bis(etilcarbodiimida), 1,6-hexametilen-bis(etilcarbodiimida), 1,8-octameten-bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametilen-bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametilen-bis(etilcarbodiimida) y mezclas de los mismos.
- 20
- 25
- Preferentemente, dichas carbodiimidias se añaden a los poliésteres según la invención en una cantidad inferior al 1,5%, más preferentemente del 0,75% y todavía más preferentemente del 0,5% en peso.
- 30
- En las presentes mezclas biodegradables también pueden incorporarse diversos aditivos tales como antioxidantes, estabilizantes UV, estabilizantes térmicos y de la hidrólisis, alargadores de cadena, materiales ignífugos, agentes de liberación lenta, cargas inorgánicas y orgánicas, tales como fibras naturales, agentes antiestáticos, agentes humectantes, colorantes, lubricantes o agentes compatibilizantes, entre las diversas fases.
- 35
- Las mezclas según la presente invención son biodegradables en compostaje industrial según la norma EN 13432.
- 40
- En la mezcla según la presente invención la concentración de dicho por lo menos primer poliéster biodegradable alifático-aromático (A) varía, con respecto a (A+B), en el intervalo entre el 5 y el 95%, preferentemente entre el 20 y el 70% en peso.
- 45
- En una forma de realización particularmente preferida de la invención, la concentración del por lo menos primer poliéster biodegradable alifático-aromático (A) varía entre el 30 y el 60% en peso con respecto al peso total de los poliésteres (A) y (B). Se ha hallado sorprendentemente, de hecho, que en este intervalo la mezcla según la presente invención es domésticamente compostable según la norma italiana UNI 11355:2010.
- 50
- Preferentemente, las mezclas según la presente invención muestran una energía de perforación, medida en películas que tienen un espesor de 10 - 50 μm , superior a 7 J/mm, de forma más preferida superior a 9 J/mm y de forma más preferida superior a 12 J/mm
- 55
- Preferentemente, las mezclas según la presente invención muestran una temperatura de fusión (T_f) superior a la T_f de los poliésteres biodegradables alifático-aromáticos (A).
- 60
- Con respecto a la temperatura de fusión (T_f), esta se determina ventajosamente mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) con un calorímetro de barrido diferencial Perkin Elmer Diamond que funciona con el perfil térmico siguiente:
- 30 segundos de equilibrio térmico a -20 °C;
 - 1^{er} barrido de -20 a 200 °C a 20 °C/min;
 - 30 segundos de equilibrio térmico a 200 °C;
 - 2^o barrido de 200 a -20 °C a 10 °C/min;
 - 30 segundos de equilibrio térmico a -20 °C;
 - 3^{er} barrido de -20 a 200 °C a 20 °C/min;
 - 30 segundos de equilibrio térmico a 200 °C;
- 65
- La T_f se mide como el máximo del pico endotérmico durante el 3^{er} barrido.

Con respecto a la medición de la energía de perforación, esta se realiza según la norma ASTM D5748-95(2001), utilizando una sonda con forma de pirámide triangular (lados = 35 mm; ángulos de los vértices 90°) a una velocidad del cabezal de 500 mm/min, temperatura de 23 °C, humedad relativa del 55%, sobre especímenes de película que tienen un diámetro de 125 mm.

5 Como referencia, en las mismas condiciones de ensayo, una película de HDPE con un espesor de 22 µm muestra una energía de perforación de 9,2 J/mm, mientras que una película de LDPE con un espesor de 40 µm muestra una energía de perforación de 10 J/mm.

10 Las mezclas según la invención tienen propiedades y valores de la viscosidad que las hacen adecuadas para su utilización, modulando de forma apropiada el peso molecular relativo, en numerosas aplicaciones prácticas, tales como películas, artículos de moldeo por inyección, revestimientos por extrusión, fibras, espumas, artículos termoconformados, con atención específica a aplicaciones en las que es deseable una compostabilidad doméstica o una biodegradación en ambientes no agresivos, etc.

15 etc.

En particular, dichas mezclas y combinaciones de las mismas son adecuadas para la producción de:

- 20 - películas monoorientadas y biorientadas y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
- películas para su utilización en el sector agrícola, tales como películas para su utilización en acolchado del suelo;
- 25 - películas adherentes para su utilización con alimentos, para balas en agricultura y para envolver desechos;
- revestimientos ("dressings") de semillas;
- colas tales como adhesivos de fusión en caliente;
- 30 - sacos y bolsas para basura para la recogida de residuos orgánicos, tales como la recogida de restos de alimentos y desechos de jardín;
- envases para alimentos termoconformados, tanto de una como de varias capas, tales como recipientes para leche, yogur, carnes, bebidas, etc.;
- 35 - revestimientos obtenidos utilizando el procedimiento de revestimiento por extrusión;
- laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metalizadas;
- 40 - perlas expandidas o expandibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
- productos expandidos y semiexpandidos que incluyen bloques de espuma formados utilizando partículas preexpandidas;
- 45 - láminas de espuma, láminas de espuma termoconformada y recipientes obtenidos a partir de las mismas para su utilización en el envasado de alimentos;
- recipientes para frutas y hortalizas en general;
- 50 - compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas o cargas naturales vegetales o inorgánicas;
- fibras, microfibras, microfibras compuestas, en las que el núcleo está constituido por polímeros rígidos tales como PLA, PET, PTT y la coraza está constituida por el material de la invención, fibras compuestas mixtas, fibras con diferentes secciones, de circulares a multilobuladas, fibras cortadas, tejidos no tejidos y tejidos o de filamento continuo o termoadheridos para su utilización en productos sanitarios y para la higiene, y en los sectores agrícola y de confección.

60 También pueden utilizarse en aplicaciones en lugar de PVC plastificado.

La invención se ilustrará a continuación describiendo varias formas de realización proporcionadas a título de ejemplo no limitativo del concepto inventivo protegido por la presente patente.

65 Ejemplo 1

Se mezclaron 40 partes en peso de un poli(sebacato de butileno-co-tereftalato de butileno) con el 47% en moles de unidades de tereftalato de butileno y un MFR a 2,16 kg, 190 °C, de 6 g/10 min y $T_f = 116$ °C con 40 partes de un poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) con el 53% en moles de unidades de tereftalato de butileno y un MFR a 2,16 kg, 190 °C, de 2 g/10 min y $T_f = 132$ °C, 16 partes de almidón, 2 partes de agua, 2 partes de glicerol y 0,5 partes de un copolímero de estireno-glicidiléter-metacrilato de metilo. La extrusora usada fue una extrusora de tornillo gemelos Haake Rheocord 90 Rheomex TW-100. El perfil térmico variaba entre 120 y 190 °C.

El contenido final de agua de los gránulos fue igual al 0,8%.

Los gránulos mostraron un MFI de 3,5 g/10 min (determinado según la norma ASTM a 160 °C y 5 kg según la norma ASTM 1238-89) y $T_f = 132$ °C.

Se fabricaron películas con los gránulos en una máquina Ghioldi de 40 mm, hueco de boquilla = 1 mm, caudal de 20 kg/h, para obtener una película con un espesor de 20 μ m.

Las películas de 20 μ m se sometieron a caracterización mecánica según la norma ASTM D882-88 (tracción a 23 °C y el 55% de humedad relativa y $V_o = 50$ mm/min) y según la norma ASTM D5748-95(2001) (sonda con forma de pirámide triangular con lados = 35 mm y ángulos de los vértices = 90°, velocidad del cabezal de 500 mm/min, temperatura de 23 °C, humedad relativa del 55% de HR, diámetro del espécimen de película de 125 mm).

Los resultados se indican a continuación en la tabla 1 siguiente.

Ejemplo 2

Se mezclaron 43 partes en peso de un poli(sebacato de butileno-co-tereftalato de butileno) con el 47% en moles de unidades de tereftalato de butileno y un MFR a 2,16 kg, 190 °C, de 6 g/10 min y $T_f = 116$ °C con 30 partes de un poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) con el 53% en moles de unidades de tereftalato de butileno y un MFR a 2,16 kg, 190 °C, de 2 g/10 min y $T_f = 132$ °C, 7 partes de polímero de poli-L-lactida que tiene un Mn de 130.000, un MFR a 2,16 kg, 190 °C, de 3,5 g/10 min, un residuo de lactida inferior al 0,2% y un contenido D de aproximadamente el 6%, 16 partes de almidón, 2 partes de agua, 2 partes de glicerol y 0,5 partes de un copolímero de estireno-glicidiléter-metacrilato de metilo. La extrusora usada fue una extrusora de tornillo gemelos Haake Rheocord 90 Rheomex TW-100. El perfil térmico variaba entre 120 y 190 °C. El contenido final de agua de los gránulos fue igual al 0,8%.

Los gránulos mostraron un MFI de 4,2 g/10 min (determinado según la norma ASTM a 160 °C y 5 kg según la norma ASTM 1238-89) y $T_f = 126$ °C.

Se fabricaron películas con los gránulos en una máquina Ghioldi de 40 mm, hueco de boquilla = 1 mm, caudal de 20 kg/h, para obtener una película con un espesor de 20 μ m.

Las películas de 20 μ m se sometieron a caracterización mecánica según la norma ASTM D882-88 (tracción a 23 °C y el 55% de humedad relativa y $V_o = 50$ mm/min) y según la norma ASTM D5748-95(2001) (sonda con forma de pirámide triangular con lados = 35 mm y ángulos de los vértices = 90°, velocidad del cabezal de 500 mm/min, temperatura de 23 °C, humedad relativa del 55%, diámetro del espécimen de película de 125 mm).

Los resultados se indican a continuación en la tabla 1.

Tabla 1 propiedades mecánicas

| Ejemplo | σ_b (MPa) | ϵ_b (%) | E (MPa) | Energía de perforación E_{nb} (J/mm) |
|---------|------------------|------------------|---------|--|
| 1 | 30 | 440 | 200 | 15 |
| 2 | 35 | 330 | 312 | 16 |

Determinación de las dimensiones de las partículas de almidón

Los gránulos de las mezclas según los ejemplos 1 y 2 se sumergieron en nitrógeno líquido y subsiguientemente se fracturaron a fin de obtener una superficie de fractura a lo largo de la sección transversal de la sección transversal de las muestras. Una porción de dichas muestras se sometió después a decapado con HCl 5 N (25 °C, 20 minutos), se secó y se depositó una capa fina de una mezcla de oro/paladio sobre la misma por medio de un "recubrimiento por pulverización catódica".

Finalmente las superficies de fractura así obtenidas se examinaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) (aumento de 4000x). Para cada muestra se registraron varias microfotografías de las superficies de fractura. La dimensión media de las partículas de almidón se calculó como el promedio en número (o aritmético) de las dimensiones de la partícula.

La composición según el ejemplo 1 mostró un tamaño de partícula promedio de almidón dispersado de 0,25 µm.

Los resultados se indican a continuación en la tabla 2.

5

Tabla 2 dimensiones de las partículas de almidón

| Ejemplo | Tamaño de partícula promedio de almidón dispersado (µm) |
|---------|---|
| 1 | 0,32 |
| 2 | 0,29 |

Ensayo de biodegradación

10

Los ensayos de biodegradación, así como los ensayos de compostabilidad doméstica se realizaron respectivamente según la norma EN 13432 y la norma italiana UNI 11355:2010 en muestras de películas obtenidas de las mezclas de los ejemplos 1 y 2.

15

Los resultados se muestran a continuación en la tabla 3:

Tabla 3 ensayos de biodegradación

| Ejemplo | Biodegradabilidad según la norma EN 13432 | Compostabilidad doméstica según la norma UNI 11355:2010 | | |
|---------|--|---|---------------------|--------------------------------------|
| | Biodegradabilidad relativa después de 150 días | Composición | % de desintegración | notas |
| 1 | >90% | según la norma UNI 11183 | >90 | tiempo de desintegración de 90 días |
| 2 | >90% | según la norma UNI 11183 | >90 | tiempo de desintegración de 110 días |

20

Ejemplo de comparación 1

25

Como ensayo de referencia, se mezclaron 80 partes en peso de un poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) con el 53% en moles de unidades de tereftalato de butileno y un MFR a 2,16 kg, 190 °C, de 2 g/10 min con 16 partes de almidón, 2 partes de agua, 2 partes de glicerol y 0,5 partes de un copolímero de estireno-glicidiléter-metacrilato de metilo. Las condiciones de extrusión fueron las mismas que en el ejemplo 1.

El contenido final de agua de los gránulos fue igual al 0,8%.

30

Se fabricaron películas con los gránulos en una máquina Ghioldi de 40 mm, hueco de boquilla = 1 mm, caudal de 20 kg/h, para obtener una película con un espesor de 20 µm.

35

La película de 20 µm se sometió después a los ensayos de biodegradación indicados anteriormente. La película obtenida no era domésticamente compostable según la norma italiana UNI 11355:2010, pero incluso tampoco era biodegradable según la norma EN13432 para compostaje industrial.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla que comprende:

5 (A) por lo menos un primer poliéster biodegradable alifático-aromático (A) del tipo diácido-diol que puede obtenerse mediante una mezcla que comprende:

a) por lo menos un componente ácido que presenta la composición siguiente:

10 a1) 51 a 95% en moles de ácidos dicarboxílicos alifáticos, compuestos para por lo menos 50% en moles por diácidos de cadena larga de origen renovable;

a2) 5 a 49% en moles de ácidos aromáticos polifuncionales;

15 b) por lo menos un diol;

(B) por lo menos un segundo poliéster alifático-aromático biodegradable (B) que puede obtenerse partiendo de una mezcla que comprende ácido adípico, ácido tereftálico y por lo menos un diol alifático;

20 (C) por lo menos un polímero de origen natural (C);

25 en la que la concentración de (A) varía, con respecto a (A+B), en el intervalo entre 5 y 95% en peso, en la que (C) está presente en una cantidad inferior a 50% en peso con respecto a (A+B+C), presentando dicha mezcla un índice de fluidez de 1,5-10 g/10 min, medido a 160°C y 5 kg según la norma ASTM 1238-89 "Standard Test Method for Melt Flow rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer".

2. Mezcla según la reivindicación 1, en la que la concentración de dicho por lo menos primer poliéster biodegradable alifático-aromático (A) varía, con respecto a (A+B), en el intervalo entre 30 y 60% en peso.

30 3. Mezcla según la reivindicación 1, en la que dichos diácidos de cadena larga de dicho por lo menos primer poliéster alifático-aromático biodegradable (A) se seleccionan de entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos con un número de átomos de C en la cadena principal comprendido entre 7 y 22, y mezclas de los mismos.

35 4. Mezcla según la reivindicación 1, en la que dichos ácidos aromáticos polifuncionales de dicho por lo menos primer poliéster alifático-aromático biodegradable (A) son compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y compuestos aromáticos heterocíclicos dicarboxílicos de origen renovable, mezclas y ésteres de los mismos.

40 5. Mezcla según la reivindicación 1, en la que el componente ácido de dichos por lo menos segundos poliésteres alifático-aromáticos biodegradables (B) comprende desde 5 a 65% en moles de ácido tereftálico o derivados del mismo.

45 6. Mezcla según la reivindicación 1, en la que dicho por lo menos un polímero de origen natural se selecciona de entre almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, cauchos naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados.

7. Mezcla según la reivindicación 6, en la que dicho almidón está en forma desestructurada o gelatinizada o en forma de carga.

50 8. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, en la que dicho almidón representa una fase dispersa homogéneamente de partículas con unas dimensiones medias inferiores a 1 µm, midiéndose dicha dimensión en la sección transversal según el procedimiento definido en la descripción.

9. Combinación que comprende la mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 con uno o más polímeros.

55 10. Combinación que comprende la mezcla según la reivindicación 9, en la que dichos uno o más polímeros se seleccionan de entre poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol, hidroxiaácido o poliéster-éter.

60 11. Combinación según la reivindicación 10, en la que dichos poliésteres de tipo diácido-diol son alifáticos o alifático-aromáticos.

65 12. Combinación según la reivindicación 10, en la que dichos poliésteres de tipo hidroxiaácido se seleccionan de entre poli(ácido L-láctico), poli(ácido D-láctico) y estereocomplejo poli(ácido D-L-láctico), poli-ε-caprolactona, polihidroxibutirato, polihidroxibutirato-valerato, polihidroxibutirato-propanoato, polihidroxibutirato-hexanoato, polihidroxibutirato-decanoato, polihidroxibutirato-dodecanoato, polihidroxibutirato-hexadecanoato, polihidroxibutirato-octadecanoato y poli-3-hidroxibutirato-4-hidroxibutirato.

13. Combinación que comprende la mezcla según la reivindicación 9, en la que dichos uno o más polímeros se seleccionan de entre poliolefinas, poliésteres no biodegradables, poliéster- y poliéter-uretanos, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y combinaciones de los mismos.
- 5 14. Combinación que comprende la mezcla según la reivindicación 9, obtenida mediante un procedimiento de extrusión reactiva con unos compuestos portadores de unos grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH o con enlaces insaturados.
- 10 15. Películas, artículos de moldeo por inyección, revestimientos por extrusión, fibras, espumas, artículos termoconformados que comprenden la mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o las combinaciones según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14.
- 15 16. Utilización de la mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o las combinaciones según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14 para la producción de:
- unas películas mono- y biorientadas, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
 - unas películas para su utilización en el sector agrícola;
 - 20 - unas películas adherentes para su utilización con alimentos, para balas en agricultura y para envolver desechos;
 - unos revestimientos para semillas;
 - 25 - unas colas;
 - unos sacos y unas bolsas de basura para la recogida de residuos orgánicos;
 - unos envases de alimentos termoformados, tanto mono- como multicapa;
 - 30 - unos revestimientos obtenidos utilizando el procedimiento de revestimiento por extrusión;
 - unos laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metalizadas;
 - 35 - unas bolas expandidas o expansibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
 - unos productos expandidos y semiexpandidos, que incluyen bloques de espuma formados utilizando partículas preexpandidas;
 - 40 - unas láminas de espuma, unas láminas de espuma termoformadas y unos recipientes obtenidos a partir de las mismas para su utilización en envases para alimentos;
 - unos recipientes para frutas y verduras;
 - 45 - unos compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejo, almidón natural, harinas o cargas naturales vegetales o inorgánicas;
 - unas fibras, microfibras, microfibras compuestas en las que el núcleo está constituido por polímeros rígidos tales como PLA, PET, PTT, fibras compuestas combinadas, fibras con diferentes secciones, de circulares a multilobuladas, fibras cortadas, tejidos no tejidos y tejidos o de filamento continuo o termoadheridos para su
 - 50 utilización en productos sanitarios y de higiene, y en los sectores agrícola y de la confección.