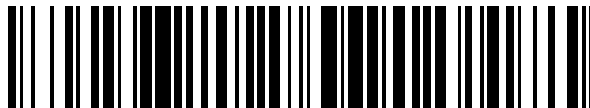


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 931**

51 Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)

C08G 63/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2013 PCT/EP2013/073341**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14075998**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2013 E 13788985 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2920244**

54 Título: **Mezcla de poliésteres biodegradable**

30 Prioridad:

15.11.2012 EP 12192804

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**YANG, XIN;
AUFFERMANN, JÖRG;
SINKEL, CARSTEN;
LOHMANN, JEROME;
LOOS, ROBERT;
SKUPIN, GABRIEL;
KÜNKEL, ANDREAS y
BÖRGER, LARS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 621 931 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

Mezcla de poliésteres biodegradable

La presente invención se refiere a una mezcla de poliésteres biodegradable que contiene:

- 5 i) del 45 al 95% en peso, con respecto al peso total de los componentes i y ii, de un poliéster I, que está compuesto por:
- a-1) del 40 al 70% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico C₉-C₁₈ alifático o de un derivado de ácido dicarboxílico C₉-C₁₈;
 - b-1) del 30 al 60% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;
 - 10 c-1) del 98 al 100% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un diol C₃-C₆;
 - d-1) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de al menos un alcohol trivalente;
 - e-1) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de un agente de extensión de cadena;
- 15 ii) del 5 al 55% en peso, con respecto al peso total de los componentes i y ii, de un poliéster II, que está compuesto por:
- a-2) del 40 al 70% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico C₄-C₆ alifático o de un derivado de ácido dicarboxílico C₄-C₆;
 - b-2) del 30 al 60% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;
 - 20 c-2) del 98 al 100% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un diol C₃-C₆;
 - d-2) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de al menos un alcohol trivalente;
 - e-2) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de un agente de extensión de cadena,
- iii) del 10 al 25% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros i a iv, de carbonato de calcio; y
- 25 iv) del 3 al 15% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros i a iv, de talco.

La invención se refiere además al uso de estas mezclas de poliésteres.

Por el documento WO-A 96/015173 se conocen poliésteres biodegradables tal como poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), por ejemplo. En el documento WO-A 2010/034710 se describen poliésteres tal como poli(sebacato-co-tereftalato de butileno) (PBSeT).

30 Por biodegradabilidad, en estos documentos se entiende la capacidad de compostaje según la norma DIN EN 13432. El compostaje hace referencia a la degradación en instalaciones de compostaje industriales y significa que un material tras un tiempo fijado en condiciones de temperatura, oxígeno y humedad definidas en presencia de microorganismos tiene que haberse degradado en más del 90 por ciento en agua, dióxido de carbono y biomasa.

35 Un compostaje de un jardín doméstico transcurre por regla general a una temperatura baja, de modo que los tiempos de descomposición del residuo de jardín y de manera correspondiente las tasas de degradación del plástico que va a estudiarse son claramente más largos. Una prueba normalizada internacional para el compostaje de un jardín doméstico es la norma ISO 20200 (2004).

40 Para determinar la biodegradabilidad aeróbica completa en el suelo se desarrolló la norma DIN EN ISO 17556. La degradabilidad completa en el suelo es de gran importancia en particular para aplicaciones de plásticos en el sector agrario tal como por ejemplo láminas de mantillo, láminas de recubrimiento, láminas para silos, cintas de lámina, tejidos, tejidos no tejidos, pinzas, materiales textiles, hilos retorcidos, redes de pesca, envases secundarios, sacos

para materiales pesados y macetas. También son concebibles aplicaciones de espumación tal como para la aireación del suelo. Los poliésteres conocidos de la bibliografía no pueden cumplir siempre los requisitos planeados en cuanto a su degradación en el suelo.

5 Por tanto, un objetivo de la presente invención era proporcionar polímeros, que por un lado cumplan los requisitos previos técnicos de los materiales para aplicaciones de extrusión y moldeo por inyección modernas, y al mismo tiempo dispongan de una buena degradación en el suelo.

Por consiguiente, se encontró la mezcla de poliésteres biodegradable mencionada al principio, que contiene:

i) del 45 al 95% en peso, con respecto al peso total de los componentes i y ii, de un poliéster I, que está compuesto por:

10 a-1) del 40 al 70% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico C₉-C₁₈ alifático o de un derivado de ácido dicarboxílico C₉-C₁₈;

b-1) del 30 al 60% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;

c-1) del 98 al 100% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un diol C₃-C₈;

15 d-1) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de al menos un alcohol trivalente;

e-1) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de un agente de extensión de cadena;

ii) del 5 al 55% en peso, con respecto al peso total de los componentes i y ii, de un poliéster II, que está compuesto por:

20 a-2) del 40 al 70% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico C₄-C₆ alifático o de un derivado de ácido dicarboxílico;

b-2) del 30 al 60% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;

c-2) del 98 al 100% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un diol C₃-C₈;

25 d-2) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de al menos un alcohol trivalente;

e-2) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de un agente de extensión de cadena;

iii) del 10 al 25% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros i a iv, de carbonato de calcio; y

iv) del 3 al 15% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros i a iv, de talco.

30 Las láminas de poliéster biodegradables pueden utilizarse por ejemplo como láminas de mantillo. En este caso, además de la necesidad de una alta resistencia al desgarre progresivo, la estabilidad a la luz solar es decisiva en particular para láminas de mantillo transparentes. Las láminas de mantillo teñidas de negro (negro de carbón) ya disponen de un efecto de absorción de UV, sin embargo también se absorbe la radiación térmica, con lo que se deja pasar menos calor hasta el suelo y así al menos para determinados productos de cultivo como por ejemplo melones,
35 maíz puede conseguirse un mayor rendimiento/adelanto de la cosecha.

Por el documento WO 2009/071475 se conocen láminas de mantillo a base de, por ejemplo, polietileno; en el documento WO 2009/071475 no se describen explícitamente películas de poliéster biodegradables que contienen hidroxifeniltriazinas a modo de estabilizador. Las láminas de mantillo transparentes biodegradables a base de un poliéster biodegradable que se componen de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y dihidroxicompuestos alifáticos presentan en la práctica con frecuencia una durabilidad demasiado corta, según el grosor de pared, de solo
40 2 semanas. Para la estabilización UV de láminas de mantillo se recomiendan habitualmente agentes protectores frente a la luz tales como absorbedores de UV y estabilizadores HALS o una combinación de ambos. Los absorbedores de UV filtran la porción ultravioleta de la luz, con lo que la energía de la luz absorbida se transforma en calor. Mediante la utilización de estabilizadores HALS se impide la reacción de productos de descomposición
45 formados de manera fotooxidativa en el polímero. Mediante la combinación de dichas sustancias activas se consigue

un efecto sinérgico para la contención de los dos mecanismos dañinos diferentes. Estudios en poliésteres parcialmente aromáticos de la marca ecoflex® (BASF SE) han dado como resultado que absorbedores de UV a base de hidroxifeniltriazina tal como Tinuvin® 1577 también en combinación con un estabilizador HALS tal como Tinuvin® 111 o un absorbedor de UV a base de benzofenonas tal como Uvinul® 3008, conducen a un cierto efecto estabilizante, pero que con diferencia no es suficiente para láminas de mantillo transparentes, en particular con un grosor de pared reducido.

Además, estas láminas de mantillo no son convincentes sobre todo en formas de realización delgadas (por debajo de 30 micrómetros) en cuanto a su resistencia al desgarre progresivo.

Por tanto, un objetivo de la presente invención era además proporcionar láminas de mantillo biodegradables, preferiblemente transparentes, con durabilidades mayores en el campo (sobre la tierra), una mayor resistencia al desgarre progresivo y al mismo tiempo una degradación completa en el suelo (bajo la tierra).

Por tanto, se desarrolló una mezcla de poliésteres que, además de los componentes según la invención i a iv, contiene el absorbedor de UV 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol, y es especialmente adecuada para aplicaciones agrícolas.

A continuación se describirá la invención más detalladamente.

En principio, para la producción de las mezclas de poliésteres biodegradables según la invención se tienen en cuenta como componente i todos los poliésteres I y como componente ii todos los poliésteres II a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y dihidroxicompuesto alifático, los denominados poliésteres parcialmente aromáticos. Estos poliésteres tienen en común, que son biodegradables según la norma DIN EN 13432. Los poliésteres I y II se diferencian esencialmente en la longitud de cadena del ácido dicarboxílico alifático a.

Por poliésteres parcialmente aromáticos (componente i y ii) deben entenderse según la invención también derivados de poliéster, que presentan en un porcentaje reducido estructuras parciales tales como polieterésteres, poliesteramidas, polieteresteramidas o poliesteruretanos. A los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados pertenecen los poliésteres lineales (documento WO 92/09654). Se prefieren poliésteres parcialmente aromáticos con extensión de cadena y/o ramificados. Estos últimos se conocen de los documentos mencionados al principio, WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o WO 98/12242, a los que se hace referencia expresamente. Igualmente se tienen en cuenta mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos. Desarrollos recientes interesantes se basan en materias primas regenerables (véanse los documentos WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 así como WO-A 2010/034710).

La producción de los poliésteres I y II según la invención tiene lugar preferiblemente según el procedimiento descrito en el documento WO 2009/127556. El procedimiento descrito en ese documento es adecuado en la medida que mediante el funcionamiento suave pone a disposición poliésteres con una alta viscosidad y al mismo tiempo un menor índice de acidez. El menor índice de acidez es un requisito previo para la reacción eficaz con diisocianatos, de modo que los valores de MVR reducidos según la invención pueden ajustarse de manera sencilla y con capacidad de proceso. Los poliésteres con un índice de fluidez en volumen (MVR) según la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de desde 0,5 hasta 6,0 cm³/10 min, en particular de desde 0,8 hasta 5 cm³/10 min han resultado ser especialmente adecuados para la producción de láminas muy finas, resistentes al desgarre progresivo, con al mismo tiempo una alta resistencia a la perforación.

A continuación se explica más detalladamente el procedimiento continuo descrito en el documento WO 2009/127556. En este sentido, se mezcla por ejemplo una mezcla de 1,4-butanodiol, ácido sebácico, ácido tereftálico y dado el caso comonomeros adicionales, sin la adición de un catalizador, para dar una pasta, o alternativamente pueden alimentarse los ésteres líquidos de los ácidos dicarboxílicos y el dihidroxicompuesto y dado el caso comonomeros adicionales, sin la adición de un catalizador, al reactor, y

1. en una primera etapa se esterifica o transesterifica de manera continua esta mezcla junto con la cantidad total o una cantidad parcial del catalizador;

2. en una segunda etapa dado el caso con la cantidad restante de catalizador se somete a condensación previa de manera continua el producto de esterificación o transesterificación obtenido según 1.) (preferiblemente en un reactor de torre), guiándose la corriente de producto en una corriente en el mismo sentido a través de una cascada de película descendente y eliminándose los vapores de reacción *in situ* de la mezcla de reacción (hasta un índice de viscosidad según la norma DIN 53728 de desde 20 hasta 60 ml/g);

3. en una tercera etapa se somete a policondensación de manera continua el producto obtenible de 2.) (preferiblemente en un reactor de jaula) hasta un índice de viscosidad según la norma DIN 53728 de desde 70 hasta 130 ml/g y

4. en una cuarta etapa se transforma de manera continua el producto obtenible de 3.) hasta un índice de viscosidad según la norma DIN 53728 de desde 160 hasta 250 ml/g en una reacción de poliadición con un agente de extensión de cadena en una prensa extrusora, un reactor List o una mezcladora estática.

5 Con el procedimiento continuo descrito en el documento WO 2009/127556 pueden obtenerse poliésteres alifáticos-aromáticos con un índice de acidez medido según la norma DIN EN 12634 menor de 1,0 mg de KOH/g y un índice de viscosidad mayor de 130 ml/g, así como un MVR según la norma ISO 1133 menor de/igual a 6 cm³/10 min (190°C, 2,16 kg de peso).

Los poliésteres I están compuestos preferiblemente tal como sigue:

10 a-1) del 40 al 70% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico C₉-C₁₈ alifático o de un derivado de ácido dicarboxílico C₉-C₁₈;

b-1) del 30 al 60% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;

c-1) del 98 al 100% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un diol C₃-C₆;

d-1) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de al menos un alcohol trivalente;

15 e-1) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de un agente de extensión de cadena.

20 El término ácido dicarboxílico C₉-C₁₈ (componente a-1) significa preferiblemente ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, ácido 1,18-dicarboxílico C₁₈ o los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes. El ácido sebácico y sus derivados son especialmente muy adecuados como componente a-1. Los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente pueden obtenerse hoy en día a partir de materias primas regenerables.

25 El ácido dicarboxílico alifático (a) y el ácido tereftálico (b) pueden utilizarse o bien como ácido libre o bien en forma de derivados formadores de ésteres. Como derivados formadores de ésteres pueden mencionarse en particular los ésteres dialquílicos C₁ a C₆, tales como éster dimetílico, dietílico, di-n-propílico, di-isopropílico, di-n-butílico, di-iso-butílico, di-t-butílico, di-n-pentílico, di-iso-pentílico o di-n-hexílico. Igualmente pueden utilizarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos.

A este respecto, los ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres pueden utilizarse individualmente o como mezcla.

30 Por regla general, al principio de la polimerización se ajusta el diol (c) con respecto a los diácidos (a y b) en una razón de diol con respecto a diácidos de desde 1,0 hasta 2,5:1 y preferiblemente de 1,3 a 2,2:1. Las cantidades de diol en exceso se retiran durante la polimerización, de modo que al final de la polimerización se ajusta una razón aproximadamente equimolar. Por aproximadamente equimolar se entiende una razón de diol/diácidos de desde 0,98 hasta 1,0:1.

35 Como alcoholes al menos trivalentes (d) se tienen en cuenta, por ejemplo, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetiloletano; pentaeritrol; polietertrioles y en particular glicerina. Por medio de los componentes d pueden construirse poliésteres biodegradables i con una viscosidad estructural. El comportamiento reológico de las masas fundidas se mejora; los poliésteres biodegradables pueden procesarse más fácilmente, por ejemplo estirarse mejor mediante solidificación de la masa fundida para dar láminas.

Los agentes de extensión de cadena e representan epóxidos, anhídrido del ácido carboxílico, oxazolinas, isocianuratos o isocianatos polifuncionales y en particular difuncionales.

40 Por epóxidos se entiende en particular un copolímero que contiene grupos epóxido a base de estireno, éster del ácido acrílico y/o éster del ácido metacrílico. Las unidades que portan grupos epóxido son preferiblemente (met)acrilatos de glicidilo. Han demostrado ser ventajosos los copolímeros con un porcentaje de metacrilato de glicidilo de más del 20, de manera especialmente preferible de más del 30 y de manera particularmente preferible de más del 50% en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (PEE) en estos polímeros asciende
45 preferiblemente a de 150 a 3000 y de manera particularmente preferible a de 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular promedio (promedio en peso) M_w de los polímeros asciende preferiblemente a de 2000 a 25.000, en particular de 3000 a 8.000. El peso molecular promedio (promedio en número) M_n de los polímeros asciende preferiblemente a de 400 a 6.000, en particular de 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) se encuentra en general entre 1,5 y 5. Copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo mencionado anteriormente se comercializan, por
50 ejemplo, por la empresa BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl® ADR. Como agente de extensión de cadena es

especialmente adecuado Joncryl® ADR 4368.

Como agentes de extensión de cadena bifuncionales e son adecuados los siguientes compuestos:

5 Por diisocianato aromático se entienden sobre todo 2,4-diisocianato de toluileno, 2,6-diisocianato de toluileno, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftileno o diisocianato de xilileno. De estos se prefieren especialmente diisocianato de 2,2'-, 2,4'- así como 4,4'-difenilmetano. En general se utilizan los últimos diisocianatos como mezcla. En cantidades secundarias, por ejemplo hasta el 5% en peso, con respecto al peso total los diisocianatos también pueden contener grupos uretdiona, por ejemplo para ocupar los grupos isocianato.

10 Por diisocianato alifático se entienden en el marco de la presente invención sobre todo diisocianatos de alquileno o diisocianatos de cicloalquileno lineales o ramificados con de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofozona o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). Diisocianatos alifáticos especialmente preferidos son diisocianato de isofozona y en particular diisocianato de 1,6-hexametileno.

15 A los isocianuratos preferidos pertenecen los isocianuratos alifáticos, que se derivan de diisocianatos de alquileno o diisocianatos de cicloalquileno con de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo diisocianato de isofozona o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). A este respecto, los diisocianatos de alquileno pueden ser tanto lineales como ramificados. Se prefieren especialmente isocianuratos, basados en diisocianato de n-hexametileno, por ejemplo trimeros, pentámeros u oligómeros superiores triméricos del diisocianato de 1,6-hexametileno.

20 Pueden obtenerse en general 2,2'-bisoxazolininas mediante el procedimiento de Angew. Chem. Int. Ed., vol. 11 (1972), págs. 287-288. Bisoxazolininas especialmente preferidas son aquellas en las que R¹ significa un enlace sencillo, un grupo (CH₂)_z-alquileno, con z = 2, 3 ó 4 tal como metileno, etanol-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, propano-1,2-diilo, o un grupo fenileno. Como bisoxazolininas especialmente preferidas se mencionan 2,2'-bis(2-oxazolinil)metano, bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano o 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, en particular 1,4-bis(2-oxazolinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benzol o 1,3-bis(2-oxazolinil)benceno.

30 Los poliésteres I presentan por regla general un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de desde 5000 hasta 100000, en particular en el intervalo de desde 10000 hasta 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de desde 15000 hasta 50000 g/mol, un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde 30000 hasta 300000, preferiblemente de 60000 a 200000 g/mol y una razón Mw/Mn de desde 1 hasta 6, preferiblemente de 2 a 4. El índice de viscosidad se encuentra entre 30 y 450, preferiblemente entre 50 y 400 g/ml (medido en o-diclorobenceno/fenol (razón en peso 50/50)). El punto de fusión se encuentra en el intervalo de desde 85 hasta 150, preferiblemente en el intervalo de desde 95 hasta 140°C.

Los poliésteres I presentan por regla general un índice de fluidez en volumen (MVR) según la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de desde 0,5 hasta 10,0 cm³/10 min, preferiblemente de desde 0,8 hasta 5 cm³/10 min.

35 El poliéster II se compone tal como sigue:

a-2) del 40 al 70% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico C₄-C₆ alifático o de un derivado de ácido dicarboxílico C₄-C₆;

b-2) del 30 al 60% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;

40 c-2) del 98 al 100% en moles, con respecto al peso total de los componentes a y b, de un diol C₃-C₆;

d-2) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de al menos un alcohol trivalente;

e-2) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de un agente de extensión de cadena.

45 Los poliésteres II se diferencian de los poliésteres I esencialmente por la longitud de cadena del ácido dicarboxílico (componente a). El componente de ácido dicarboxílico a-2 es de cadena más corta que el componente de ácido dicarboxílico a-1. Por ácido dicarboxílico C₄-C₆ se entiende ácido succínico, ácido glutárico y de manera particularmente preferible ácido adípico. Los ácidos dicarboxílicos ácido succínico y ácido adípico pueden obtenerse hoy en día a partir de materias primas regenerables. Las definiciones restantes b-2, c-2, d-2, e-2 del poliéster II se corresponden con las definiciones facilitadas anteriormente b-1, c-1, d-1, e-1 del poliéster I.

- La producción de los poliésteres II puede tener lugar por ejemplo según los métodos descritos anteriormente. Dado el caso durante la producción de los poliésteres II pueden utilizarse menos agentes de extensión de cadena e o prescindirse completamente de los agentes de extensión de cadena e. También pueden ajustarse condiciones de reacción más suaves o tiempos de reacción más cortos en el procedimiento descrito anteriormente y conocido por el documento WO 2009/127556, para realizar un índice de fluidez en volumen (MVR) según la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de por ejemplo 0,5 a 10,0 cm³/10 min.
- En particular, por poliésteres II parcialmente aromáticos debe entenderse poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT). Los productos comerciales de PBAT tales como ecoflex® F(BASF SE) y Eastar® Bio, Origo Bi® (Novamont) son poliésteres II preferidos.
- La biodegradabilidad mejorada en el suelo aparece en particular cuando el poliéster I forma en la mezcla de poliésteres según la invención la fase continua o co-continua, o la razón de mezclado de poliéster I con respecto a poliéster II es tal como sigue.
- Por tanto, se prefieren mezclas de poliésteres, que contienen del 50 al 95% en peso, de manera especialmente preferible del 65 al 95% en peso y de manera particularmente preferible del 70 al 90% en peso, con respecto a los componentes i y ii, del poliéster I y del 5 al 50% en peso, de manera especialmente preferible del 5 al 35% en peso y de manera particularmente preferible del 10 al 30% en peso, con respecto a los componentes i y ii, del poliéster II.
- En la razón de mezclado reivindicada, la mezcla de polímeros según la invención muestra una biodegradabilidad mejorada en el suelo según la norma DIN EN ISO 17556 en comparación con los respectivos componentes individuales: poliéster I y poliéster II.
- En general, los poliésteres I presentan una mayor biodegradabilidad en el suelo según la norma DIN EN ISO 17566 que los poliésteres II. Sorprendentemente, las mezclas de polímeros según la invención con un 70 - 90% en peso, con respecto a los componentes i y ii, del poliéster i) y un 10 - 30% en peso con respecto a los componentes i y ii, se degradan más rápidamente que los poliésteres I.
- La adición del poliéster II a las mezclas según la invención conduce además a una mejora de la resistencia a la perforación. Este efecto es especialmente pronunciado en mezclas de poliésteres con cargas, cuando se usa adicionalmente del 5 al 25% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros, de poli(ácido láctico). Se observan una excelente resistencia al desgarre progresivo y una alta resistencia a la perforación en mezclas de polímeros, cuyos poliésteres I con un índice de fluidez en volumen (MVR) según la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de desde 0,5 hasta 2,0 cm³/10 min y poliésteres II con un índice de fluidez en volumen (MVR) según la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de desde 2,5 hasta 10,0 cm³/10 min y del 10 al 35% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros, de cargas tales como preferiblemente carbonato de calcio y talco.
- Por tanto, la mezcla de poliésteres puede contener sustancias contenidas aún adicionales. La mezcla de poliésteres inclusive todas las sustancias contenidas adicionales se denomina en lo sucesivo mezcla de polímeros.
- El carbonato de calcio puede utilizarse, por ejemplo, en del 10 al 25% en peso, preferiblemente del 10 al 20% en peso, de manera especialmente preferible del 12 al 18% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros. Entre otros ha demostrado ser adecuado el carbonato de calcio de la empresa Omya. El carbonato de calcio presenta por regla general un tamaño medio de partícula de desde 0,5 hasta 10 micrómetros, preferiblemente 1 - 5, de manera especialmente preferible 1 - 2,5 micrómetros.
- El talco puede utilizarse, por ejemplo, en del 3 al 15% en peso, preferiblemente del 3 al 10% en peso, de manera especialmente preferible del 5 al 8% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros. Entre otros ha demostrado ser adecuado el talco de la empresa Mondo Minerals. El talco presenta por regla general un tamaño medio de partícula de 0,5 - 10, preferiblemente 1 - 8, de manera especialmente preferible 1 - 3 micrómetros.
- Además de las cargas carbonato de calcio y talco pueden estar contenidos minerales aún adicionales: grafito, yeso, negro de carbono, óxido de hierro, cloruro de calcio, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wollastonita, mica, montmorillonita, fibras minerales y fibras naturales.
- Las fibras naturales son por regla general fibras de celulosa, fibras de kenaf, fibras de cáñamo, serrín o peladuras de patata. Se utilizan preferiblemente en del 1 al 20% en peso con respecto a la mezcla de polímeros.
- Los minerales, incluyendo las cargas carbonato de calcio y talco, también pueden utilizarse como nanocargas. Las nanocargas son en particular silicatos laminares de partículas pequeñas, preferiblemente minerales de arcilla, de manera especialmente preferible minerales de arcilla que contienen montmorillonita, cuyas superficies están modificadas con una o varias sales de sulfonio y/o sales de fosfonio y/o sales de amonio cuaternarias. Como

minerales de arcilla se prefieren bentonitas y montmorillonitas naturales. En total, a las mezclas de poliésteres se les pueden añadir por ejemplo cargas en del 10 al 35% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros.

5 En una forma de realización preferida, a las mezclas de poliésteres se les pueden añadir todavía polímeros adicionales seleccionados del grupo que consiste en: poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxicanoato, almidón o poliéster, producido a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y de un dihidroxicompuerto alifático.

El poli(ácido láctico) se añade preferiblemente en una cantidad de desde el 5 hasta el 25% en peso, de manera especialmente preferible desde el 6 hasta el 12% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros.

Se utiliza preferiblemente PLA con el siguiente perfil de propiedades:

- 10
- un índice de fluidez en volumen (MVR) según la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de desde 0,5 hasta 30 en particular de 2 a 40 cm³/10 min)
 - un punto de fusión por debajo de 240°C;
 - un punto de transición vítrea (Tg) mayor de 55°C
 - un contenido en agua de menos de 1000 ppm
- 15
- un contenido residual en monómeros (lactida) de menos del 0,3%.
 - un peso molecular de más de 80 000 Dalton.

Poli(ácidos lácticos) preferidos son por ejemplo Ingeo® 8052D, 6201D, 6202D, 6251 D, 3051 D y en particular Ingeo® 4020D, 4032D o 4043D (poli(ácido láctico) de la empresa NatureWorks).

20 Mediante la adición de PLA en el intervalo de cantidades reivindicado pueden mejorarse claramente de manera adicional las propiedades de la lámina de poliéster (resistencia a la perforación y resistencia al desgarre progresivo) producida a partir de las mezclas de polímeros. También pueden utilizarse mezclas de PLA que presenta una buena fluidez y altamente viscoso.

Además pueden utilizarse poliésteres alifáticos preferiblemente en del 5 al 45% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros.

25 Por poliésteres alifáticos se entienden también poliésteres a partir de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como poli(succinato de butileno) (PBS), poli(adipato de butileno) (PBA), poli(adipato-succinato de butileno) (PBSA), poli(sebacato-succinato de butileno) (PBSSe), poli(sebacato de butileno) (PBSe) o poliésteres correspondientes con una estructura parcial de poliesteramida o poliesteruretano. Los poliésteres alifáticos se comercializan por ejemplo por la empresa Showa Highpolymers con el nombre Bionolle y por la empresa Mitsubishi con el nombre GSPIa. Desarrollos recientes se describen en el documento WO-A 2010/034711.

30

Se encuentran efectos similares, cuando a las láminas de poliéster se les añaden del 10 al 35% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros, de un polihidroxicanoato o almidón.

35 Por polihidroxicanoatos se entienden en primer lugar poli-4-hidroxitiratos y poli-3-hidroxitiratos y copoliésteres de los poli-hidroxitiratos mencionados anteriormente con 3-hidroxi valerato, 3-hidroxi hexanoato y/o 3-hidroxi octanoato. Se comercializan poli-3-hidroxitiratos por ejemplo por la empresa PHB Industrial con el nombre comercial Biocycle® y por la empresa Tianan con el nombre Enmat®. Se conocen poli-3-hidroxitiratos-co-4-hidroxitiratos en particular de la empresa Metabolix. Se comercializan con el nombre comercial Mirel®. Se conocen poli-3-hidroxitiratos-co-3-hidroxi hexanoatos de la empresa P&G o Kaneka. Los poli-3-hidroxitiratos-co-3-hidroxi hexanoatos presentan por regla general un porcentaje de 3-hidroxi hexanoato de desde el 1 hasta el 20 y preferiblemente desde el 3 hasta el 15% en moles con respecto al polihidroxicanoato. Los polihidroxicanoatos presentan por regla general un peso molecular Mw de desde 100.000 hasta 1.000.000 y preferiblemente desde 300.000 hasta 600.000.

40

45 Por almidón se entiende también amilosa; termoplastificado significa termoplastificado con plastificantes tales como por ejemplo glicerina, sorbitol o agua (véanse los documentos EP-A 539 541, EP-A 575 349, EP-A 652 910) o también modificado en superficie (véanse los documentos EP-A 937120, EP-A 947559, EP-A 965615).

Además, la mezcla de poliésteres según la invención puede contener aditivos adicionales conocidos para el experto

en la técnica. Por ejemplo, los aditivos habituales en la técnica de los plásticos tales como estabilizadores; agentes de nucleación; agentes lubricantes y de desmoldeo tales como estearatos (en particular estearato de calcio); plastificantes tales como por ejemplo ésteres del ácido cítrico (en particular citrato de acetil-tributilo), ésteres del ácido glicérico tales como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol, tensioactivos tales como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras tales como por ejemplo amida del ácido erúgico, amida del ácido esteárico o behenamida, cera de abejas o éster de cera de abejas; agentes antiestáticos, absorbedores de UV; estabilizadores de UV; agentes antivaho o colorantes. Los aditivos se utilizan en concentraciones de desde el 0 hasta el 2% en peso, en particular del 0,1 al 2% en peso con respecto a la mezcla de poliésteres según la invención. Los plastificantes pueden estar contenidos en del 0,1 al 10% en peso en la mezcla de poliésteres según la invención.

10 Como absorbedores de UV se utiliza preferiblemente del 0,1 al 1,5% en peso, de manera especialmente preferible del 0,5 al 1,2% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol. La producción y las propiedades del absorbedor de UV vi se conocen por el documento WO 2009/071475. En este contexto se remite explícitamente al documento WO 2009/071475.

15 También pueden añadirse a las mezclas de polímeros, en particular a las mezclas que contienen poli(ácido láctico) del 0 al 1% en peso, preferiblemente del 0,01 al 0,8% en peso, de manera especialmente preferible del 0,05 al 0,5% en peso, con respecto al peso total de los componentes i a vi, de un copolímero que contiene grupos epóxido a base de estireno, éster del ácido acrílico y/o éster del ácido metacrílico. Las unidades que portan grupos epóxido son preferiblemente (met)acrilatos de glicidilo. Han demostrado ser ventajosos los copolímeros con un porcentaje de metacrilato de glicidilo de más del 20, de manera especialmente preferible de más del 30 y de manera particularmente preferible de más del 50% en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (PEE) en estos polímeros asciende preferiblemente a de 150 a 3000 y de manera particularmente preferible a de 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular promedio (promedio en peso) Mw de los polímeros asciende preferiblemente a de 2000 a 25.000, en particular de 3000 a 8.000. El peso molecular promedio (promedio en número) Mn de los polímeros asciende preferiblemente a de 400 a 6.000, en particular a de 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) se encuentra en general entre 1,5 y 5. Copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo mencionado anteriormente se comercializan por ejemplo por la empresa BASF Resins B.V. con la marca Joncryl® ADR. Joncryl® ADR 4368 es especialmente adecuado. El componente v se utiliza en particular en mezclas de poliésteres que contienen PLA.

Una forma de realización preferida se refiere a mezclas de poliésteres biodegradables de la siguiente composición:

30 i) del 45 al 95% en peso, preferiblemente del 50 al 95% en peso, de manera especialmente preferible del 65 al 95% en peso y de manera particularmente preferible del 70 al 90% en peso, con respecto a los componentes i y ii, de un poliéster I;

ii) del 5 al 55% en peso, preferiblemente del 5 al 50% en peso, de manera especialmente preferible del 5 al 35% en peso y de manera particularmente preferible del 10 al 30% en peso, con respecto a los componentes i y ii, de un poliéster II;

35 iii) del 10 al 25% en peso, con respecto al peso total de los componentes i a vi, de carbonato de calcio;

iv) del 3 al 15% en peso, preferiblemente del 3 al 10% en peso, con respecto al peso total de los componentes i a vi, de talco;

40 v) del 0 al 50% en peso, preferiblemente del 5 al 45% en peso, con respecto al peso total de los componentes i a vi, de uno o varios polímeros seleccionados del grupo que consiste en: poli(ácido láctico), policaprolactona, polihidroxicaprolactona, almidón o poliéster, producido a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y de un dihidroxicompuento alifático; se prefiere particularmente del 5 al 25% en peso, con respecto al peso total de los componentes i a vi, de poli(ácido láctico);

45 vi) del 0 al 2% en peso, preferiblemente del 0,1 al 1,5% en peso, con respecto al peso total de los componentes i a vi, de al menos un estabilizador, un agente de nucleación, un agente lubricante y de desmoldeo, un tensioactivo, una cera, un agente antiestático, un agente antivaho, un colorante, un pigmento, un absorbedor de UV, un estabilizador de UV u otro aditivo de plástico, se prefiere en particular el absorbedor de UV 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

50 En el sentido de la presente invención, la característica "biodegradable en el suelo" para mezclas de polímeros se cumple cuando estas mezclas de polímeros de manera correspondiente a la norma DIN EN ISO 17556 presentan un grado porcentual de biodegradación en 2 años de al menos el 90%. Adicionalmente tiene que estudiarse la toxicología ambiental de los productos utilizados y respetarse los límites de metales pesados (véase la certificación de Vinçottes "ok biodegradable soil"). Puede medirse la biodegradación aeróbica completa en el suelo mediante la medición de la demanda de oxígeno en un respirómetro o de la cantidad del dióxido de carbono generado (de manera absoluta o en relación con la celulosa).

En general, la biodegradabilidad conduce a que (las mezclas de) los poliésteres se transforman en un periodo de tiempo adecuado y detectable en dióxido de carbono, agua y biomasa. La degradación puede tener lugar de manera enzimática, hidrolítica, oxidativa y/o mediante la acción de radiación electromagnética, por ejemplo radiación UV y en la mayoría de los casos estar provocada en su mayor parte por la acción de microorganismos tales como bacterias, levaduras, hongos y algas.

La biodegradabilidad en el sentido de la capacidad de compostaje puede cuantificarse, por ejemplo, mezclando poliésteres con compost y almacenando durante un determinado tiempo. Por ejemplo, según la norma DIN EN 13432 (relacionada con la norma ISO 14855) se hace pasar aire libre de CO₂ a través de compost madurado durante el compostaje y se somete éste a un programa de temperaturas definido. A este respecto, la biodegradabilidad se define a través de la relación de la liberación neta de CO₂ de la muestra (después de restar la liberación de CO₂ por el compost sin muestra) con respecto a la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada a partir del contenido en carbono de la muestra) como grado porcentual de la biodegradabilidad. (Las mezclas de) los poliésteres biodegradables muestran por regla general ya tras pocos días de compostaje fenómenos de degradación claros tales como crecimiento de hongos, formación de grietas y agujeros. Otros métodos para determinar la capacidad de compostaje se describen por ejemplo en las normas ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4.

Las mezclas de poliésteres biodegradables mencionadas al principio son adecuadas para la producción de redes y tejidos, láminas tubulares, láminas de laminación en frío con y sin una orientación en una etapa de procedimiento adicional, con y sin metalización o recubrimiento de SiOx.

En particular, las mezclas de poliésteres mencionadas al principio que contienen los componentes i) a vi) son adecuadas para láminas tubulares y láminas extensibles. Posibles aplicaciones son en este caso bolsas con fondo plegado, bolsas con costura lateral, bolsas portátiles con orificio de agarre, etiquetas retráctiles o bolsas con asas laterales, bolsas de revestimiento interno, sacos para materiales pesados, bolsas para congelados, bolsas de compostaje, láminas agrícolas (películas de mantillo), bolsas a partir de láminas de plástico para el envasado de alimentos, láminas de cierre desprendible (transparentes u opacas), lámina de cierre soldable (transparentes u opacas), envoltura para embutidos, láminas para lechuga, lámina de conservación fresca (lámina extensible) para fruta y verdura, carne y pescado, lámina extensible para envolver palés, lámina para redes, láminas de envasado para tentempiés, barritas de chocolate y de muesli, láminas de cobertura pelables para envases para productos lácteos (yogur, nata, etc.), fruta y verdura, envases semiduros para embutido ahumado y queso.

Las mezclas de poliésteres que contienen los componentes i a vi) presentan tras la extrusión para dar láminas tubulares, coladas o prensadas de una o múltiples capas una resistencia al desgarre claramente mayor (según la norma EN ISO 6383-2:2004) en comparación con mezclas sin los componentes iii a v). La resistencia al desgarre progresivo es una propiedad de producto muy importante sobre todo en el campo de las láminas (tubulares) delgadas para por ejemplo bolsas para desechos biológicos o de pared delgada (por ejemplo bolsas con asas laterales, bolsas de fruta). Además es de particular importancia en láminas de mantillo en el sector agrícola.

Las mezclas de poliésteres que contienen los componentes i a vi) también son adecuadas para aplicaciones de espumación, tal como, por ejemplo, para la aireación del suelo, para macetas o recipientes para plántulas.

Las láminas de poliéster dotadas del absorbedor de UV (vi) 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol se utilizan en particular para aplicaciones que están previstas para el exterior, tal como en el sector de la construcción y en particular para productos agrícolas. Por productos agrícolas se entienden láminas de mantillo, láminas de recubrimiento, láminas para silos, cintas de lámina, tejidos, tejidos no tejidos, pinzas, materiales textiles, hilos retorcidos, redes de pesca, envases secundarios tales como sacos para materiales pesados para, por ejemplo, turba, abono/cemento, productos fitosanitarios, semillas o macetas.

Los productos agrícolas están expuestos por regla general al viento y a la meteorología y en particular a la luz solar. Para garantizar una durabilidad definida en el campo tienen que estabilizarse.

Mediciones de aplicaciones técnicas:

Los pesos moleculares Mn y Mw de los poliésteres parcialmente aromáticos se determinaron según la norma DIN 55672-1. Eluyente hexafluoroisopropanol (HFIP) + el 0,05% en peso de sal de Ka del ácido trifluoroacético. La calibración tuvo lugar con patrón de poli(metacrilato de metilo) distribuido estrechamente. La determinación de los índices de viscosidad tuvo lugar según la norma DIN 53728 parte 3, 3 de enero de 1985, viscosimetría capilar. Se utilizó un viscosímetro Mikro-Ubbelohde, tipo M-II. Como disolvente se usó la mezcla: fenol/o-diclorobenceno en una razón en peso de 50/50.

Describir método de determinación del MVR (datos necesarios o desviaciones para la realización de la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso).

La resistencia al desgarre progresivo se determinó mediante una prueba Elmendorf según la norma EN ISO 6383-2:2004 con un aparato de la empresa ProTear en probetas de ensayo con radio constante (43 mm de longitud de grieta).

5 El módulo de elasticidad y el alargamiento a la rotura se determinaron por medio de un ensayo de tracción en láminas producidas en procedimientos de láminas de soplado con un grosor de aproximadamente 30 μm según la norma ISO 527-3. En un método de prueba de caída de dardo A (norma ASTM D 1709) en láminas con un grosor de 30 μm se determinó la energía máxima, que un punzón que cae sobre la lámina necesita para atravesarla. Esta energía se expresa mediante el peso del punzón en g, que cae desde una determinada altura sobre la lámina y conduce a un fallo del 50 por ciento (véase la norma ASTM en el anexo).

10 Las tasas de degradación de las mezclas de poliésteres biodegradables y de las mezclas producidas para la comparación se determinaron según la norma DIN EN ISO 17556:

Durante la biodegradación aeróbica se transformó el sustrato mediante actividad microbiana en dióxido de carbono, agua y biomasa. El método de prueba descrito en este caso permite hacer un seguimiento cuantitativo de la biodegradación de muestras de polímero en el suelo.

15 El inóculo estaba compuesto por una mezcla de suelos naturales de la que se eliminaron por tamizado los componentes gruesos con un tamiz de 2 mm. El contenido en agua del inóculo se ajustó al 40 - 60% de la capacidad de retención de agua máxima de la mezcla de suelos. El valor de pH se encontraba entre 6 y 8, en particular a 7,2. La muestra de polímero (polvo) se mezcló directamente con el inóculo (1 g de polímero por 500 g de suelo) y se puso en el reactor. El reactor contenía, además de un recipiente con disolución de hidróxido de potasio para la absorción del dióxido de carbono generado, también uno con agua, para impedir que se secase el suelo. El reactor se cerró de manera hermética al aire y se almacenó a 25°C protegido de la luz.

La cantidad de dióxido de carbono generado se determinó por medio de valoración. Tras cada valoración se renovó la disolución de hidróxido de potasio, se mezcló el suelo y en caso necesario se humedeció.

25 Pudo calcularse la degradación biológica mediante la cantidad generada de dióxido de carbono. Para ello únicamente tuvo que tenerse en cuenta la emisión de fondo (producción de dióxido de carbono del inóculo sin muestra de polímero: blanco) y conocerse el contenido en carbono orgánico (TOC) de la muestra de polímero.

I. Materiales utilizados:

i-1 Poli(sebacato-co-tereftalato de butileno)

30 Se colocaron previamente tereftalato de dimetilo (70,11 kg), 1,4-butanodiol (90,00 kg), glicerina (242,00 g), ortotitanato de tetrabutilo (TBOT) (260,00 g) y ácido sebácico (82,35 kg) en una caldera de 250 l y se enjuagaron los equipos con nitrógeno. Se eliminó mediante destilación el metanol hasta una temperatura interna de 200°C. Se enfrió hasta aproximadamente 160°C y se condensó a vacío (<5 mbar) hasta una temperatura interna de 250°C. Tras alcanzar la viscosidad deseada se enfrió hasta temperatura ambiente. El prepoliéster tenía una viscosidad de $VZ = 80 \text{ mUg}$.

35 La extensión de cadena se realizó en un mezclador Haake Rheocord 9000 con un instrumento Rheomix 600 incorporado. Se fundió el prepoliéster a 220°C y se mezcló la masa fundida gota a gota con el 0,9% en peso, con respecto al poliéster I, de HDI (diisocianato de hexametileno). Se hizo un seguimiento de la evolución de la reacción mediante la observación del par de torsión. Se enfrió la mezcla de reacción tras alcanzar el par de torsión máximo, se extrajo el poliéster biodegradable con extensión de cadena y se caracterizó. El poliéster i-1 tenía un MVR de 1,0 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$.

i-2 Poli(sebacato-co-tereftalato de butileno)

Se produjo el prepoliéster de manera análoga al ejemplo 1 y se mezcló con el 0,3% en peso de HDI (diisocianato de hexametileno). El poliéster i-2 tenía un MVR de 4,6 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$.

ii-1 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno)

45 Para la producción del poliéster ii-1 se mezclaron 87,3 kg de tereftalato de dimetilo, 80,3 kg de ácido adípico, 117 kg de 1,4-butanodiol y 0,2 kg de glicerina junto con 0,028 kg de ortotitanato de tetrabutilo (TBOT), ascendiendo la razón en moles entre componentes de alcohol y componentes de ácido a 1,30. Se calentó la mezcla de reacción hasta una temperatura de 180°C y se hizo reaccionar a esta temperatura durante 6 h. A continuación se aumentó la temperatura hasta 240°C y se eliminó mediante destilación el compuesto de dihidróxido en exceso a vacío a lo largo

de un periodo de tiempo de 3 h. A continuación se dosificaron lentamente a 240°C 0,9 kg de diisocianato de hexametileno en el plazo de 1 h.

El poliéster ii-1 así obtenido presentaba una temperatura de fusión de 119°C y un MVR de 3,1 cm³/10 min.

iii-1) carbonato de calcio de tipo "Omyafilm 764 OM" de la empresa OMYA

5 iv-1) talco de tipo "Microtalk IT extra" de la empresa Mondo Minerals

v-1) poli(ácido láctico) (PLA) Ingeo® 4043D de la empresa Natureworks LLC

v-2) poli(ácido láctico) (PLA) Ingeo® 8052D de la empresa Natureworks LLC

vi-1) mezcla A: mezcla maestra al 20% en peso de Joncryl ADR 4368 en poliéster A1 (producción, véase el documento EP-A 1838784)

10 II. Formación de materiales compuestos

15 Las mezclas de polímeros de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 3a se mezclaron en las proporciones de cantidad indicadas en las tablas 1 y 2, y se procesaron en una extrusora de Coperion ZSK40 MC con UD 44 y 11 zonas para dar materiales compuestos. Las temperaturas de carcasa están entre 180 y 210°C y la temperatura de la masa entre 240 y 270°C. Los componentes i-1, ii-1, v-1 y vi-1 se dosificaron mediante alimentación en frío en la zona 1, iii-1 mediante alimentadores laterales en la zona 8 y iv-1 se añadió mediante alimentadores laterales en la zona 5. El número de revoluciones, el caudal y todos los demás parámetros de procedimiento se optimizaron para los materiales compuestos de manera correspondiente.

III. Producción de láminas:

Instalación de soplado de láminas

20 La instalación de láminas tubulares se hizo funcionar con una extrusora de longitud 25D con un husillo de 30 mm, que estaba equipada con una zona de entrada lisa y un husillo de tres zonas. La zona de entrada se enfrió con agua fría en el caso de un caudal máximo de aproximadamente 10-15 kg/h. Las temperaturas de las zonas se seleccionaron de tal manera que la temperatura de la masa se encontraba entre 170 y 190°C. Las temperaturas de las boquillas se encontraban en el intervalo de desde 160-180°C. El diámetro de las boquillas ascendía a 80 mm, la anchura de intersticio a 0,8 mm. La razón de hinchado de 3,5:1 dio como resultado una anchura de apoyo del tubo de lámina de aproximadamente 440 mm.

IV. Resultados

Tabla 1: Resistencia al desgarre progresivo y caída de dardo de láminas de 30 mm de grosor

Ejemplo	1	2	3	4	V1	V2	V3
i-1 [% en peso]	64,35	57,2	52,5	41,5	28,6	-	
i-2 [% en peso]	-	-	-	-	-		71,5
ii-1 [% en peso]	7,15	14,3	19	30	42,9	71,5	-
Porcentaje de ii-1*	10	20	26,6	42	60	100	0
iii-1 [% en peso]	14	14	14	14	14	14	14
iv-1 [% en peso]	6	6	6	6	6	6	6
v-1 [% en peso]	8	8	8	8	8	8	8
vi-1 [% en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Grosor de lámina [µm]	30	30	30	30	30	30	30
Resistencia al desgarre progresivo a 800 g longitudinalmente [mN]	6052	5815	5948	4585	3321	1743	4154
Transversalmente [mN]	4772	3499	3615	2680	1660	1933	5937
Método de caída de dardo A [g]	172,5	194,3	184,5	189,0	208,5	304,5	153,0
*Porcentaje del componente ii-1, con respecto al peso total de los componentes i y ii							

30 Los ensayos muestran que los poliéster cargados II (véase V2) disponen de una resistencia a la perforación muy buena (caída de dardo), mientras que los poliéster cargados I (véase V3) disponen de una resistencia al desgarre

progresivo muy buena. Las mezclas de poliésteres según la invención (véanse los ejemplos 1 a 4) disponen tanto de una resistencia al desgarre progresivo muy buena como de una resistencia a la perforación muy buena (caída de dardo).

5

Tabla 2: Degradación en el suelo de polvos de polímero molidos según la norma DIN EN ISO 17556 medida en el dióxido de carbono generado

Ejemplo	3	V3-a	Celulosa (referencia)
i-1 [% en peso]	52,5	71,5	
i-2 [% en peso]	-	-	
ii-1 [% en peso]	19	-	
Porcentaje de ii-1*	26,6	0	
iii-1 [% en peso]	14	14	
iv-1 [% en peso]	6	6	
v-1 [% en peso]	8	8	
vi-1 [% en peso]	0,5	0,5	
Tamaño de partícula < 100 µm			
Degradación tras 180 días	58,30%	45,50%	86,2%
*Porcentaje del componente ii-1, con respecto al peso total de los componentes i y ii			

Los poliésteres I se degradan en el suelo más rápido que los poliésteres II. Tanto más sorprendente fue que la mezcla según la invención de un poliéster I y un poliéster II se degrada todavía claramente más rápido en el suelo que el poliéster II y por consiguiente mejor que cada uno de los dos componentes individuales.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de poliésteres biodegradable que contiene:
- i) del 45 al 95% en peso, con respecto al peso total de los componentes i y ii, de un poliéster I, que está compuesto por:
- 5 a-1) del 40 al 70% en moles, con respecto a los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico C₉-C₁₈ alifático o de un derivado de ácido dicarboxílico C₉-C₁₈;
- b-1) del 30 al 60% en moles, con respecto a los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;
- c-1) del 98 al 100% en moles, con respecto a los componentes a y b, de un diol C₃-C₈;
- 10 d-1) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de al menos un alcohol trivalente;
- e-1) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de un agente de extensión de cadena; y
- ii) del 5 al 55% en peso, con respecto al peso total de los componentes i y ii, de un poliéster II, que está compuesto por:
- 15 a-2) del 40 al 70% en moles, con respecto a los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico C₄-C₆ alifático o de un derivado de ácido dicarboxílico C₄-C₆;
- b-2) del 30 al 60% en moles, con respecto a los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;
- c-2) del 98 al 100% en moles, con respecto a los componentes a y b, de un diol C₃-C₆;
- 20 d-2) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de al menos un alcohol trivalente;
- e-2) del 0 al 2% en peso, con respecto al peso total de los componentes a a e, de un agente de extensión de cadena;
- iii) del 10 al 25% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros i a iv, de carbonato de calcio; y
- iv) del 3 al 15% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros i a iv, de talco.
- 25 2. Mezcla de poliésteres biodegradable según la reivindicación 1, en la que el componente de diácido a-1 del poliéster I es ácido sebácico o un derivado de ácido sebácico.
3. Mezcla de poliésteres biodegradable según la reivindicación 1 ó 2, en la que el componente de diácido a-2 del poliéster II es ácido adípico o un derivado de ácido adípico.
- 30 4. Mezcla de poliésteres biodegradable según la reivindicación 1, en la que el poliéster I presenta un MVR según la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de desde 0,5 hasta 10,0 cm³/10 min.
5. Mezcla de poliésteres biodegradable según la reivindicación 1, en la que el poliéster I presenta un MVR según la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de desde 0,5 hasta 6,0 cm³/10 min.
6. Mezcla de poliésteres biodegradable según la reivindicación 1, en la que el poliéster II presenta un MVR según la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de desde 0,5 hasta 10,0 cm³/10 min.
- 35 7. Mezcla de poliésteres biodegradable según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que se añaden del 0 al 50% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros, de uno o varios polímeros v) seleccionados del grupo que consiste en: poli(ácido láctico), policaprolactona, polihidroxialcanoato, almidón o poliéster, producido a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y de un dihidroxicompuesto alifático.
- 40 8. Mezcla de poliésteres biodegradable según la reivindicación 7, en la que se utiliza del 5 al 45% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros, de policaprolactona (PCL) o un poliéster alifático seleccionado

del grupo que consiste en: poli(succinato de butileno) (PBS), poli(adipato de butileno) (PBA), poli(adipato-succinato de butileno) (PBSA), poli(sebacato-succinato de butileno) (PBSSe), poli(sebacato de butileno) (PBSe) y poli(succinato de etileno) (PES).

5 9. Mezcla de poliésteres biodegradable según la reivindicación 7, en la que se utiliza del 5 al 45% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros, de almidón y/o un polihidroxicanoato.

10. Mezcla de poliésteres biodegradable según la reivindicación 7, en la que se utiliza del 5 al 25% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros, de poli(ácido láctico).

10 11. Mezcla de poliésteres biodegradable según una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que se utiliza del 0,1 al 1,5% en peso, con respecto al peso total de las mezclas de polímeros, de al menos un estabilizador, un agente de nucleación, un agente lubricante y de desmoldeo, un tensioactivo, una cera, un agente antiestático, un agente antivaho, un colorante, un pigmento, un absorbedor de UV, un estabilizador de UV u otro aditivo de plástico.

12. Uso de la mezcla de poliésteres según una de las reivindicaciones 1 a 11, para la producción de bolsas de la compra, sacos de compost o revestimientos interiores para el contenedor de residuos orgánicos.

15 13. Uso de la mezcla de poliésteres según una de las reivindicaciones 1 a 11, para la producción de productos agrícolas seleccionados del grupo que consiste en láminas de mantillo, láminas de recubrimiento, partículas espumantes para la aireación del suelo, láminas para silos, cintas de lámina, tejidos, tejidos no tejidos, pinzas, materiales textiles, hilos retorcidos, redes de pesca, envases secundarios, sacos para materiales pesados, macetas.