(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 605 622**

(51) Int. CI.:

***C08G 63/16*** (2006.01)
***C08L 67/02*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2010 PCT/EP2010/066901**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2011 WO11054926**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2010 E 10779741 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2496630**

(54) Título: **Poliéster alifático-aromático biodegradable**

(30) Prioridad:

**06.11.2009 IT MI20091943**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**15.03.2017**

(73) Titular/es:

**NOVAMONT S.P.A. (100.0%)**
**Via G. Fauser 8**
**28100 Novara, IT**

(72) Inventor/es:

**BASTIOLI, CATIA;**
**BORSOTTI, GIAMPIETRO;**
**CAPUZZI, LUIGI;**
**MASALA, GIAN, TOMASO;**
**MILIZIA, TIZIANA y**
**VALLERO, ROBERTO**

(74) Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

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

Poliéster alifático-aromático biodegradable.

La presente invención se refiere a poliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables que comprenden unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos y dioles aromáticos polifuncionales, en los que las unidades derivadas de ácidos polifuncionales aromáticos comprenden unidades derivadas de por lo menos un diácido ftálico y, por lo menos un diácido heterocíclico aromático de origen renovable.

La presente invención también se refiere a mezclas de dichos poliésteres con otros polímeros biodegradables de origen natural o sintético.

Los poliésteres biodegradables de tipo alifático-aromático obtenidos a partir de ácido tereftálico, diácidos alifáticos y dioles son conocidos en la bibliografía y en el mercado. La presencia del componente aromático en la cadena es importante para obtener polímeros con un punto de fusión suficientemente alto y una velocidad de cristalización adecuada.

Si bien un aumento del contenido de ácido tereftálico mejora las propiedades térmicas y mecánicas de los poliésteres de este tipo, un contenido elevado del mismo hace disminuir el porcentaje de biodegradación de dichos poliésteres.

Además, el ácido tereftálico tiene un origen sintético y cualquier producción del mismo a partir de fuentes renovables es demasiado compleja. Esto limita la capacidad de los poliésteres de este tipo comercializados en la actualidad para reducir en una medida significativa el impacto medioambiental en términos de materia prima de carbono no renovable, independientemente de su biodegradabilidad.

Por consiguiente, si fuera posible mantener las adecuadas propiedades de biodegradación y rendimiento en sus aplicaciones, sería deseable la presencia de un ácido aromático de origen renovable en la cadena, ya que permitiría la obtención de un polímero a partir de una materia prima procedente de una fuente renovable para un porcentaje muy alto de carbono total. De hecho, la utilización de monómeros de origen vegetal contribuye a la disminución del $CO_2$ en la atmósfera y a la disminución de la utilización de recursos no renovables.

Todos los límites mencionados anteriormente quedan superados por los poliésteres según la presente invención.

La presente invención, de hecho, se refiere a poliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables que comprenden unidades derivadas de, por lo menos, un diol, por lo menos, un ácido dicarboxílico alifático y, por lo menos, dos ácidos polifuncionales aromáticos, caracterizado por que las unidades derivadas de dichos ácidos polifuncionales aromáticos comprenden:

- del 1% al 99% en moles, preferentemente del 5% al 95% en moles y más preferentemente del 10% al 85% en moles, de unidades de, por lo menos, un diácido aromático ftálico;

- del 99% al 1% en moles, preferentemente del 95% al 5% en moles y más preferentemente del 90% al 15% en moles, de unidades de, por lo menos, un diácido heterocíclico aromático de origen renovable.

Los productos obtenidos de fuentes que, debido a sus características intrínsecas, se regeneran de forma natural o no son agotables en la escala temporal de vida humana y, por extensión, cuyo uso no pone en peligro los recursos naturales para las generaciones futuras, son considerados de origen renovable. Un ejemplo típico de fuente renovable son los cultivos vegetales. Con respecto a los ácidos dicarboxílicos alifáticos, en el presente documento se consideran los ácidos dicarboxílicos $C_2$ - $C_{22}$.

Entre los diácidos alifáticos, los que tienen un número de átomos de C en la cadena principal comprendido entre 2 y 22, así como los ésteres y mezclas de los mismos, son preferentes, siendo particularmente preferentes los $C_4$ (ácido succínico), $C_6$ (ácido adípico), $C_7$ (ácido pimélico), $C_8$ (ácido subérico), $C_9$ (ácido azelaico), $C_{10}$ (ácido sebácico), $C_{11}$ (ácido undecanodioico), $C_{12}$ (ácido dodecanodioico), $C_{13}$ (ácido brasílico) y $C_{18}$ (ácido octadecanodioico). Entre los mismos, son particularmente preferentes los diácidos alifáticos derivados de fuentes renovables, y preferentemente los $C_6$ (ácido adípico), $C_8$ (ácido subérico), $C_9$ (ácido azelaico), $C_{10}$ (ácido sebácico), $C_{11}$ (ácido undecanodioico), $C_{12}$ (ácido dodecanodioico) y $C_{13}$ (ácido brasílico), así como los ésteres y mezclas de los mismos. Son aún más preferentes los ácidos alifáticos derivados de fuentes renovables $C_9$ (ácido azelaico), $C_{10}$ (ácido sebácico) y sus ésteres. Las mezclas de estos ácidos también son particularmente interesantes.

También están incluidos los diácidos con insaturaciones, tales como el ácido itacónico y el ácido maleico.

El contenido total de ácidos dicarboxílicos alifáticos en los poliésteres biodegradables según la presente invención está comprendido entre el 95% y el 10%, preferentemente entre el 80% y el 15%, más preferentemente entre el 60% y el 20%, y aún más preferentemente entre el 50% y el 25% en moles con respecto al contenido molar total de

ácidos dicarboxílicos.

En los poliésteres según la presente invención, los ácidos polifuncionales aromáticos están constituidos por mezclas de, por lo menos, un diácido ftálico y, por lo menos, un diácido heterocíclico aromático de origen renovable.

En el sentido de la presente invención, la expresión “diácidos ftálicos aromáticos” se refiere a compuestos aromáticos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente ácido tereftálico, sus ésteres y/o sus mezclas.

En el sentido de la presente invención, la expresión “diácidos heterocíclicos aromáticos” se refiere a compuestos aromáticos de tipo ácido furanodicarboxílico y sus ésteres, preferentemente ácido 2,5-furanodicarboxílico, sus ésteres y/o sus mezclas.

En el sentido de la presente invención, son ejemplos de dioles el 1,2-etanodiol, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,7-heptanodiol, el 1,8-octanodiol, el 1,9-nonanodiol, el 1,10-decanodiol, el 1,11-undecanodiol, el 1,12-dodecanodiol, el 1,13-tridecanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol, el propilenglicol, el neopentilglicol, el 2-metil-1,3-propanodiol, el dianhidrosorbitol, el dianhidromanitol, el dianhidroiditol, el ciclohexanodiol, el ciclohexanometanodiol, dioles aromáticos tales como los fenoles, el furandiol, la isosorbida y sus derivados.

Los dioles de tipo $C_2$ - $C_{10}$ son particularmente preferentes. Los dioles $C_2$ - $C_4$ son aún más preferentes. Entre estos, son particularmente preferentes el 1,2-etanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol y sus mezclas. Ventajosamente, dichos dioles están constituidos, por lo menos en el 50%, preferentemente, por lo menos en el 80% en moles, por 1,4-butanodiol con respecto al contenido total de diol.

El peso molecular $M_n$ del poliéster según la presente invención es mayor de 15.000. El índice de polidispersidad $M_w/M_n$ está comprendido entre 1,5 y 10.

Los pesos moleculares $M_n$ y $M_w$ se pueden medir por cromatografía de permeación en gel (GPC). La determinación se puede llevar a cabo con un sistema cromatográfico mantenido a 40ºC, utilizando un conjunto de tres columnas en serie (diámetro de partícula de 5 µm y porosidades de 500 Å, 1.000 Å y 10.000 Å, respectivamente), un detector de índice de refracción, cloroformo como eluyente (caudal de 1 ml/min) y poliestireno como patrón de referencia.

El poliéster según la presente invención tiene una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelhode para soluciones en $CHCl_3$ con una concentración de 0,2 g/dl a 25ºC) mayor de 0,3 dl/g.

Además de los monómeros básicos, los poliésteres según la presente invención pueden contener, por lo menos, un hidroxiácido en una cantidad comprendida entre el 0 y el 49%, y preferentemente entre el 0 y el 30% en moles, con respecto a los moles totales de ácido dicarboxílico alifático. Entre los ejemplos de hidroxiácidos adecuados se incluyen el ácido glicólico, el ácido hidroxibutírico, el ácido hidroxicaproico, el ácido hidroxivalérico, el ácido 7-hidroxiheptanoico, el ácido 8-hidroxicaproico, el ácido 9-hidroxinonanoico, el ácido láctico o las lactidas. Los hidroxiácidos pueden insertarse en la cadena como tales o también se pueden hacer reaccionar previamente con diácidos o dioles. Dichos hidroxiácidos pueden estar presentes con una distribución aleatoria o de bloques de las unidades repetitivas.

También se pueden añadir moléculas bifuncionales largas, incluso con funciones no situadas en posición terminal, en una cantidad no superior al 10%. Son ejemplos de ello los ácidos diméricos, el ácido ricinoleico y los ácidos con funciones epóxido.

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

En el procedimiento de preparación del poliéster según la presente invención, se pueden añadir ventajosamente una o más moléculas polifuncionales en una cantidad comprendida entre el 0,01% y el 3% en moles con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (y cualquier hidroxiácido) a fin de obtener productos ramificados. Entre los ejemplos de dichas moléculas se incluyen glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, monoanhidrosorbitol, monohidromanitol, triglicéridos de ácidos, ácido undecilénico, trietanolamina, ácido 1,1,2-etanotricarboxílico; ácido 1,1,2,2-etanotetracarboxílico, ácido 1,3,5-pentantricarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclopentantetracarboxílico, ácido málico, ácido tartárico, ácido 3-hidroxiglutárico, ácido múcico, ácido trihidroxiglutárico, ácido hidroxiisoftálico, hexanotriol, sorbitol, trimetiletano, manitol, 1,2,4-butanotriol, xilitol, 1,2,4,4-tetrakis(hidroximetil)ciclohexano, arabitol, adonitol, iditol.

Aunque los polímeros según la presente invención alcanzan rendimientos elevados sin necesidad de añadir prolongadores de cadena, tales como isocianatos e isocianuratos, epóxidos y particularmente poliepóxidos, oxazolinas o carbodiimidas, sí es posible modificar sus propiedades según sea necesario.

Se puede obtener, ventajosamente, un aumento del peso molecular de los poliésteres, por ejemplo, mediante la

adición de diversos peróxidos orgánicos durante el proceso de extrusión. El aumento del peso molecular de los poliésteres biodegradables puede detectarse fácilmente observando el aumento de los valores de viscosidad tras el procesamiento de los poliésteres con peróxidos.

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

Ventajosamente, el proceso de polimerización del poliéster según la presente invención se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador adecuado. A modo de ejemplo, los catalizadores adecuados pueden ser compuestos organometálicos de estaño, es decir, derivados de ácido estanoico, compuestos de titanio, tales como titanato de orto-butilo, compuestos de aluminio, tales como Al-triisopropilo, compuestos antinomia y compuestos de zinc.

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

Dichos compuestos se pueden utilizar también mezclados.

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

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

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

Entre los iniciadores de radicales, son preferentes los peróxidos, y entre los peróxidos, son particularmente preferentes los peróxidos orgánicos. Los peróxidos orgánicos se pueden seleccionar, ventajosamente, dentro del grupo que comprende: peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de isononanoílo, di(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa,alfa'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) y mezclas de los mismos.

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

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

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

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

Los ejemplos de carbodiimidas que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan dentro del grupo que comprende: poli(ciclooctileno carbodiimida), poli(1,4-dimetileno ciclohexileno carbodiimida), poli(ciclohexileno carbodiimida), poli(etileno carbodiimida), poli(butileno carbodiimida), poli(isobutileno carbodiimida), poli(nonileno carbodiimida), poli(dodecileno carbodiimida), poli(neopentileno carbodiimida), poli(1,4-dimetileno fenileno carbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetra-isopropil-difenileno carbodiimida), (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3-fenileno carbodiimida) (Stabaxol® P-100), poli(1,3,5-triisopropil-fenileno-2,4-carbodiimida), poli(2,6-diisopropil-1,3-fenileno carbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolil carbodiimida), poli(4,4'-difenilmetano carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno carbodiimida), poli(p-fenileno carbodiimida), poli(m-fenileno carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano carbodiimida), poli(naftileno carbodiimida), poli(isoforona carbodiimida), poli(cumeno carbodiimida), p-

fenileno bis(etilcarbodiimida), 1,6-hexametileno bis(etilcarbodiimida), 1,8-octametileno bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametileno bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametileno bis(etilcarbodiimida) y mezclas de los mismos. Preferentemente, dichas carbodiimidas se añaden al, por lo menos uno, poliéster precursor PP en una cantidad menor del 1,5%, más preferentemente del 0,75%, y aún más preferentemente del 0,5% en peso.

Preferentemente, dicho, por lo menos uno, poliéster precursor PP puede tener un contenido de insaturación del 0,1-0,8%, y más preferentemente 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 uno, poliéster precursor PP, mediante la adición de monómeros insaturados adecuados o teminadores de cadena insaturados adecuados.

Son particularmente preferentes los poliésteres precursores PP con insaturaciones terminales.

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

$$T\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH{=}CH_2$$

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

Dichos terminadores de cadena insaturados también se pueden utilizar mezclados.

Con respecto a “T”, se selecciona preferentemente de entre el grupo que comprende los grupos hidroxílico, carboxílico, amina, amida o éster, siendo particularmente preferentes los grupos hidroxílicos o carboxílicos.

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

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

La presencia de las insaturaciones y/o aductos derivados de su reacción con los iniciadores de radicales se puede determinar con diferentes procedimientos bien conocidos por los expertos en la materia, tal como espectroscopía de RMN, o por reacciones de metanólisis de la cadena polimérica asociadas con procedimientos cromatográficos combinados con espectrometría de masas.

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

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

La medición de los grupos ácido terminales se puede llevar a cabo como sigue: Se introducen 1,5-3 g del poliéster según la presente invención en un matraz Erlenmeyer de 100 ml. Se añaden 60 ml de cloroformo para disolver la resina. Tras la disolución completa, se añaden 25 ml de 2-propanol y, justo antes de la determinación, 1 ml de agua desionizada. La solución obtenida se valora con una solución de KOH/etanol previamente estandarizada 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 uso en valoraciones ácido-base no acuosas. El contenido de grupos ácido terminales se calcula a partir del consumo de solución de KOH/etanol según la siguiente ecuación:

$$\text{Contenido de grupos ácido terminales (meq KOH/kg de polímero)} = [(V_{eq}\text{-}V_b)\cdot T]\cdot 1.000/P$$

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

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

T = concentración en moles/l de la solución de KOH/etanol;
P = g de muestra.

El poliéster según la presente invención es biodegradable por compostaje industrial de acuerdo con la norma EN 13432.

El poliéster según la presente invención y sus mezclas tienen unas propiedades y unos valores de viscosidad que los hacen adecuados para ser utilizados, modulando apropiadamente el peso molecular relativo, en numerosas aplicaciones prácticas, tales como películas, artículos de moldeo por inyección, recubrimientos por extrusión, fibras, espumas, artículos termoconformados, cauchos, colas, revestimientos, lacas, resinas termoendurecibles, etc.

En particular, los poliésteres según la presente invención son adecuados para la producción de:

- unas películas monoorientadas y biorientadas, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
- unas películas para su utilización en el sector agrícola, tales como películas para recubrimiento del suelo;
- unas películas plásticas para su utilización en alimentos, para balas en agricultura y para envolver desechos;
- unas bolsas y bolsas de basura para la recogida de residuos orgánicos, por ejemplo, la recogida de restos de comida y residuos de jardinería;
- unos recubrimientos de semillas;
- unas colas, tales como adhesivos termofusibles;
- unos envases alimenticios termoformados, monocapa y multicapa, por ejemplo en envases para leche, yogur, carnes, bebidas, etc.;
- unos recubrimientos obtenidos mediante el procedimiento de revestimiento por extrusión;
- unos laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metalizadas;
- unas bolas expandidas o expansibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
- unos productos expandidos y semiexpandidos, que incluyen unos bloques de espuma formados utilizando partículas preexpandidas;
- 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;
- uno srecipientes para frutas y verduras en general;
- unos materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas o sustancias de carga naturales, vegetales o inorgánicas;
- unas fibras, microfibras, unas microfibras compuestas, en las que el núcleo está constituido por polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, y la envoltura está constituida por el material según la presente invención, unas fibras compuestas mezcladas, unas fibras con diferentes secciones, de circular a multilobulada, unas fibras discontinuas, unas telas tejidas y no tejidas o extrusionadas (del inglés, “spunbonded”) o termoadheridas para su utilización en productos sanitarios e higiénicos, y en los sectores de la agricultura y de la confección.

También pueden utilizarse en aplicaciones en lugar de PVC plastificado.

Los poliésteres de la presente invención también se pueden utilizar para producir elastómeros biodegradables de tipo “spandex”, adhesivos “hot melt” y otras colas, poliésteres para pinturas, recubrimientos para el tratamiento de papel, matrices para tintas.

El poliéster según la presente invención se puede utilizar en mezclas, que también se pueden obtener por procesos de extrusión reactiva con uno o más polímeros, que pueden ser biodegradables o no.

En el contexto de la presente invención, el término “polímeros biodegradables” se refiere a polímeros biodegradables según la norma EN 13432.

En particular, el poliéster según la presente invención se puede mezclar con poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol, de tipo hidroxiácido o de tipo poliéster-éter.

En cuanto a dichos poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol, los mismos pueden ser alifáticos o alifáticos-aromáticos.

Los poliésteres alifáticos biodegradables de diácidos-dioles comprenden unidades derivadas de diácidos alifáticos y

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

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

Preferentemente, los ácidos polifuncionales aromáticos de origen sintético son compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente ácido tereftálico.

Preferentemente, los ácidos polifuncionales aromáticos de origen renovable se seleccionan dentro del grupo que comprende ácido 2,5-furanodicarboxílico y sus ésteres.

Los diácidos alifáticos de los poliésteres alifáticos-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 sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecanoico y ácido brasílico, ácido octadecadicarboxílico, sus ésteres y sus mezclas. Entre estos, resultan preferentes el ácido adípico y los ácidos dicarboxílicos procedentes de fuentes renovables, y entre estos son particularmente preferentes los ácidos dicarboxílicos procedentes de fuentes renovables, tales como ácido succínico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico y ácido brasílico, y sus mezclas.

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

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

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

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

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

Ventajosamente, el poliéster según la presente invención se puede mezclar con, por lo menos, un polímero de origen natural seleccionado de entre: almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas, tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, gomas naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados. Los almidones y celulosas pueden ser modificados y, entre estos, pueden mencionarse, por ejemplo, ésteres de almidón o celulosa con un grado de sustitución comprendido entre 0,2 y 2,5, almidones hidroxipropilados y almidones modificados con cadenas de ácidos grasos.

Entre los polímeros de origen natural mencionados anteriormente, resulta particularmente preferente el almidón.

En el presente documento, el término “almidón” se refiere a todos los 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 con alto contenido de amilosa -preferentemente con un contenido de más del 30% en peso de amilosa- y almidones cerosos. También son particularmente preferentes las mezclas de almidones.

El almidón se puede utilizar en forma desestructurada o gelatinizada, o como carga. Dicho almidón puede representar la fase continua o dispersa, o puede encontrarse en forma cocontinua. Si se trata de almidón dispersado, el almidón representa, preferentemente, una fase homogéneamente dispersa de partículas con un tamaño medio de menos de 1 µm, preferentemente menos de 0,8 µm.

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

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

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

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

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

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

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

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

Son preferentes las mezclas que contienen almidón desestructurado.

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

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

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

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

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

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

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

El almidón desestructurado se puede obtener antes o durante el mezclado con los poliésteres según la presente

invención en presencia de plastificantes, tales como agua, glicerol, digliceroles y poligliceroles, etilenglicol o propilenglicol, etilendiglicol y propilendiglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 1,2-propanodiol, trimetilol etano, trimetilol propano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, eritritol, xilitol, manitol, sacarosa, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, neopentilglicol y prepolímeros de alcohol polivinílico y polímeros, acetatos, etoxilatos y propoxilatos de polioles, particularmente etoxilato de sorbitol, acetato de sorbitol y acetato de pentaeritritol.

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

El agua, como los plastificantes de punto de ebullición elevado, modifica la viscosidad de la fase de almidón y afecta a las propiedades reológicas del sistema almidón/polímero, ayudando a determinar el tamaño de las partículas dispersadas. También pueden añadirse compatibilizadores a la mezcla. Pueden pertenecer a las siguientes clases:

- Aditivos, tales como ésteres con un índice de equilibrio hidrófilo/lipófilo (HLB) mayor de 8 y que se obtienen a partir de polioles y de ácidos mono o policarboxílicos con constantes de disociación pK menores de 4,5 (si se trata de ácidos policarboxílicos, el valor se refiere a la pK del primer grupo carboxílico).

- Ésteres con valores de HLB comprendidos 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 un valor de pK mayor de 4,5 (si se trata de ácidos policarboxílicos, dicho valor se refiere al pK del primer grupo carboxílico).

- Ésteres con un valor de HLB menor de 5,5, obtenidos a partir de polioles y ácidos grasos con 12-22 átomos de carbono.

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

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

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

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

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

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

Ventajosamente, dichas mezclas de almidón contienen, por lo menos, un plastificante para que el almidón proporcione propiedades reológicas adecuadas. Dicho plastificante puede ser simplemente agua (incluso el agua contenida en el almidón nativo, sin necesidad de ninguna adición), o plastificantes de alto punto de ebullición o poliméricos del tipo mencionado anteriormente. También son preferentes las mezclas de diferentes plastificantes.

Por regla general, la cantidad de plastificante se selecciona teniendo en cuenta las necesidades reológicas y del sistema de mezclado. En cualquier caso, los plastificantes se añaden, ventajosamente, en una cantidad menor del 30%, preferentemente menor del 20%, aún más preferentemente menor del 10% en peso con respecto al almidón en seco.

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

En el sentido de la presente invención, la expresión “plastificantes de alto punto de ebullición” se refiere a plastificantes con un punto de ebullición mayor de 250ºC. Entre estos, son preferentes los descritos en el documento WO 92/14782, el glicerol, el diglicerol, el triglicerol y el tetraglicerol, así como mezclas de los mismos.

También son particularmente preferentes las mezclas de plastificantes de alto punto de ebullición que contienen, por lo menos, el 75% en peso, preferentemente el 90% en peso, de diglicerol, triglicerol y tetraglicerol. Dichas mezclas contienen más del 50% en peso, preferentemente más del 80% en peso, de diglicerol con respecto al peso total de diglicerol, triglicerol y tetraglicerol. La utilización de este tipo de plastificantes de alto punto de ebullición resulta particularmente preferente, ya que los mismos evitan problemas con los humos en el entorno de procesamiento y no es necesario realizar paradas frecuentes para el lavado de las máquinas durante el procesamiento de la composición.

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

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

Preferentemente, las mezclas con polímeros de origen natural se caracterizan por un contenido de dichos polímeros de origen natural comprendido entre el 1% y el 99% en peso, más preferentemente entre el 5% y el 95% en peso, y más preferentemente entre el 10% y el 40% en peso con respecto a la suma de los pesos del poliéster según la presente invención y los primeros, respectivamente.

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

Entre las poliolefinas, son preferentes polietileno, polipropileno, sus copolímeros, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, acetato de polietilvinilo y alcohol polietilenvinílico.

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

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

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

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

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

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

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

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

Entre los polímeros rígidos, son particularmente preferentes los polihidroxialcanoatos, tales como el ácido poliláctico y el ácido poliglicólico, y más preferentemente polímeros o copolímeros de ácido poliláctico que contienen, por lo menos, el 75% de ácido L-láctico o ácido D-láctico, o combinaciones de los mismos, ventajosamente con un peso molecular $M_w$ mayor de 70.000. Dichos polímeros rígidos también pueden estar plastificados.

El ataque químico selectivo de la fase dispersa de ácido poliláctico se puede llevar a cabo, ventajosamente, con acetona como reactivo de ataque, con un período de ataque de 5 minutos y a una temperatura de ataque de 25ºC.

Los poliésteres según la presente invención también se pueden utilizar en mezclas con los polímeros de origen sintético y los polímeros de origen natural mencionados anteriormente. Son particularmente preferentes las mezclas de poliésteres con almidón y ácido poliláctico.

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

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

Para mejorar la transparencia y la tenacidad de dichas mezclas, y para disminuir o evitar una estructura lamelar de polímeros de polilactida, es posible introducir otros polímeros como compatibilizadores o agentes de endurecimiento, tales como: succinato de polibutileno y copolímeros con ácido adípico y/o ácido láctico y/o ácido hidroxilcaproico, policaprolactona, polímeros alifáticos de dioles $C_2$ a $C_{13}$ y diácidos de $C_4$ a $C_{13}$, polihidroxialcanoatos, alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis comprendido entre el 75% y el 99% y sus copolímeros, acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis comprendido entre el 0% y el 70%, preferentemente entre el 0% y el 60%. Son particularmente preferentes como dioles el etilenglicol, el propanodiol y el butanodiol, y como ácidos: los ácidos azelaico, sebácico, undecanodioico, dodecanodioico, brasílico y sus combinaciones.

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

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

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

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

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

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

plastificantes, tales como polioles.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Preferentemente, dichas carbodiimidas se añaden a los poliésteres según la presente invención en una cantidad menor del 1,5%, más preferentemente del 0,75%, y aún más preferentemente del 0,5% en peso.

A continuación, la presente invención se ilustra mediante la descripción de diversas formas de realización, que deben entenderse como ejemplos no limitativos del concepto inventivo protegido por la presente patente.

**Ejemplos**

**Ejemplo 1**

Síntesis de poli(furanodicarboxilato de butileno-co-tereftalato de butileno-co-sebacato de butileno) con el 60% en moles de unidades de furanodicarboxilato de butileno, el 10% en moles de unidades de tereftalato de butileno y el 30% en moles de unidades de sebacato de butileno.

Se introdujeron las siguientes sustancias en un reactor de vidrio de 1 l con dos cuellos equipado con un agitador mecánico hermético y un refrigerador de agua conectado a un tubo de ensayo graduado para recoger el destilado:

| | |
|---|---|
| éster dimetílico del ácido 2,5-furanodicarboxílico (DMFD) | : 49,11 g (0,267 moles) |
| éster dimetílico de ácido tereftálico (DMT) | : 8,63 g (0,044 moles) |
| ácido sebácico | : 26,96 g (0,133 moles) |
| 1,4-butanodiol | : 55,94 g (0,622 moles) |

Esterificación

El reactor de vidrio se sumergió en un baño de aceite controlado por termostato a una temperatura de 200ºC y se agitó continuamente a 400 rpm.

Durante la reacción se destilan agua y metanol. La destilación se dejó proceder durante una hora, tras lo cual se añadieron 100 ppm de titanato de tetraortobutilo (Tyzor®, comercializado por DuPont) como catalizador de esterificación y la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente hasta 235ºC a lo largo de tres horas. La conversión alcanzada, calculada como la relación entre la cantidad de destilados recogidos durante la reacción y la cantidad teóricamente obtenible, fue de aproximadamente el 87%.

Fase de policondensación

A continuación, el refrigerador de agua se sustituyó con un refrigerador de aire equipado con un tubo de ensayo graduado y codificado para la recogida de los destilados y se añadieron otras 1.000 ppm de Tyzor® como catalizador de policondensación. La presión se redujo a 1 mbar a lo largo de un período de aproximadamente 10 minutos.

La reacción se supervisó durante 4 horas, aumentándose la temperatura del aceite hasta 240ºC.

Se obtuvo un producto con una viscosidad inherente, medida en cloroformo a 25ºC (2 g/l) según la norma ASTM D 2857-89, equivalente a 0,76 dl/g.

El producto obtenido se sometió a la determinación de su temperatura de fusión ($T_m$).

Con respecto a la temperatura de fusión ($T_m$), se determinó en una muestra de 3-6 mg por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer Diamond, que se hizo funcionar con el siguiente perfil térmico:

- 30 segundos de equilibrado térmico a -20ºC;
- Barrido de -20ºC a 200ºC a razón de 20ºC/min;

La $T_m$ se midió como el máximo del pico endotérmico durante el barrido, obteniéndose los siguientes resultados:

Temperatura de fusión ($T_m$) = 102ºC,

El polímero se caracterizó en lo referente a las propiedades mecánicas según la norma ASTM D638.

| Propiedades mecánicas | |
|---|---|
| Tensión a la rotura (MPa) | 43 |
| Alargamiento a la rotura (%) | 750 |
| Módulo de elasticidad (MPa) | 105 |

**Ejemplo 2**

Síntesis de poli(furanodicarboxilato de butileno-co-tereftalato de butileno-co-sebacato de butileno) con el 25% en moles de unidades de furanodicarboxilato de butileno, el 45% en moles de unidades de tereftalato de butileno y el 30% en moles de unidades de sebacato de butileno.

Se introdujeron las siguientes sustancias en un reactor de vidrio de 1 l con dos cuellos equipado con un agitador mecánico hermético y un refrigerador de agua conectado a un tubo de ensayo graduado para recoger el destilado:

| | |
|---|---|
| éster dimetílico del ácido 2,5-furanodicarboxílico (DMFD) | : 20,15, g (0,110 moles) |
| éster dimetílico de ácido tereftálico (DMT) | : 38,24 g (0,197 moles) |
| ácido sebácico | : 26,54 g (0,131 moles) |
| 1,4-butanodiol | : 55,19 g (0,613 moles) |

Fase de esterificación

El reactor de vidrio se sumergió en un baño de aceite controlado por termostato a una temperatura de 200ºC y se agitó continuamente a 400 rpm.

Durante la reacción se destilan agua y metanol. La destilación se dejó proceder durante una hora, tras lo cual se añadieron 100 ppm de titanato de tetraortobutilo (Tyzor®, comercializado por DuPont) como catalizador de esterificación y la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente hasta 235ºC a lo largo de tres horas. La conversión alcanzada, calculada como la relación entre la cantidad de destilados recogidos durante la reacción y la cantidad teóricamente obtenible, fue de aproximadamente el 86%.

Fase de policondensación

A continuación, el refrigerador de agua se sustituyó con un refrigerador de aire equipado con un tubo de ensayo graduado y codificado para la recogida de los destilados y se añadieron otras 1.000 ppm de Tyzor® como catalizador de policondensación. La presión se redujo a 1 mbar a lo largo de un período de aproximadamente 10 minutos.

La reacción se supervisó durante 2 horas, aumentándose la temperatura del aceite hasta 240ºC.

Se obtuvo un producto con una viscosidad inherente, medida en cloroformo a 25ºC (2 g/l) según la norma ASTM D 2857-89, equivalente a 0,87 dl/g.

El producto se analizó con un equipo de calorimetría diferencial de barrido Perkin Elmer Diamond por el procedimiento del ejemplo 1, obteniéndose los siguientes resultados:

Temperatura de fusión ($T_m$) = 97ºC,

El polímero se caracterizó en lo referente a las propiedades mecánicas según la norma ASTM D638.

| Propiedades mecánicas | |
|---|---|
| Tensión a la rotura (MPa) | 38 |
| Alargamiento a la rotura (%) | 670 |
| Módulo de elasticidad (MPa) | 60 |

**Ejemplo 3**

Síntesis de poli(furanodicarboxilato de butileno-co-tereftalato de butileno-co-sebacato de butileno) con el 10% en moles de unidades de furanodicarboxilato de butileno, el 50% en moles de unidades de tereftalato de butileno y el 40% en moles de unidades de sebacato de butileno.

Se introdujeron las siguientes sustancias en un reactor de vidrio de 1 l con dos cuellos equipado con un agitador mecánico hermético y un refrigerador de agua conectado a un tubo de ensayo graduado para recoger el destilado:

| | |
|---|---|
| éster dimetílico del ácido 2,5-furanodicarboxílico (DMFD) | : 7,88 g (0,043 moles) |
| éster dimetílico de ácido tereftálico (DMT) | : 41,56 g (0,214 moles) |
| ácido sebácico | : 34,62 g (0,171 moles) |
| 1,4-butanodiol | : 53,93 g (0,599 moles) |

Fase de esterificación

El reactor de vidrio se sumergió en un baño de aceite controlado por termostato a una temperatura de 200ºC y se

agitó continuamente a 400 rpm.

Durante la reacción se destilan agua y metanol. La destilación se dejó proceder durante una hora, tras lo cual se añadieron 100 ppm de titanato de tetraortobutilo (Tyzor®, comercializado por DuPont) como catalizador de esterificación y la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente hasta 235ºC a lo largo de tres horas. La conversión alcanzada, calculada como la relación entre la cantidad de destilados recogidos durante la reacción y la cantidad teóricamente obtenible, fue de aproximadamente el 88%.

Fase de policondensación

A continuación, el refrigerador de agua se sustituyó con un refrigerador de aire equipado con un tubo de ensayo graduado y codificado para la recogida de los destilados y se añadieron otras 1.000 ppm de Tyzor® como catalizador de policondensación. La presión se redujo a 1 mbar a lo largo de un período de aproximadamente 10 minutos.

La reacción se prolongó durante 2 horas, aumentándose la temperatura del aceite hasta 240ºC.

Se obtuvo un producto con una viscosidad inherente, medida en cloroformo a 25ºC (2 g/l) según la norma ASTM D 2857-89, equivalente a 0,81 dl/g.

El producto se analizó con un equipo de calorimetría diferencial de barrido Perkin Elmer Diamond por el procedimiento del ejemplo 1, obteniéndose los siguientes resultados:

Temperatura de fusión ($T_m$) = 107ºC,

El polímero se caracterizó en lo referente a las propiedades mecánicas según la norma ASTM D638.

| Propiedades mecánicas | |
|---|---|
| Tensión a la rotura (MPa) | 25 |
| Alargamiento a la rotura (%) | 900 |
| Módulo de elasticidad (MPa) | 65 |

Los productos según los ejemplos 1-3 mostraron unas propiedades mecánicas y térmicas que los hacen particularmente adecuados para la producción de películas de alta resistencia y productos recubiertos por extrusión.

**Ejemplo 4**

Síntesis de poli(furanodicarboxilato de butileno-co-tereftalato de butileno-co-sebacato de butileno) con el 30% en moles de unidades de furanodicarboxilato de butileno, el 30% en moles de unidades de tereftalato de butileno y el 40% en moles de unidades de sebacato de butileno.

Se introdujeron las siguientes sustancias en un reactor de vidrio de 1 l con dos cuellos equipado con un agitador mecánico hermético y un refrigerador de agua conectado a un tubo de ensayo graduado para recoger el destilado:

| | |
|---|---|
| éster dimetílico del ácido 2,5-furanodicarboxílico (DMFD) | : 23,85 g (0,130 moles) |
| éster dimetílico de ácido tereftálico (DMT) | : 25,15 g (0,130 moles) |
| ácido sebácico | : 34,92 g (0,173 moles) |
| 1,4-butanodiol | : 54,56 g (0,606 moles) |

Fase de esterificación

El reactor de vidrio se sumergió en un baño de aceite controlado por termostato a una temperatura de 200ºC y se agitó continuamente a 400 rpm.

Durante la reacción se destilan agua y metanol. La destilación se dejó proceder durante una hora, tras lo cual se añadieron 100 ppm de titanato de tetraortobutilo (Tyzor®, comercializado por DuPont) como catalizador de esterificación y la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente hasta 235ºC a lo largo de tres horas. La conversión alcanzada, calculada como la relación entre la cantidad de destilados recogidos durante la reacción y la cantidad teóricamente obtenible, fue de aproximadamente el 89%.

Fase de policondensación

A continuación, el refrigerador de agua se sustituyó con un refrigerador de aire equipado con un tubo de ensayo graduado y codificado para la recogida de los destilados y se añadieron otras 1.000 ppm de Tyzor® como catalizador de policondensación. La presión se redujo a 1 mbar a lo largo de un período de aproximadamente 10 minutos.

La reacción se prolongó durante 2 horas, aumentándose la temperatura del aceite hasta 240ºC.

Se obtuvo un producto con una viscosidad inherente, medida en cloroformo a 25ºC (2 g/l) según la norma ASTM D 2857-89, equivalente a 0,65 dl/g.

El producto se analizó con un equipo de calorimetría diferencial de barrido Perkin Elmer Diamond por el procedimiento del ejemplo 1, obteniéndose los siguientes resultados:

Temperatura de fusión ($T_m$) = No se observó ningún pico de fusión detectable en el análisis por DSC

El polímero se caracterizó en lo referente a las propiedades mecánicas según la norma ASTM D638.

| Propiedades mecánicas | |
|---|---|
| Tensión a la rotura (MPa) | 11,5 |
| Alargamiento a la rotura (%) | 1.100 |
| Módulo de elasticidad (MPa) | 13 |

El producto sgún el ejemplo 4 mostró unas propiedades mecánicas y reológicas que lo hacen particularmente adecuado para la producción de tiras elásticas y fibras elásticas.

Los poliésteres según los ejemplos 1-4 se sometieron a un ensayo de biodegradabilidad según la norma EN 13432. Todos los poliésteres mostraron una biodegradabilidad relativa con respecto a la celulosa mayor del 90% después de 150 días, de modo que eran biodegradables por compostaje industrial.

**REIVINDICACIONES**

1. Poliéster alifático-aromático biodegradable, que comprende unas unidades derivadas de por lo menos, un diol, por lo menos un ácido dicarboxílico alifático y, por lo menos dos ácidos polifuncionales aromáticos, caracterizado por que las unidades derivadas de dichos ácidos polifuncionales aromáticos comprenden:

   i. del 1% al 99% en moles de unidades de por lo menos un diácido ftálico aromático;

   ii. del 99% al 1% en moles de unidades de por lo menos un diácido heterocíclico aromático de origen renovable.

2. Poliéster biodegradable según la reivindicación 1, caracterizado por que los ácidos dicarboxílicos alifáticos son de tipo $C_2$-$C_{22}$.

3. Poliéster biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que dicho por lo menos un diácido ftálico aromático es el ácido tereftálico, sus ésteres y/o mezclas de los mismos.

4. Poliéster biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicho por lo menos un diácido heterocíclico aromático de origen renovable es el ácido 2,5-furanodicarboxílico, sus ésteres y/o mezclas de los mismos.

5. Poliéster biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el contenido de unidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos está comprendido entre el 95% y el 10% en moles con respecto al contenido molar total de las unidades de ácidos dicarboxílicos.

6. Mezcla que comprende el poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho poliéster se mezcla con uno o más polímeros.

7. Mezcla según la reivindicación 6, en la que dicho uno o más polímeros se seleccionan de entre poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol, hidroxiácido o poliéster-éter.

8. Mezcla según la reivindicación 7, en la que dichos poliésteres de tipo diácido-diol son alifáticos o alifáticos-aromáticos.

9. Mezcla según la reivindicación 7, en la que dichos poliésteres de tipo hidroxiácido se seleccionan de entre ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y ácido poli-D-L-láctico estereocomplejo, poli-ε-caprolactona, polihidroxibutirato, valerato de polihidroxibutirato, propanoato de polihidroxibutirato, hexanoato de polihidroxibutirato, decanoato de polihidroxibutirato, dodecanoato de polihidroxibutirato, hexadecanoato de polihidroxibutirato, octadecanoato de polihidroxibutirato y poli-3-hidroxibutirato-4-hidroxibutirato.

10. Mezcla que comprende el poliéster según la reivindicación 6, en la que dicho uno o más polímeros son polímeros de origen natural.

11. Mezcla según la reivindicación 10, en la que dichos polímeros de origen natural se seleccionan de entre almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas, tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, gomas naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados.

12. Mezcla según la reivindicación 11, en la que dicho almidón se encuentra en forma desestructurada o gelatinizada, o en forma de carga.

13. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, en la que dicho almidón representa una fase homogéneamente dispersa de partículas con un tamaño medio inferior a 1 µm, siendo dicho tamaño medido en la sección transversal de acuerdo con el procedimiento definido en la página 11 de la descripción.

14. Mezcla que comprende el poliéster según la reivindicación 6, en la que dicho uno o más polímeros se seleccionan de entre poliolefinas, poliésteres no biodegradables, uretanos de poliéster y poliéter, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y mezclas de los mismos.

15. Mezcla que comprende la composición según la reivindicación 6, obtenida por un proceso de extrusión reactiva con compuestos que presentan grupos capaces de reaccionar con los grupos OH y/o COOH, o con enlaces insaturados.

16. Películas, artículos de moldeo por inyección, recubrimientos por extrusión, fibras, espumas, artículos termoconformados, cauchos, colas, revestimientos, lacas, resinas termoendurecibles, que comprenden el poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o las mezclas según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15.

17. Utilización del poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o de las mezclas según cualquiera de las

reivindicaciones 7 a 15 para la producción de:

- unas películas monoorientadas y biorientadas, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
- unas películas para su utilización en el sector agrícola;
- unas películas plásticas para su utilización en alimentos, para balas en agricultura y para envolver desechos;
- unas bolsas y bolsas de basura para la recogida de residuos orgánicos;
- unos recubrimientos de semillas;
- unas colas, tales como adhesivos termofusibles;
- unos envases termoconformados para alimentos, tanto monocapa como multicapa;
- unos recubrimientos obtenidos utilizando el procedimiento de revestimiento por extrusión;
- unos laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metalizadas;
- unas bolas expandidas o expansibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
- unos productos expandidos y semiexpandidos, incluidos bloques de espuma formados utilizando partículas preexpandidas;
- unas láminas de espuma, unas láminas de espuma termoconformadas y unos recipientes obtenidos a partir de las mismas para su utilización en envases para alimentos;
- unos recipientes para frutas y verduras;
- unos materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas o sustancias de carga naturales vegetales o inorgánicas;
- unas fibras, microfibras, microfibras compuestas, en las que el núcleo está constituido por polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, y la envoltura está constituida por el material de la invención, unas fibras compuestas mezcladas, unas fibras con diferentes secciones, de circular a multilobulada, unas fibras discontinuas, unas telas tejidas y no tejidas o extrusionadas o termoadheridas para su utilización en unos productos sanitarios e higiénicos, y en los sectores de la agricultura y de la confección.