

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 898**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2013 PCT/EP2013/071089**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO2014057001**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13786182 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2906618**

54 Título: **Películas biodegradables resistentes a la fotodegradación**

30 Prioridad:

10.10.2012 IT MI20121703

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

08.06.2017

73 Titular/es:

NOVAMONT S.P.A. (50.0%)

Via G. Fauser 8

28100 Novara, IT y

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

(50.0%)

72 Inventor/es:

BASTIOLI, CATIA;

CAPUZZI, LUIGI;

RUSSO, CLAUDIO y

MARTINELLI, TOMMASO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 615 898 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

Películas biodegradables resistentes a la fotodegradación.

5 La presente invención se refiere a películas biodegradables caracterizadas por una resistencia elevada a los procesos de tipo fotodegradativo, activados principalmente por el componente ultravioleta de la luz solar, y que son particularmente adecuadas para su utilización en el campo de las películas de acolchado ("mulching").

10 El acolchado es una operación que se realiza en la agricultura y que comprende recubrir el suelo con una capa protectora, por ejemplo, para evitar el crecimiento de malas hierbas, retener la humedad, limitar la erosión y aumentar la temperatura del suelo.

15 En este campo hace tiempo que se ha extendido ampliamente la utilización de películas de plástico (conocidas como películas de acolchado), que presentan muchas ventajas, como por ejemplo una gran reducción del consumo de agua, una cosecha más temprana, una reducción de la eliminación de los fertilizantes por el agua y una menor compactación del suelo, que por lo tanto está mejor aireado.

20 Más recientemente, se está extendiendo cada vez más la utilización de películas de acolchado biodegradables que, mediante su degradación por la acción de los microorganismos presentes en el suelo, presentan la ventaja adicional de que no tienen que retirarse al final del ciclo de cultivo.

25 En algunas aplicaciones, las películas de recubrimiento del suelo comprenden pigmentos, principalmente de color negro, para mejorar el efecto pantalla protector. En otros tipos de aplicación se utilizan, por ejemplo, películas transparentes cuando se desea particularmente el efecto de fomentar el crecimiento temprano de un cultivo.

El documento WO 2011/147806 A1 da a conocer películas biodegradables que comprenden una composición que contiene un copoliéster alifático-aromático y un copolímero de origen natural, tal como lignina o sus derivados.

30 En todos los casos, para ser utilizadas de manera eficaz, estas películas deben ser capaces de demostrar propiedades de alta resistencia a la luz ultravioleta presente en la radiación solar sin sufrir rápidos fenómenos fotodegradativos, tales como, por ejemplo, fragilización o desintegración.

35 En el mercado y en la bibliografía se conocen estabilizadores anti-UV sintéticos que pueden ralentizar los procesos fotodegradativos mencionados anteriormente. Sin embargo, su utilización en películas de acolchado biodegradables presenta la desventaja de que se acumulan en el suelo tras la biodegradación de las películas.

40 En consecuencia, el problema subyacente a la presente invención es la obtención de una película biodegradable caracterizada por una propiedad de resistencia a la luz ultravioleta suficientemente alta para su utilización en la producción de películas de acolchado.

Partiendo de este problema, se ha descubierto, sorprendentemente, que existe una categoría de polifenoles de origen vegetal que pueden prevenir o retrasar eficazmente los efectos degradativos de la luz ultravioleta sobre las propiedades de las películas realizadas a partir de poliésteres alifáticos y alifáticos-aromáticos.

45 En particular, la presente invención se refiere a una película que comprende una composición que contiene, por lo menos, un poliéster termoplástico seleccionado de entre poliésteres alifáticos y alifáticos-aromáticos y el 0,1-10%, preferentemente del 0,2% al 8%, aún más preferentemente del 0,5% al 4% en peso de, por lo menos, un polifenol seleccionado entre silibina, silidianina, isosilibina y silicristina, y mezclas de los mismos. Estos polifenoles se encuentran de forma natural, por ejemplo, en las semillas de cardo mariano (*Silybum marianum*).

50 En una forma de realización preferida, los polifenoles mencionados anteriormente (silibina, silidianina, isosilibina y silicristina) se utilizan como mezcla en la composición según la presente invención. Dicha mezcla puede obtenerse fácilmente, por ejemplo, por extracción alcohólica de la torta desaceitada de semillas de cardo mariano (*Silybum marianum*), y también se conoce comercialmente con el nombre de silimarina. Las preparaciones a base de silimarina se utilizan, por ejemplo, en el sector de los suplementos nutricionales y el de las hierbas medicinales.

60 La composición según la presente invención puede comprender, además de los polifenoles mencionados anteriormente (silibina, silidianina, isosilibina y silicristina), hasta el 10% en peso de lignina. La lignina es un polímero orgánico que comprende, principalmente, compuestos fenólicos y que, en la naturaleza, está presente principalmente en las paredes celulares de algunas especies de plantas. La lignina se obtiene principalmente por extracción a partir de pasta de celulosa en el proceso de producción de papel. Las propiedades físicas y químicas de la lignina pueden variar según la tecnología de extracción utilizada y el material vegetal del que se extrae.

65 Respecto a la lignina, todas las ligninas, por ejemplo, la lignina de madera blanda y la lignina de madera dura, tal como la lignina de madera de pino, roble, álamo, pino, o la lignina de paja o materiales similares, se pueden utilizar en la presente invención.

En las composiciones según la presente invención, la lignina también puede estar presente en forma de lignina al sulfato (o lignina Kraft), lignina sulfonada (o sulfonato de lignina o lignosulfonato), lignina organosolv, lignina tratada con vapor de agua a presión (explosión de vapor), lignina tratada con ácido, lignina tratada con bases, lignina con grupos funcionales, como por ejemplo lignina alcoxilada, etoxilada, fenoxilada, carboxilada o acilada, y mezclas de las mismas. Son particularmente preferidas las ligninas organosolv.

En cuanto a la lignina alcoxilada, puede tener preferentemente un contenido de alcóxidos de ≤ 2 mmol/g, más preferentemente de $\leq 1,4$ mmol/g, aún más preferentemente de $\leq 1,2$ mmol/g, aún más preferentemente de ≤ 1 mmol/g, aún más preferentemente de $0,8$ mmol/g, aún más preferentemente de $0,7$ mmol/g, aún más preferentemente de $0,6$ mmol/g, aún más preferentemente de $0,5$ mmol/g, aún más preferentemente de $0,4$ mmol/g y aún más preferentemente de $0,3$ mmol/g.

El contenido de alcóxidos de la lignina puede ser $\geq 0,001$ mmol/g, $\geq 0,01$ mmol/g, $\geq 0,05$ mmol/g, $\geq 0,1$ mmol/g.

En cuanto a la lignina etoxilada, puede tener preferentemente un contenido de etóxidos de ≤ 2 mmol/g, más preferentemente de $\leq 1,4$ mmol/g, aún más preferentemente de $\leq 1,2$ mmol/g, aún más preferentemente de ≤ 1 mmol/g, aún más preferentemente de $0,8$ mmol/g, aún más preferentemente de $0,7$ mmol/g, aún más preferentemente de $0,6$ mmol/g, aún más preferentemente de $0,5$ mmol/g, aún más preferentemente de $0,4$ mmol/g y aún más preferentemente de $0,3$ mmol/g.

El contenido de etóxidos de la lignina también puede ser $\geq 0,001$ mmol/g, $\geq 0,01$ mmol/g, $\geq 0,05$ mmol/g, $\geq 0,1$ mmol/g.

En cuanto a la lignina fenoxilada, puede tener preferentemente un contenido de fenóxidos comprendido entre 2 mmol/g y 8 mmol/g, más preferentemente entre $2,5$ mmol/g y 7 mmol/g, aún más preferentemente entre 3 mmol/g y 6 mmol/g.

El contenido de alcóxidos, etóxidos y fenóxidos se puede determinar fácilmente mediante técnicas analíticas, tales como, por ejemplo, ^{13}C -RMN, tal como se describe, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 2012/135806 y WO 2012/135807.

En una forma de realización particularmente preferida, la lignina tiene un peso molecular promedio en número M_n de 200 - 3.000 g/mol, preferentemente de 350 - 2.000 g/mol, más preferentemente de 500 - 1.500 g/mol.

De hecho, se ha descubierto, sorprendentemente, que las ligninas que tienen los pesos moleculares promedio en número mencionados anteriormente son más eficazmente dispersables en la composición según la presente invención, por lo que es posible obtener películas caracterizadas por mayores valores de alargamiento a la rotura en comparación con las películas que comprenden composiciones que contienen lignina con un peso molecular más alto.

En cuanto al peso molecular promedio en peso de la lignina, está comprendido, ventajosamente, entre 500 g/mol y 5.000 g/mol, preferentemente entre 750 g/mol y 4.000 g/mol, más preferentemente entre 900 g/mol y 3.500 g/mol.

En cuanto al índice de polidispersidad de los pesos moleculares M_w/M_n , en cambio, está preferentemente comprendido entre 1 y 5 , más preferentemente entre $1,2$ y 4 , aún más preferentemente entre $1,3$ y $3,5$, y aún más preferentemente entre $1,4$ y 3 .

En cuanto a la composición según la presente invención, los poliésteres termoplásticos alifáticos comprenden un componente dicarboxílico alifático y un componente de diol alifático, mientras que los poliésteres termoplásticos alifáticos-aromáticos presentan un componente dicarboxílico, que comprende ácidos aromáticos multifuncionales y diácidos alifáticos, y un componente de diol alifático.

Preferentemente, el componente dicarboxílico de los poliésteres alifáticos comprende, por lo menos, un diácido alifático saturado seleccionado, ventajosamente, entre ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico o ácido brásílico. Entre estos, son preferidos el ácido adipico, el ácido succínico, el ácido sebáico, el ácido azelaico, el ácido undecanodioico, el ácido dodecanodioico y el ácido brásílico. En una forma de realización particularmente preferida, el componente dicarboxílico de los poliésteres alifáticos comprende diácidos obtenidos a partir de materias primas de origen renovable, contribuyendo de este modo a reducir la utilización de recursos no renovables, tales como materias primas de origen fósil.

En el contexto de la presente invención, los productos deben considerarse de origen renovable cuando se obtienen de fuentes que, por sus características intrínsecas, se regeneran en la naturaleza y no se pueden agotar en la escala de una vida humana y, por extensión, aquellos cuyo uso no pone en peligro los recursos naturales para las generaciones futuras. La utilización de productos de origen renovable también contribuye a reducir el CO_2

atmosférico y la utilización de recursos no renovables. Un ejemplo típico de fuente renovable son los cultivos vegetales.

En una forma de realización preferida, el componente dicarboxílico de los poliésteres de tipo alifático comprende, por lo menos, el 20% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico de un primer diácido alifático saturado seleccionado entre ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico y mezclas de los mismos, y hasta el 80% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico alifático de un segundo diácido alifático saturado seleccionado entre ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico y mezclas de los mismos.

El componente dicarboxílico de los poliésteres alifáticos también pueden contener, ventajosamente, hasta el 10% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico de diácidos que tienen una insaturación en la cadena, como por ejemplo el ácido itacónico y el ácido maleico.

En cuanto a los poliésteres de tipo alifático-aromático, los ácidos aromáticos multifuncionales se seleccionan, ventajosamente, entre compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente, ácido tereftálico, y compuestos dicarboxílicos heterocíclicos aromáticos y sus ésteres, preferentemente ácido 2,5-furanodicarboxílico. En una forma de realización particularmente preferente, estos compuestos dicarboxílicos heterocíclicos aromáticos se obtienen a partir de materias primas de origen renovable, contribuyendo de este modo a reducir la utilización de recursos no renovables, tales como materias primas de origen fósil.

En cuanto a los poliésteres de tipo alifático-aromático, se caracterizan preferentemente por un contenido de ácidos aromáticos multifuncionales comprendido entre el 30% y el 90% en moles, preferentemente entre el 35% y el 85% en moles con respecto a los moles totales de componente dicarboxílico.

Preferentemente, los poliésteres alifáticos-aromáticos se pueden seleccionar ventajosamente entre:

(A) poliésteres que comprenden unidades repetitivas derivadas de ácidos aromáticos de tipo ácido ftálico, diácidos alifáticos y dioles alifáticos (AAPE-A), caracterizados por un contenido de unidades aromáticas comprendido entre el 35% y el 60% en moles, preferentemente entre el 40% y el 55% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico;

(B) poliésteres que comprenden unidades repetitivas derivadas de compuestos dicarboxílicos heterocíclicos aromáticos, diácidos alifáticos y dioles alifáticos (AAPE-B), caracterizados por un contenido de unidades aromáticas comprendido entre el 50% y el 85% en moles, preferentemente entre el 60% y el 75% en moles, con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico.

También son particularmente preferidos los poliésteres alifáticos-aromáticos en los que los ácidos aromáticos multifuncionales comprenden mezclas de compuestos dicarboxílicos aromáticos de tipo ácido ftálico y compuestos dicarboxílicos heterocíclicos aromáticos, en los que los compuestos dicarboxílicos heterocíclicos aromáticos comprenden preferentemente el 1-99%, preferentemente el 5-95% y más preferentemente el 20-90% en moles con respecto a los moles totales de ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales.

Preferentemente, el componente dicarboxílico de los poliésteres de tipo alifático-aromático comprende, por lo menos, un diácido alifático saturado seleccionado, ventajosamente, entre ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico o ácido brasílico. De estos, son preferentes el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido sebácico, el ácido azelaico, el ácido undecanodioico, el ácido dodecanodioico y el ácido brasílico.

En una forma de realización preferida, el componente dicarboxílico alifático de tipo alifático-aromático comprende, por lo menos, el 20% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico de un primer diácido alifático saturado, seleccionado entre ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico y mezclas de los mismos, y hasta el 80% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico alifático de un segundo diácido alifático saturado, seleccionado entre ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico y mezclas de los mismos.

En una forma de realización particularmente preferida, el componente dicarboxílico de los poliésteres alifáticos-aromáticos comprende diácidos obtenidos a partir de materias primas de origen renovable, contribuyendo de este modo a reducir la utilización de recursos no renovables, tales como materias primas de origen fósil.

El componente dicarboxílico de los segundos poliésteres alifáticos-aromáticos también puede contener, ventajosamente, hasta el 10% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico de diácidos que tienen una insaturación en la cadena, como por ejemplo el ácido itacónico y el ácido maleico.

En cuanto al componente diol de los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos, comprende por lo menos un compuesto dihidroxilo seleccionado entre alcanodiolos de fórmula $C_nH_{2n}(OH)_2$, en el que "n" está comprendido entre 2 y 14, cicloalcanodiolos C_5-C_{10} , dioles que comprenden anillos heterocíclicos y sus mezclas. Ventajosamente, este compuesto hidroxilo se selecciona entre 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,14-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1, 3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroititol, ciclohexanodiol y sus mezclas. Entre estos, son particularmente preferidos el 1,4-butanodiol, el 1,3-propanodiol y el 1,2-etanodiol, y sus mezclas. En una forma de realización preferida, el componente diol comprende, por lo menos, el 85% en moles con respecto a los moles totales del componente diol del 1,4-butanodiol.

Son ejemplos típicos de poliésteres alifáticos-aromáticos adecuados para su utilización en la composición según la presente invención los copoliésteres de tipo poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno), poli(sebacato de butileno-co-tereftalato de butileno), poli(azelato de butileno-co-tereftalato de butileno), poli(brasilato de butileno-co-tereftalato de butileno), poli(succinato de butileno-co-tereftalato de butileno), poli(adipato de butileno-co-sebacato de butileno-co-tereftalato de butileno), poli(azelato de butileno-co-tereftalato de butileno-co-sebacato de butileno), poli(adipato de butileno-co-azelato de butileno-co-tereftalato de butileno), poli(succinato de butileno-co-sebacato de butileno-co-tereftalato de butileno), poli(adipato de butileno-co-succinato de butileno-co-tereftalato de butileno), poli(azelato de butileno-co-tereftalato de butileno-co-succinato de butileno).

Los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos también pueden comprender unidades repetitivas derivadas de, 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 totales del componente dicarboxílico. Son ejemplos de hidroxiaácidos adecuados los ácidos glicólico, hidroxibutírico, hidroxicaproico, hidroxivalérico, 7-hidroxiheptanoico, 8-hidroxicaproico, 9-hidroxinonanoico y láctico, o las lactidas. Los hidroxiaácidos pueden insertarse en la cadena como tales, o también se pueden hacer reaccionar previamente con diácidos o dioles.

También se pueden añadir, en una cantidad no superior al 10% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico, moléculas largas con dos grupos funcionales, incluidas las moléculas con un grupo funcional que no se encuentra en posición terminal. Entre los ejemplos se incluyen ácidos diméricos, ácido ricinoleico y ácidos con grupos funcionales epoxi, y también polioxietilenos con un peso molecular comprendido entre 200 y 10.000.

También pueden estar presentes diaminas, aminoácidos y aminoalcoholes en un porcentaje de hasta el 30% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico.

Ventajosamente, también pueden añadirse en el procedimiento de preparación de los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos una o más moléculas con múltiples grupos funcionales en cantidades comprendidas entre el 0,1% y el 3% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico (y cualquier hidroxiaácido presente) con el fin de obtener productos ramificados. Entre los ejemplos de dichas moléculas se incluyen el glicerol, el pentaeritritol, el trimetilolpropano, el ácido cítrico, el dipentaeritritol, el monoanhidrosorbitol, el monohidromanitol, los triglicéridos de ácidos, los poligliceroles, etc.

Generalmente, el peso molecular M_n de los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos es mayor de 30.000. En cuanto al índice de polidispersidad de los pesos moleculares M_w/M_n , en cambio, está preferentemente comprendido, habitualmente, entre 1,5 y 10, más preferentemente entre 1,6 y 5, y más preferentemente entre 1,8 y 2,5.

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 40°C, 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 índice de fluidez (MFR) de los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos está comprendido preferentemente entre 500 g/10 min y 1 g/10 min, más preferentemente entre 100 g/10 min y 5 g/10 min, aún más preferentemente entre 70 g/10 min y 10 g/10 min (mediciones realizadas a 190°C/2,15 kg, de acuerdo con la norma ASTM D1238-89 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer").

Preferentemente, los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos tienen una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelohde para disoluciones de concentración 0,2 g/dl en $CHCl_3$ a 25°C) mayor de 0,4 dl/g, preferentemente comprendida entre 0,4 y 2, más preferentemente comprendida entre 0,7 y 1,5 dl/g.

Los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos se pueden preparar según cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Ventajosamente, se obtienen por una reacción de policondensación. Ventajosamente, el proceso de polimerización de los poliésteres se puede llevar a cabo en

presencia de un catalizador adecuado. Entre dichos catalizadores adecuados se pueden mencionar, por ejemplo, compuestos organometálicos de estaño, por ejemplo derivados del ácido estannico, compuestos de titanio, por ejemplo titanato de ortobutilo, compuestos de aluminio, por ejemplo Al-triisopropilo, y compuestos de antimonio y cinc.

Los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos también pueden obtenerse por un proceso de extrusión reactiva a partir de un poliéster precursor (PP) que comprende unidades repetitivas formadas, principalmente, por un componente dicarboxílico y un componente diol sustancialmente lineal con un MFI de 5-30 dl/g a 190°C y 2,16 kg, con un peso molecular promedio en peso M_w medido por GPC comprendido entre 60.000 y 120.000, y un contenido de sitios activos, tales como insaturaciones, en una cantidad de 0,1-1% en moles y/o grupos ácido terminales en una cantidad de 10-200 meq de KOH, llevándose a cabo dicho proceso de extrusión reactiva mediante la adición de un compuesto seleccionado entre peróxidos, epóxidos o carbodiimidas, tal como los descritos a continuación. Si dicho proceso de extrusión reactiva se lleva a cabo utilizando peróxidos, estos se utilizan en una cantidad del 0,001-0,2%, y preferentemente del 0,01-0,1% en peso con respecto a la suma de los polímeros suministrados al proceso de extrusión reactiva.

En cuanto a la adición de epóxidos, estos se utilizan, preferentemente, en una cantidad del 0,1-2%, más preferentemente del 0,2-1% en peso, con respecto a la suma de los polímeros suministrados al proceso de extrusión reactiva.

Si se utilizan carbodiimidas, se utilizan, preferentemente, en una cantidad del 0,05-2%, más preferentemente del 0,1-1% en peso, con respecto a la suma de los polímeros suministrados al proceso de extrusión reactiva.

También se pueden utilizar mezclas de dichos peróxidos, epóxidos y carbodiimidas.

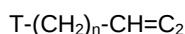
Preferentemente, el poliéster precursor PP tiene un MFI de 5-30, y más preferentemente de 7-20 g/10 min, a 190°C y 2,16 kg, una viscosidad de cizallamiento de 400-900 Pa·s y un peso molecular medio en peso M_w comprendido preferentemente entre 100.000 y 130.000.

Preferentemente, dicho poliéster precursor PP tiene un contenido de insaturaciones de 0,1-0,8% y más preferentemente de 0,2-0,7% en moles con respecto a los moles de unidades repetitivas del poliéster precursor PP.

Las insaturaciones pueden generarse *in situ* durante la etapa de polimerización o en el procesamiento del poliéster precursor PP, o mediante la inserción de monómeros insaturados adecuados o terminaciones de cadena insaturadas.

Son particularmente preferidos los poliésteres precursores PP con insaturaciones terminales.

Entre las terminaciones de cadena insaturadas, son preferidas las que presentan la siguiente estructura:



donde "T" es un grupo que puede reaccionar con grupos carboxilo y/o hidroxilo, por ejemplo, un grupo hidroxilo, carboxilo, amina, amida o éster, y "n" es un número entero comprendido entre 0 y 13.

Dichas terminaciones de cadena insaturadas también se pueden utilizar en forma de mezcla.

En cuanto a "T", es preferentemente un grupo hidroxilo o carboxilo.

Preferentemente, el número entero "n" está comprendido entre 1 y 13, más preferentemente entre 3 y 13, y aún más preferentemente es 8 o 9.

Son compuestos particularmente preferidos con terminaciones de cadena insaturadas el ácido omega-undecenoico, el alcohol omega-undecenílico y sus mezclas.

La presencia de insaturaciones y/o aductos derivados de las reacciones entre los mismos tras la extrusión reactiva se puede determinar por diferentes métodos bien conocidos por los expertos en la materia, tal como espectroscopía de RMN, o por reacciones de metanólisis de la cadena polimérica asociadas con métodos cromatográficos combinados con espectrometría de masas.

Los expertos en la materia podrán identificar fácilmente las estructuras relacionadas con las insaturaciones como tales o los aductos derivados de su reacción tras la extrusión reactiva.

En cuanto a la medición del contenido de insaturaciones por RMN, se puede llevar a cabo por 1H -RMN a 300 MHz utilizando una secuencia de impulsos de adquisición caracterizada por una fase de pulso de 30°, una amplitud espectral = 4 kHz, un retraso de 5 segundos y la realización de 6.000 barridos.

Preferentemente, los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos se pueden obtener por un proceso de extrusión reactiva a partir de un poliéster precursor PP con un contenido de grupos ácido terminales de 35-150 meq de KOH/kg de poliéster.

El contenido de grupos ácido terminales se puede medir como se expone a continuación: se introducen 1,5-3 g de poliéster en un vaso de precipitados de 100 ml junto con 60 ml de cloroformo. Cuando el poliéster se ha disuelto completamente, se añaden 25 ml de 2-propanol e, inmediatamente antes del análisis, 1 ml de agua desionizada. La solución obtenida se valora frente a una solución previamente estandarizada de KOH en etanol. Se utiliza un indicador apropiado, tal como un electrodo de vidrio para valoraciones ácido-base en disolventes no acuosos, a fin de determinar el punto final de la valoración. El contenido de grupos ácido terminales se calcula a partir del consumo de solución de KOH en etanol según la siguiente ecuación:

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

donde: V_{eq} = ml de solución de KOH en etanol en el punto final de la valoración de la muestra;
 V_b = ml de solución de KOH en etanol necesarios para alcanzar un pH = 9,5 en la valoración del blanco;
 T = concentración de la solución de KOH en etanol expresada en moles/litro;
 P = peso de la muestra en gramos.

El proceso de producción del poliéster precursor PP puede tener lugar de acuerdo con el procedimiento de preparación de poliésteres descrito anteriormente.

Preferentemente, los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos son biodegradables. En el contexto de la presente invención, el término "polímeros biodegradables" se refiere a polímeros biodegradables según la norma EN 13432.

Además de los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos, la composición según la presente invención comprende, preferentemente, uno o más polímeros de origen sintético o natural, que pueden o no ser biodegradables.

En particular, los poliésteres termoplásticos alifáticos y alifáticos-aromáticos pueden utilizarse en una mezcla con poliésteres de hidroxiácidos o poliésteres de tipo poliéster-éter.

Entre los poliésteres de hidroxiácidos, resultan preferidos los siguientes: ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y ácido poli-D,L-láctico estereocomplejo, poli-ε-caprolactona, poli-hidroxibutirato, valerato de poli-hidroxibutirato, propanoato de poli-hidroxibutirato, hexanoato de poli-hidroxibutirato, decanoato de poli-hidroxibutirato, dodecanoato de poli-hidroxibutirato, hexadecanoato de poli-hidroxibutirato, octadecanoato de poli-hidroxibutirato y poli-3-hidroxibutirato-4-hidroxibutirato.

Preferentemente, la composición según la presente invención comprende hasta el 30% en peso de los hidroxiácidos descritos anteriormente, más preferentemente hasta el 20% en peso con respecto al peso total de la composición de poliéster.

En cuanto a los polímeros de origen natural, son por ejemplo almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas, tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, gomas naturales 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 y celofán. Las composiciones que comprenden almidón son particularmente preferidas. El almidón también puede utilizarse en forma desestructurada o gelatinizada, o como sustancia de carga. El almidón puede constituir la fase continua o la fase dispersa, y puede encontrarse en forma cocontinua. En el caso del almidón dispersado, se encuentra preferentemente en forma de partículas con una sección transversal circular o elíptica, o una sección transversal que puede asociarse de algún modo a una elipse con un diámetro aritmético medio, medido a lo largo del eje mayor de la partícula, menor de 1 micra y, más preferentemente, menor de 0,5 μm de diámetro medio.

Preferentemente, la composición según la presente invención comprende entre el 5 y el 50% de los polímeros de origen natural descritos anteriormente, más preferentemente entre el 5% y el 40% en peso con respecto al peso total de la composición.

Ventajosamente, la composición según la presente invención también puede comprender hasta el 5% en peso con respecto al peso total de la composición de uno o más polímeros sintéticos, seleccionados entre poliolefinas, poliésteres aromáticos, uretanos de poliéster y de poliéter, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y mezclas de los mismos.

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

5 Entre los poliésteres aromáticos, son preferidos los poliésteres PET, PBT, PTT, en particular, con un contenido de renovables > 30%, y los furanodicarboxilatos de polialquilenos. Entre estos últimos, son particularmente preferidos el furanodicarboxilato de polietileno, el furanodicarboxilato de polipropileno, el furanodicarboxilato de polibutileno y sus mezclas.

10 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, sus mezclas y copolímeros.

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

20 La composición según la presente invención también puede comprender aditivos, tales como plastificantes, cargas orgánicas y/o inorgánicas, lubricantes, agentes de nucleación, tensioactivos, agentes antiestáticos, pigmentos, agentes pirorretardantes, agentes reticulantes y agentes compatibilizantes. Estos aditivos se añaden, preferentemente, en una cantidad de hasta el 10% en peso, y más preferentemente de entre el 2% y el 6% en peso con respecto al peso total de la composición. En cuanto a las sustancias de carga, pueden ser inorgánicas y/u orgánicas. Entre los ejemplos de sustancias de carga inorgánicas particularmente preferidas se incluyen: talco, arcilla, sílice, mica, caolín, carbonato de calcio y wollastonita. Preferentemente, las sustancias de carga están presentes en hasta el 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las sustancias de carga orgánicas preferidas son las derivadas de materias primas de origen renovable, tales como la fibra de celulosa.

30 Preferentemente, los lubricantes se seleccionan entre ésteres y sales metálicas de ácidos grasos, tales como estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de aluminio y estearato de acetilo. Preferentemente, la composición según la presente invención comprende hasta el 1% en peso de lubricantes, más preferentemente hasta el 0,5% en peso con respecto al peso total de la composición. Entre los ejemplos de agentes de nucleación se incluyen la sal sódica de la sacarina, el silicato de calcio, el benzoato de sodio, el titanato de calcio, el nitrato de boro, el polipropileno isotáctico, PLA de bajo peso molecular y PBT.

40 Si es necesario, también se pueden añadir pigmentos, por ejemplo, dióxido de titanio, arcillas, ftalocianina de cobre, dióxido de titanio, silicatos, óxidos e hidróxidos de hierro, negro de humo y óxido de magnesio. Preferentemente, puede añadirse hasta el 10% en peso de estos aditivos.

La composición según la presente invención puede transformarse en película por la técnica de extrusión de burbujas o por extrusión de cabeza plana. En el caso de la formación de película por extrusión de burbujas, habitualmente el espesor de la película obtenida es de 6-200 micras.

45 Debido a la característica de estabilidad mejorada a la radiación ultravioleta, la película según la presente invención se puede utilizar, ventajosamente, para la fabricación de películas de acolchado. De hecho, estas películas, que tienen propiedades de alta resistencia a la luz ultravioleta presente en la radiación solar, pueden realizar eficazmente su acción de protección del suelo sin experimentar rápidos fenómenos de degradación, tales como fragilización o desintegración.

50 Son también objeto de la presente invención las multicapas en las que la composición según la presente invención se lamina con otras películas de plástico, o se extrude sobre otros sustratos de plástico, tales como los que comprenden PLA (ácido poliláctico), celofán, acetato de celulosa, acetato de almidón o almidón desestructurado, o que contienen almidón desestructurado modificado y no modificado. A continuación, la presente invención se ilustra mediante algunas formas de realización que deben considerarse únicamente ilustrativas y no limitativas del alcance de la protección de la presente solicitud de patente.

Ejemplos

TABLA 1 - Composiciones de los ejemplos

Ejemplo	AAPE	MATER-BI® CF04P	POLIFENOL
1 (comparación)	100	-	-
2	99	-	1
3	97	-	3
4 (comparación)	-	100	-
5	-	100	3

A menos que se indique explícitamente, las cantidades se expresan en partes.

AAPE = poli(sebacato de butileno-r-adipato de butileno-r-tereftalato de butileno) (54% en moles de unidades de tereftalato de butileno; 30% en moles de unidades de sebacato de butileno; 16% en moles de unidades de adipato de butileno) con un MFR (190°C; 2,16 kg) = 7 g/10 min, T_m = 130°C ± 2°C

MATER-BI® CF04P: composición biodegradable comercializada por Novamont SpA (Italia), que comprende copoliéster alifático-aromático, almidón y plastificantes, y que presenta una T_m (medida por DSC) = 130°C, un MFR (ASTM D1238) = 7 g/10 min a T = 160°C y 5 kg de peso, una densidad picnométrica a 23°C = 1, 23 g/cm³

POLIFENOL: Silimarina que contiene 14% de silicristina, 5% de silidianina, 61% de silibina, 15% de isosilibina y 5% de otros isómeros (los porcentajes se calculan con respecto a la superficie del ion a m/z 481, medida utilizando un espectrómetro de masas que funciona en las siguientes condiciones: fuente ESI, flujo de gas envolvente 30, flujo de gas auxiliar 5, flujo de gas de barrido 0, tensión capilar -8 V/4 V (iones positivos), temperatura del capilar 275°C, lente del tubo - 70 V/40 V (iones positivos), barrido: 100-1.500 Da, colisión (cid): 5 V).

- 5 Las composiciones de los ejemplos 1-2-3, indicadas en la tabla 1, se suministraron a una extrusora OMC EBV 60/36 con un L/D = 36 y un diámetro de 60 mm con 9 zonas de calentamiento.
- 10 Los parámetros de extrusión fueron los siguientes:
RPM: 120
Producción: 30 kg/hora
Perfil térmico 60 - 145 - 170 - 180 x 4 - 155 x 2°C
- 15 Las composiciones de los ejemplos 4-5, indicadas en la tabla 1, se suministraron a una extrusora OMC EBV 60/36 con un L/D = 36 y un diámetro de 60 mm con 9 zonas de calentamiento.
- Los parámetros de extrusión fueron los siguientes:
- 20 RPM: 120
Producción: 30 kg/hora
Perfil térmico 60 - 140 - 150 - 160 - 165 x 3 - 145 x 2°C
- 25 Todos los ejemplos (1-2-3-4-5) obtenidos se convirtieron en película en una máquina Ghioldi KE40 de 40 mm, separación de matriz = 0,9 mm, para obtener una película con un espesor de 20-25 µm. A continuación, la película se sometió a una caracterización mecánica según la norma ASTM D882 (dirección longitudinal - tracción a 23°C y 55% de humedad relativa y V₀ = 50 mm/min). Los resultados se muestran en la tabla 2. La caracterización mecánica se repitió en las películas sometidas a la radiación producida por lámparas de UV 8 OSRAM ULTRA-VITALUX® para diferentes tiempos con el fin de reproducir el equivalente a un espectro solar. Los resultados se muestran en las
- 30 siguientes tablas 3-7.

TABLA 2 - Características mecánicas de la película antes de la exposición a la lámpara de UV

Ejemplo	Espesor (µm)	σ _b (MPa)	e _b (%)	E (MPa)	En _b (KJ/m ²)
1 (comparación)	20	53	353	118	6.571
2	19	47,2	415	107	6.553
3	22	47	403	100	6.239
4 (comparación)	19	26	399	205	3.788
5	20	22	428	239	2.536

TABLA 3 - Película según el ejemplo 1 (comparación): características mecánicas para diferentes tiempos de exposición a la lámpara de UV

Tiempo de exposición	Espesor	S _b		e _b		E		En _b	
días	(μm)	(MPa)	Δ% con respecto al valor inicial	(%)	Δ% con respecto al valor inicial	(MPa)	Δ% con respecto al valor inicial	(KJ/m ²)	Δ% con respecto al valor inicial
1	20	36,5	-31	347	-2	129	+9	4.267	-35
2	19	28,4	-46	257	-27	130	+10	2.592	-61
4	18	18,4	-65	123	-65	120	+1	898	-86
7	19	16	-70	82	-77	112	-5	521	-92
10	20	14,7	-72	59	-83	129	+9	333	-95

5 TABLA 4 - Película según el ejemplo 2: características mecánicas para diferentes tiempos de exposición a la lámpara de UV

Tiempo de exposición	Espesor	S _b		e _b		E		En _b	
días	(μm)	(MPa)	Δ% con respecto al valor inicial	(%)	Δ% con respecto al valor inicial	(MPa)	Δ% con respecto al valor inicial	(KJ/m ²)	Δ% con respecto al valor inicial
1	19	35	-26	403	-3	110	+2	4.769	-27
2	22	29,6	-37	394	-5	106	-1	4.112	-37
4	19	22	-53	280	-33	120	+12	2.483	-62
7	18	17,8	-62	136	-67	106	-1	927	-86
10	19	16,4	-65	121	-71	102	-4	769	-88

TABLA 5 - Película según el ejemplo 3: características mecánicas para diferentes tiempos de exposición a la lámpara de UV

Tiempo de exposición	Espesor	S _b		e _b		E		En _b	
días	(μm)	(MPa)	Δ% con respecto al valor inicial	(%)	Δ% con respecto al valor inicial	(MPa)	Δ% con respecto al valor inicial	(KJ/m ²)	Δ% con respecto al valor inicial
1	21	39,8	-15	396	-2	117	+17	5.399	-13
2	20	39	-17	396	-2	130	+30	5.396	-14
4	20	29,4	-37	366	-9	121	+21	3.910	-37
7	21	26,1	-44	310	-23	131	+21	3.226	-48
10	21	20,2	-57	194	-52	128	+28	1.669	-73

10

TABLA 6 - Película según el ejemplo 4 (comparación): características mecánicas para diferentes tiempos de exposición a la lámpara de UV

Tiempo de exposición	Espesor	S _b		e _b		E		En _b	
días	(μm)	(MPa)	Δ% con respecto al valor inicial	(%)	Δ% con respecto al valor inicial	(MPa)	Δ% con respecto al valor inicial	(KJ/m ²)	Δ% con respecto al valor inicial
1	21	20	-23	343	-14	237	+15	2.543	-33
2	21	17	-35	247	-38	233	+13	1.607	-58
5	19	13	-50	86	-78	220	+7	494	-87
7	19	11	-58	53	-87	194	-6	244	-94
9	18	11	-58	33	-92	199	-3	144	-96

TABLA 7 - Película según el ejemplo 5: características mecánicas para diferentes tiempos de exposición a la lámpara de UV

Tiempo de exposición	Espesor	S_b		e_b		E		En_b	
días	(μm)	(MPa)	$\Delta\%$ con respecto al valor inicial	(%)	$\Delta\%$ con respecto al valor inicial	(MPa)	$\Delta\%$ con respecto al valor inicial	(KJ/m ²)	$\Delta\%$ con respecto al valor inicial
1	21	19	-14	333	-22	235	-2	2.426	-31
2	22	17	-23	279	-35	240	+0	1.894	-46
5	21	14	-36	252	-41	225	-6	1.283	-64
7	20	14	-36	206	-52	254	+6	1.213	-66
9	21	16	-27	189	-56	284	+18	1.262	-64

5 Después de la exposición a la luz ultravioleta, las películas de los ejemplos 2 y 3 y 5 según la presente invención mostraron un cambio menor en las propiedades mecánicas, en particular, en la resistencia a la rotura por tracción, la elongación a la rotura y la energía de rotura, lo que pone de manifiesto una resistencia a los procesos fotodegradativos derivados de la exposición a la luz ultravioleta significativamente mayor que la de la película de los ejemplos comparativos 1 y 4.

REIVINDICACIONES

1. Película que comprende una composición que contiene por lo menos un poliéster termoplástico seleccionado de entre poliésteres alifáticos y alifáticos-aromáticos, y 0,1-10% en peso de por lo menos un polifenol seleccionado de entre silibina, silidianina, isosilibina y silicristina y mezclas de las mismas.
2. Película según la reivindicación 1, en la que la composición comprende 0,5-4% en peso de por lo menos un polifenol seleccionado de entre silibina, silidianina, isosilibina y silicristina y mezclas de las mismas.
3. Película según la reivindicación 2, en la que el polifenol comprende una mezcla que comprende silibina, silidianina, isosilibina y silicristina.
4. Película según la reivindicación 3, en la que la mezcla que comprende silibina, silidianina, isosilibina y silicristina se obtiene por extracción de semillas de cardo mariano.
5. Película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el poliéster termoplástico es alifático y presenta un componente dicarboxílico alifático y un componente de diol alifático.
6. Película según la reivindicación 5, en la que el componente dicarboxílico del poliéster termoplástico alifático comprende por lo menos un diácido alifático saturado seleccionado de entre ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico.
7. Película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el poliéster termoplástico es alifático-aromático y presenta un componente dicarboxílico que comprende ácidos aromáticos que presentan múltiples grupos funcionales y diácidos alifáticos y un componente de diol alifático.
8. Película según la reivindicación 7, en la que el poliéster alifático-aromático está caracterizado por que presenta un contenido de ácidos aromáticos que presentan múltiples grupos funcionales de entre 30 y 90% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico.
9. Película según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en la que los ácidos aromáticos que presentan múltiples grupos funcionales se seleccionan de entre compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y sus ésteres y compuestos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos y sus ésteres.
10. Película según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en la que los poliésteres alifáticos aromáticos se seleccionan de entre:
(A) unos poliésteres que comprenden unas unidades repetitivas derivadas de ácidos aromáticos de tipo ácido ftálico, diácidos alifáticos y dioles alifáticos (AAPE-A), caracterizados por que presentan un contenido de unidades aromáticas de entre 35 y 60% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico;
(B) unos poliésteres que comprenden unas unidades repetitivas derivadas de compuestos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos, diácidos alifáticos y dioles alifáticos (AAPE-B), caracterizados por que presentan un contenido de unidades aromáticas de entre 50 y 85% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico.
11. Película según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en la que el componente dicarboxílico alifático comprende por lo menos un diácido alifático saturado seleccionado de entre ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico.
12. Película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la composición comprende uno o más polímeros de origen sintético o natural.
13. Utilización de la película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de películas de acolchado.
14. Película de acolchado, que comprende la película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.