

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 302**

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/EP2013/073339**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14075997**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2013 E 13792625 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2920245**

54 Título: **Mezcla poliestérica biodegradable**

30 Prioridad:

15.11.2012 EP 12192804

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

06.07.2017

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 2 622 302 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 poliestérica biodegradable

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

- 5 i) 71 a 91 % en peso, respecto del peso total de los componentes i y ii, de un poliéster I, el cual está estructurado a partir de:
- a-1) 40 a 70 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico alifático de C₉-C₁₈ o de un derivado de ácido dicarboxílico de C₉-C₁₈;
- b-1) 30 a 60 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;
- 10 c-1) 98 a 100 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un diol de C₃-C₆;
- d-1) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un alcohol al menos trihídrico;
- e-1) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a a e, de un extensor de cadena; y
- ii) 9 a 29 % en peso, respecto del peso total de los componentes i y ii, de un poliéster II, el cual está estructurado a partir de:
- 15 a-2) 40 a 70 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico alifático de C₄-C₆ o de un derivado de ácido dicarboxílico de C₄-C₆;
- b-2) 30 a 60 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;
- c-2) 98 a 100 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un diol de C₃-C₆;
- 20 d-2) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un alcohol al menos trihídrico;
- e-2) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a a e, de un extensor de cadena.

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

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

Por biodegradabilidad en estos documentos se entiende la capacidad de convertirse en compost de acuerdo con la norma DIN EN 13432. El compostaje se refiere a la descomposición en plantas industriales de compostaje y significa que después de un tiempo establecido en condiciones definidas de temperatura, oxígeno y humedad en presencia de microorganismos un material tiene que descomponerse en más de 90% en agua, dióxido de carbono y biomasa.

30 Un compostaje jardín casero transcurre por lo regular a temperatura más baja de modo que los tiempos de putrefacción de los residuos del jardín y, por consiguiente, las velocidades de descomposición del plástico que va a investigarse son ostensiblemente más largos. Un ensayo estandarizado internacional para el compostaje en jardines caseros es la ISO 20200 (2004).

35 Para la determinación de la biodegradabilidad aeróbica completa en el suelo ha sido desarrollada la DIN EN ISO 17556. La descomposición completa en el suelo es de gran importancia principalmente para aplicaciones en plástico en el sector agrario como, por ejemplo, películas de mantillo, láminas protectoras, láminas para silo, cintas de película, tejidos, no tejidos, pinzas, textiles, hilos, redes de pesca, envolturas exteriores, bolsas para productos pesados y macetas. También deben considerarse aplicaciones de espuma como para la aireación de suelos. Los poliésteres conocidos de la bibliografía pueden no siempre cumplir los requisitos establecidos respecto de su descomposición en el suelo.

40 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención fue suministrar polímeros que satisficieran por una parte los prerrequisitos industriales de los materiales para aplicaciones modernas de extrusión y de moldeo por inyección y simultáneamente tuvieran una descomposición mejorada y acelerada en el suelo en comparación con los componentes individuales: poliéster I y polyester II.

45 Por consiguiente, se ha encontrado la mezcla poliestérica biodegradable mencionada al principio la cual contiene:

- i) 71 a 91 % en peso, respecto del peso total de los componentes i y ii, de un poliéster I, el cual está estructurado a partir de:
- a-1) 40 a 70 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico alifático de C₉-C₁₈ o de un derivado de ácido dicarboxílico de C₉-C₁₈;
- 5 b-1) 30 a 60 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;
- c-1) 98 a 100 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un diol de C₃-C₆;
- d-1) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un alcohol al menos trihídrico;
- e-1) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a a e, de un extensor de cadena; y
- 10 ii) 9 a 29 % en peso, respecto del peso total de los componentes i y ii, de un poliéster II, el cual está estructurado a partir de:
- a-2) 40 a 70 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico alifático de C₄-C₆ o de un derivado de ácido dicarboxílico;
- 15 b-2) 30 a 60 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico,
- c-2) 98 a 100 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un diol de C₃-C₆;
- d-2) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un alcohol al menos trihídrico;
- e-2) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a a e, de un extensor de cadena.
- 20 Las láminas de poliéster biodegradables pueden emplearse, por ejemplo, como películas de mantillo. Aquí, además del requisito de alta resistencia al desgarre, es decisiva la estabilidad frente a la luz del sol, principalmente para películas de mantillo transparentes. Las películas de mantillo teñidas de negro (negro de humo) disponen ya de un efecto absorbente de UV, aunque también se absorbe la radiación calorífica por lo cual traspasa menos calor hasta el suelo y, por lo tanto, para determinados tipos de cultivo como, por ejemplo, melones, maíz, puede lograrse un superior rendimiento/anticipación de cosecha.
- 25 A partir del documento WO 2009/071475 se conocen películas de mantillo a base de polietileno, por ejemplo, que contienen hidroxifenil-triazinas en calidad de estabilizantes. Las películas de poliéster biodegradables no se describen explícitamente en el documento WO 2009/071475. Las películas de mantillo transparentes biodegradables a base de un poliéster biodegradable que se componen de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y un compuesto alifático de dihidroxilo presentan con frecuencia en la práctica un tiempo de vida útil demasiado corto de solamente 2 semanas,
- 30 según el espesor de la pared. Para la estabilización frente a UV de las películas de mantillo se recomiendan habitualmente protectores de luz solar, tales como absorbentes de UV y estabilizadores HALS, o una combinación de ambos. Los absorbentes de UV filtran la fracción ultravioleta de la luz, por lo cual la energía de la luz absorbida se transforma en calor. Empleando estabilizadores HALS, en el polímero se suprime la reacción de productos de disociación formados por foto-oxidación. Mediante la combinación de las sustancias activas mencionadas se logra un
- 35 efecto sinérgico para la contención de los dos diferentes mecanismos de daño. Las investigaciones en poliésteres parcialmente aromáticos de la marca Ecoflex® (BASF SE) han revelado que los absorbentes de UV a base de hidroxifenil-triazina, tales como Tinuvin® 1577, incluso en combinación con un estabilizante HALS tal como Tinuvin® 111 o los absorbentes de UV a base de benzofenona tal como Uvinul® 3008, conduce a un determinado efecto estabilizante que sin embargo, de lejos, no es suficiente para las películas de mantillo transparentes, principalmente con pequeño
- 40 espesor de pared.
- Además, estas películas de mantillo no convencen ante todo en formas delgadas de realización (por debajo de 30 micras) respecto de su resistencia al desgarre.
- Por lo tanto, fue objetivo de la presente invención suministrar además películas de mantillo biodegradables, preferiblemente transparentes, con largos tiempos de vida útil en el campo (sobre la tierra), resistencia superior al
- 45 desgarre y simultáneamente descomposición completa en el suelo (bajo la tierra).
- Por consiguiente, se ha desarrollado una mezcla poliésterica que contiene, además de los componentes i e ii según la invención, el absorbente de UV 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol, y es particularmente adecuada para aplicaciones agrícolas.

A continuación se describe más detalladamente la invención.

Teóricamente, para la preparación de las mezclas de poliéster biodegradables según la invención como componente i se toman en consideración todos los poliésteres I y como componente ii se toman en consideración todos los poliésteres II a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos de aromáticos y un compuesto alifático de dihidroxilo, 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) de acuerdo con la invención también han de entenderse derivados de poliéster que presentan una fracción pequeña de estructuras parciales como poliesteresteres, poliesteramidas, polieteresteramidas o poliesteruretano. Los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados incluyen poliésteres lineales (WO 92/09654). Se prefieren poliésteres parcialmente aromáticos de cadena extendida y/o ramificados. Estos últimos se conocen de los documentos nombrados al principio, WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o der WO 98/12242, a los cuales se hace referencia de manera expresa. Las mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos también se toman en consideración. Los desarrollos interesantes más tempranos se basan en materias primas renovables (véanse los documentos WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 y WO-A 2010/034710).

La preparación de los poliésteres I y II según la invención se efectúa de preferencia de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO 2009/127556. El procedimiento descrito es adecuado en la medida que se hagan accesibles poliésteres con alta viscosidad y simultáneamente bajo índice ácido mediante una operación cuidadosa. El índice ácido bajo es un prerrequisito para la reacción efectiva con diisocianatos, de modo que puedan ajustarse de manera sencilla y metódica valores bajos de MVR de acuerdo con la invención. Los poliésteres con una tasa de volumen de fusión (MVR) de acuerdo con la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 0,5 a 6,0 cm³/10min, principalmente de 0,8 a 5 cm³/10min han demostrado ser particularmente adecuados para la fabricación de películas muy delgadas, resistentes al desgarre, simultáneamente con alta resistencia a la penetración.

A continuación se explica más detalladamente el procedimiento continuo, descrito en el documento WO 2009/127556. A este respecto, una combinación compuesta de 1,4-butandiol, ácido sebácico, ácido tereftálico y, en caso dado, otros comonomeros, sin adición de un catalizador se mezcla para obtener una pasta, o de manera alternativa los ésteres líquidos de los ácidos dicarboxílicos y el compuesto de dihidroxilo y opcionalmente otros comonomeros, se alimentan al reactor sin adicionar un catalizador y

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

2. En una segunda etapa, opcionalmente con la cantidad residual del catalizador, el producto de transesterificación o de esterificación obtenido según 1.), es precondensado continuamente de manera preferida en un reactor de torre, en cuyo caso la corriente de producto se introduce en contracorriente por medio de una cascada de película caída y los vapores de reacción se retiran in situ de la mezcla de reacción hasta lograr un índice de viscosidad según la norma DIN 53728 de 20 a 60 mL/g;

3. En una tercera etapa, el producto que puede obtenerse de 2.) es policondensado continuamente, de preferencia en un reactor de jaula, hasta lograr un índice de viscosidad según la norma DIN 53728 de 70 a 130 mL/g y

4. En una cuarta etapa, el producto que puede obtenerse de 3.) se hace reaccionar en una reacción de poliadición con un extensor de cadena en un extrusor, un reactor de List o un mezclador estático hasta lograr un índice de viscosidad según la norma DIN 53728 de 160 a 250 mL/g.

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

Los poliésteres I se estructuran preferiblemente tal como sigue:

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

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

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

d-1) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un alcohol al menos trihídrico;

e-1) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a a e, de un extensor de cadena.

El término ácidos dicarboxílicos de C₉-C₁₈ (componente a-1) significa preferentemente ácido azelaico, ácido sebáico, ácido brasílico, ácido 1,18-dicarboxílico de C₁₈ o los derivados correspondientes del ácido dicarboxílico. El ácido sebáico y sus derivados son particularmente bien adecuados como componente a-1. Los ácidos dicarboxílicos mencionados antes son accesibles hoy en día a partir de materias primas renovables.

- 5 El ácido dicarboxílico alifático (a) y el ácido tereftálico (b) pueden emplearse como ácido libre o en forma de derivados formadores de éster. Como derivados formadores de éster pueden mencionarse principalmente los ésteres dialquílicos de 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. También pueden emplearse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos.

- 10 En este caso, los ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres pueden emplearse individualmente o como mezcla.

Por lo regular, al comienzo de la polimerización se ajusta el diol (c) a los diácidos (a y b) en una relación de diol diácidos de 1,0 a 2,5 : 1 y de preferencia 1,3 a 2,2 : 1. Durante la polimerización se extraen las cantidades excesivas de diol de modo que al final de la polimerización se establece una proporción aproximadamente equimolar. Por aproximadamente equimolar se entiende una proporción de diol/ácidos dicarboxílicos de 0,98 a 1,0 : 1.

- 15 Como alcoholes (d) al menos trihídricos se consideran a manera de ejemplo 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetiloletano; pentaeritritol, polietertrioles y principalmente glicerina. Por medio de los componentes d pueden estructurarse poliésteres biodegradables i con una viscosidad estructural. El comportamiento geológico de las fusiones se mejora; los poliésteres biodegradables pueden elaborarse más fácilmente, por ejemplo pueden estirarse mejor para formar películas mediante solidificación de la fusión.

- 20 Los extensores de cadena e representa en isocianatos polifuncionales y principalmente difuncionales, isocianuratos, oxazolinas, anhídridos de ácido carboxílico o epóxidos.

- 25 Por epóxidos se entiende principalmente un copolímero que contiene grupos epóxido a base de estireno, acrilatos y/o metacrilatos. Las unidades que llevan grupos epóxidos son, preferiblemente, (met)acrilatos de glicidilo. Han demostrado ser ventajosos copolímeros con una fracción de metacrilato de glicidilomayor que 20, de modo particularmente preferido mayor que 30 y de modo principalmente preferido mayor que 50% en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros es preferiblemente de 150 a 3000 y de modo principalmente preferido de 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular medio (medio de peso) M_w de los polímeros es preferentemente de 2000 a 25.000, principalmente de 3000 a 8.000. El peso molecular medio (medio de número) M_n de los polímeros es preferentemente de 400 a 6.000, principalmente de 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) se encuentra en general entre 1,5 y 5. Los copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo mencionado antes se venden, por ejemplo, por la BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl® ADR. Como extensor de cadena es particularmente adecuado ist Joncryl® ADR 4368.

Como extensores de cadena bifuncionales e son adecuados los siguientes compuestos:

- 35 Por un diisocianato aromático se entienden ante todo diisocianato-2,4 de tolueno, diisocianato-2,6 de tolueno, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato-1,5 de naftileno o diisocianato de xilileno. Entre estos particularmente se prefieren diisocianato de 2,2', 2,4'- y 4,4'-difenilmetano. En términos generales, estos últimos de isocianatos se emplean como una mezcla. En cantidades inferiores, por ejemplo de hasta 5% en peso, respecto del peso total los diisocianatos también pueden contener grupos uretiona, por ejemplo para enmascarar los grupos isocianato.

- 40 Por un diisocianato alifático en el contexto de la presente invención se entienden ante todo diisocianatos de alquileo lineales o ramificados o diisocianatos de cicloalquileo con 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofozona o bis(4-isocianatociclohexano) de metileno. Diisocianatos alifáticos particularmente preferidos son diisocianato de isofozona y principalmente diisocianato de 1,6-hexametileno.

- 45 Los isocianuratos preferidos incluyen los isocianuratos alifáticos que se derivan de diisocianatos de alquileo o de diisocianatos de cicloalquileo con 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo diisocianato de isofozona o bis(4-isocianatociclohexano) de metileno. En este caso, los diisocianatos de alquileo pueden ser tanto lineales como también ramificados. De manera particular se prefieren isocianuratos que se basan en diisocianato de n-hexametileno como, por ejemplo, trímeros cíclicos, pentámeros u oligómeros superiores del diisocianato de 1,6-hexametileno.

2,2'-Bisoxazolininas pueden obtenerse en términos generales mediante el procedimiento de Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 11 (1972), páginas 287-288. Bisoxazolininas particularmente preferidas son aquellas en las cuales R¹ es un enlace simple, un grupo alquileo (CH₂)_z, en el cual z = 2, 3 o 4 tal como metileno, etan-1,2-diilo, propan-1,3-diilo, propan-1,2-diilo, o un grupo fenileno. Como bisoxazolininas particularmente preferidas pueden mencionarse 2,2'-bis(2-oxazolinina),

bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano o 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, principalmente 1,4-bis(2-oxazolinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benceno o 1,3-bis(2-oxazolinil)benceno.

5 Los poliésteres I presentan por lo regular un peso molecular medio del número (Mn) en el intervalo de 5000 a 100000, principalmente en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 15000 a 50000 g/mol, un peso molecular medio de peso (Mw) de 30000 a 300000, de preferencia 60000 a 200000 g/mol y una relación Mw/Mn de 1 a 6, de preferencia 2 a 4. El índice de viscosidad se encuentra entre 30 y 450, de preferencia de 50 a 400 g/mL (medido en o-diclorobenceno/fenol (relación de peso 50/50). El punto de fusión se encuentra en el intervalo de 85 a 150, preferiblemente en el intervalo de 95 a 140°C.

10 Los poliésteres I presentan por lo regular una tasa de volumen de fusión (MVR) de acuerdo con EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 0,5 a 10,0 cm³/10min, de preferencia de 0,8 a 5 cm³/10min.

El poliéster II está compuesto tal como sigue:

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

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

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

d-2) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a y b, de un alcohol al menos trihidrico;

e-2) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a a e, de un extensor de cadena.

20 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 tiene la cadena más corta que el componente de ácido dicarboxílico a-1. Por ácido dicarboxílico de C₄-C₆ se entiende ácido succínico, ácido glutárico y de modo particularmente preferido ácido adípico. Los ácidos dicarboxílicos ácido succínico y ácido adípico son hoy en día accesibles a partir de materias primas renovables. Las definiciones restantes b-2, c-2, d-2, e-2 del poliéster II corresponden a las definiciones b-1, c-1, d-1, e-1 indicadas antes para el poliéster I.

25 La preparación de los poliésteres II puede efectuarse, por ejemplo, de acuerdo con métodos descritos antes. Opcionalmente, en el caso de la preparación de los poliésteres II, se emplean menos extensores de cadena e o puede prescindirse completamente de los extensores de cadena e. También pueden establecerse condiciones de reacción más suaves o tiempo de reacción más breves en el procedimiento descrito antes y conocido del documento WO 2009/127556 con el fin de realizar una velocidad de volumen de fusión (MVR) de acuerdo con la norma EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de por ejemplo 0,5 a 10,0 cm³/10min. Por poliésteres II parcialmente aromáticos se entienden principalmente poli (tereftalato-co-adipato de butileno) (PBAT). Los productos comerciales PBAT tales como Ecoflex® F (BASF SE) y Eastar® Bio, Origo-Bi® (Novamont) son poliésteres II preferidos.

35 La biodegradabilidad mejorada en el suelo se presenta principalmente cuando el poliéster I en la mezcla poliésterica de la invención forma la fase continua o co-continua, y principalmente la relación de mezcla de poliéster I a poliéster II es como sigue:

Las mezclas de poliéster que contienen 71 a 91 % en peso, de modo particularmente preferido 80 a 90 % en peso, respecto de los componentes i y ii, del poliéster I y 9 a 29 % en peso, de modo particularmente preferido 10 a 20 % en peso, respecto de los componentes i y ii, del poliéster II.

40 En la relación de mezcla reivindicada, la mezcla de polímeros según la invención muestra una biodegradabilidad mejorada en el suelo de acuerdo con DIN EN ISO 17556 en comparación con los componentes individuales correspondientes: poliéster I y poliéster II.

La adición del poliéster II a las mezclas de la invención conduce además a un mejoramiento de la resistencia a la penetración. Este efecto es particularmente pronunciado en mezclas de poliéster con carga, si se usan adicionalmente 5 a 25 % en peso, respecto del peso total de la mezcla de polímero, de ácido poliláctico.

45 Una resistencia excelente al desgarre y una resistencia alta a la penetración se observa en mezclas de polímeros que comprenden poliésteres I con una tasa de volumen de fusión (MVR) de acuerdo con EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 0,5 a 2,0 cm³/10min y poliésteres II con una tasa de volumen de fusión (MVR) de acuerdo con EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 2,5 a 10,0 cm³/10min y 10 a 35 % en peso, respecto del peso total de la mezcla de polímero, de materiales de carga como, de preferencia, carbonato de calcio y talco.

Por consiguiente, la mezcla poliestérica puede contener otros ingredientes. La mezcla poliestérica, que incluye todos los otros ingredientes, se denomina en lo sucesivo mezcla polimérica.

5 El carbonato de calcio puede emplearse, por ejemplo, en un 10 a un 25 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido 12 a 28 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica. Entre otros, el carbonato de calcio de la compañía Omya aprobado ser adecuado. El carbonato de calcio presenta por lo regular un tamaño medio de partícula de 0,5 a 10 micrómetros, preferiblemente de 1 - 5, de modo particularmente preferido de 1 - 2,5 micrómetros.

10 El talco puede emplearse por ejemplo en 3 a 15 % en peso, preferiblemente 5 a 10 % en peso, de modo particularmente preferido de 5 a 8 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica. Entre otros, el talco de la compañía mondo Minerals ha demostrado ser adecuado. El talco presenta por lo regular un tamaño medio de partícula de 0,5 - 10, preferiblemente de 1 - 8, de modo particularmente preferible de 1 - 3 micrómetros.

Además de los materiales de carga carbonato de calcio y talco, pueden estar contenidos otros minerales tales como: grafito, yeso, negro de humo, 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.

15 Las fibras naturales son por lo regular fibras de celulosa, fibras de kenaf, fibras de cáñamo, harina de madera o cáscaras de patata. Se emplean de preferencia en 1 a 20 % en peso respecto de la mezcla polimérica.

20 Los minerales que incluyen los materiales de carga carbonato de calcio y talco también pueden emplearse como nanomateriales de carga. Los nano materiales de carga son principalmente filosilicatos en forma de partículas finas, preferiblemente minerales arcillosos, de modo particularmente preferido montmorillonita que contiene minerales arcillosos, cuya superficie ha sido modificada con una o varias sales de amonio cuaternario y/o sales de fosfonio y/o sales de sulfonio. Como minerales arcillosos se prefieren montmorillonita y bentonita naturales.

En total, a las mezclas poliestéricas pueden adicionarse, por ejemplo, materiales de carga en un 10 a un 35 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica.

25 En una forma preferida de realización, a las mezclas poliestéricas pueden adicionarse otros polímeros seleccionados del grupo compuesto por: poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, almidones o poliésteres, preparados a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto alifático de dihidroxilo.

El poli(ácido láctico) se adiciona de preferencia en una cantidad de 5 a 25 % en peso, de modo particularmente preferido de 6 a 12 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica.

El PLA se emplea preferiblemente con el siguiente perfil de propiedades:

- 30
- una tasa de volumen de fusión (MVR) de acuerdo con EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 0.5 a 30 principalmente 2 a 40 cm³/10min)
 - un punto de fusión por debajo de 240° C;
 - un punto de transición vítrea (Tg) mayor que 55°C
 - un contenido de agua menor que 1000 ppm
- 35
- un contenido residual de monómeros (lactida) de menos de 0,3%.
 - un peso molecular de más de 80 000 Dalton.

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

40 Adicionando PLA en el intervalo de cantidades reivindicado, las propiedades (resistencia a la penetración y resistencia al desgarre) de las películas poliestéricas preparadas a partir de la mezcla polimérica pueden mejorarse una vez más de manera ostensible. También pueden emplearse mezclas de PLA de flujo fácil y altamente viscosas.

Los poliésteres alifáticos pueden emplearse además de preferencia en un 5 a 45 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica.

45 Por poliésteres alifáticos también se entienden poliésteres compuestos por 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 compañía Showa Highpolymers bajo el nombre Bionolle y por la compañía Mitsuahi bajo el nombre GSPla. Los desarrollos más recientes están descritos en el documento WO-A 2010/034711.

Efectos similares se encuentran cuando a las películas poliestéricas se adicionan 10 a 35 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica, de un polihidroxialcanoato o de un almidón.

5 Por polihidroxialcanoatos se entienden en primer lugar poli-4-hidroxitiratos y poli-3-hidroxitiratos y copoliésteres de los poli-hidroxitiratos mencionados previamente con 3-hidroxitirato, 3-hidroxihexanoato y/o 3-hidroxi-octanoato. Los poli-3-hidroxitiratos se vende, por ejemplo, por la compañía PHB Industrial bajo los nombres de marca Biocycle® y por la compañía Tianan bajo el nombre Enmat®. Los poli-3-hidroxitirato-co-4-hidroxitiratos se conocen principalmente de la compañía Metabolix. Se venden bajo el nombre comercial Mirel®. Los poli-3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoatos son conocidos de la compañía P&G o Kaneka. Los poli-3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoatos presentan por lo regular una fracción de 3-hidroxihexanoato de 1 a 20 y de preferencia de 3 a 15 % molar respecto del polihidroxialcanoato. Los polihidroxialcanoatos presentan por lo regular un peso molecular Mw de 100.000 a 1.000.000 y de preferencia de 300.000 a 600.000.

15 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 incluso con superficie modificada (véanse los documentos EP-A 937120, EP-A 947559, EP-A 965615). Las mezclas poliméricas de la invención que contienen 10 a 35 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica, de almidones termoplásticos o no termoplásticos, presentan tanto una buena degradabilidad en el suelo como también buenas propiedades mecánicas tales como, principalmente, una alta resistencia al desgarre. Por lo tanto, estas mezclas que contienen almidón son una alternativa interesante a aquellas que contienen material de carga (que contienen calcio y/o talco), mencionadas antes, en caso dado incluso en combinación con mezclas poliméricas que contienen material de carga.

25 Además, la película poliestérica de la invención puede contener otros aditivos conocidos por el especialista. Por ejemplo, los aditivos habituales en la industria de los plásticos: estabilizadores, agentes de nucleación, lubricantes y agentes de separación tales como estearatos (principalmente estearato de calcio); plastificantes tales como, por ejemplo, citratos (principalmente citrato de acetil-tributilo), ésteres de ácido glicérico como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol, tensoactivos como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras tales como, por ejemplo, erucamida, estearamida o behenamida, cera de abejas o ésteres de cera de abejas; agente antiestático, absorbentes de UV; estabilizadores de UV; agentes antiempañantes o colorantes. Los aditivos se usan en concentraciones de 0 a 2 % en peso, principalmente de 0,1 a 2 % en peso, respecto de la película poliestérica de la invención. Los plastificantes pueden estar presentes en la película poliestérica de la presente invención en un 0,1 a un 10 % en peso.

30 Como absorbentes de UV de preferencia se usan 0,1 a 1,5 % en peso, de modo particularmente preferido 0,5 a 1,2 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica, de 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol. La preparación y las propiedades del absorbente de UV vi son conocidas del documento WO 2009/071475. En conexión con esto remítase explícitamente al documento WO 2009/071475.

40 A las mezclas poliméricas, principalmente a las mezclas que contienen poli(ácido láctico), también pueden adicionarse 0 a 1 % en peso, preferiblemente 0,01 a 0,8 % en peso, de modo particularmente preferido 0,05 a 0,5 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de un copolímero que contiene grupos epóxido a base de estireno, acrilatos y/o metacrilatos. Las unidades que portan grupos epóxido son preferentemente (met)acrilatos de glicidilo. Han demostrado ser ventajosos los copolímeros con una fracción de metacrilato de glicidilo de más de 20, de modo particularmente preferido de más de 30 y de modo principalmente preferido de más de 50% en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros es de preferencia 150 a 3000 y de modo principalmente preferido 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular medio (medio de peso) Mw de los polímeros es de preferencia de 2000 a 25.000, principalmente 3000 a 8.000. El peso molecular medio (medio de número) Mn de los polímeros es de preferencia de 400 a 6.000, principalmente de 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) encuentra en términos generales entre 1,5 y 5. Los copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo mencionado antes se venden, por ejemplo, por la compañía BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl® ADR. Joncryl® ADR 4368 es particularmente adecuado. El componente V se emplea principalmente en mezclas poliestéricas que contienen PLA.

Una forma preferida de realización está dirigida a mezclas poliestéricas biodegradables de la siguiente composición:

- 50 i) 71 a 91 % en peso, de preferencia 80 a 90 % en peso, respecto de los componentes i y ii, de un poliéster I;
- ii) 9 a 29 % en peso, de preferencia 10 a 20 % en peso, respecto de los componentes i y ii, de un poliéster II;
- iii) 0 a 25 % en peso, de preferencia 10 a 25 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de carbonato de calcio;
- iv) 0 a 15 % en peso, de preferencia 3 a 10 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de talco;

v) 0 a 50 % en peso, de preferencia 5 a 45 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de uno o de varios polímeros seleccionados del grupo compuesto por: poli(ácido láctico), policaprolactona, polihidroxicanoato, almidones o poliésteres preparados a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto alifático de dihidroxilo; principalmente se prefieren 5 a 25 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de poli(ácido láctico);

5 vi) 0 a 2 % en peso, de preferencia 0,1 a 1,5 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a vi, de al menos un estabilizador, un agente de nucleación, un lubricante y un agente de separación, un tensoactivo, una cera, un agente antiestático, un agente antiempañante, un colorante, un pigmento, un absorbente de UV, un estabilizador de UV u otro aditivo de plástico; principalmente se prefiere el absorbente de UV 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol.

10 En el sentido de la presente invención se satisface la característica "biodegradable en el suelo" para mezclas poliméricas cuando estas mezclas poliméricas de conformidad con la norma DIN EN ISO 17556 tienen un grado porcentual de la biodegradación en 2 años de al menos 90%. Adicionalmente debe estudiarse la ecotoxicología de los productos empleados y mantener los límites de los metales pesados (véase certificación de Vicottes "ok biodegradable soil"). La biodegradación aeróbica completa en el suelo puede medirse midiendo la demanda de oxígeno en un
15 respirómetro o la cantidad, absoluta o relativa, de dióxido de carbono generado en relación con la celulosa.

En términos generales, la biodegradabilidad conduce a que el poliéster o las mezclas poliéstericas se convierta(n) durante un lapso adecuado y detectable en dióxido de carbono, agua y biomasa. La degradación puede efectuarse de manera enzimática, hidrolíticamente, por oxidación y/o por acción de radiación electromagnética, por ejemplo radiación
20 UV, y en la mayoría de los casos, en una parte predominante, mediante la acción de microorganismos tales como bacterias, levaduras, hongos y algas.

La biodegradabilidad en el sentido de la capacidad de volverse compost, puede cuantificarse a manera de ejemplo mezclando poliéster con compost y almacenando por un tiempo determinado. A manera de ejemplo, de acuerdo con la norma DIN EN 13432 (que hace referencia a la norma ISO 14855) se hace fluir aire libre de CO₂ a través de compost
25 madurado durante el compostaje y el compost madurado se somete a un programa de temperatura definido. En este caso la biodegradabilidad se define mediante la relación de la liberación de CO₂ neto de la muestra (después de hacer la deducción del CO₂ liberado por el compost sin la muestra) a la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra), como un grado porcentual de la biodegradación. El poliéster o las mezclas poliéstericas biodegradables muestran por lo regular, ya después de algunos días del compostaje, indicios
30 claros de degradación, como crecimiento de hongos, formación de grietas y huecos. Otros métodos para la determinación de la biodegradabilidad se describen, por ejemplo, en las normas ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4.

Las mezclas poliéstericas biodegradables mencionadas al principio son adecuadas para la fabricación de redes y tejidos, películas tubulares, películas de tipo Chill-Roll (rodillo de enfriamiento), con y sin una orientación en otra etapa del procedimiento, con y sin metalización o recubrimiento de SiOx.

35 Principalmente son adecuadas las mezclas poliéstericas definidas al inicio, que contienen los componentes i) a vi), para películas tubulares y películas de estiramiento. Posibles aplicaciones son aquí las bolsas de fondo plegado (reforzado), bolsas de lado cosido, bolsas de compra con orificio de agarre, etiquetas termorretráctiles o bolsas de compra tipo camiseta, inliner (bolsas de películas plásticas), bolsas para productos pesados, bolsas para congelador, bolsa de compostaje, láminas agrícolas (películas de mantillo), bolsa de lámina para empacar productos alimenticios, lámina de sello desprendible, transparente u opaca, lámina de sello que puede soldarse, transparente u opaca,
40 envoltura de embutidos, película para ensalada, papel plástico para envolver (película que puede estirarse) para frutas y verduras, carne y pescado, película que puede estirarse para envolver palés, película para redes, películas de empaque para refrigerios, barritas de chocolate y de cereales, láminas de tapa pelables para empaques de productos lácteos (yogurt, crema, etc.), frutas y verduras, empaques semirrígidos para embutidos y quesos ahumados.

45 Las mezclas poliéstericas que contienen los componentes i a vi) después de la extrusión en una lámina tubular, colada o prensada, de una o de varias capas, presenta una resistencia al desgarre ostensiblemente superior (de acuerdo con la norma EN ISO 6383-2:2004) en comparación con mezclas que no tienen los componentes ii a v). La resistencia al desgarre es una propiedad de producto muy importante, ante todo en el campo de las películas (tubulares) delgadas, por ejemplo para bolsas de basura biológica o bolsas para la compra con paredes delgadas (por ejemplo bolsas para la compra en forma de camisetas, bolsas para frutas). Además, son de importancia particular en las películas de
50 mantillo en el sector agrario.

Las mezclas poliéstericas que contienen los componentes i a vi) también son adecuadas para aplicaciones de espuma tales como, por ejemplo, la aireación del suelo, para macetas de flores o recipientes para plántones.

55 Películas poliéstericas provistas con absorbente de UV (vi) 2-(4,6-bis-bifenil-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-5-(2-etil-(n)-hexiloxi)fenol se emplean principalmente para aplicaciones que se determinan para zonas exteriores tal como el sector de la construcción y principalmente para productos agrarios. Por productos agrarios se entienden películas de mantillo, láminas protectoras, láminas para silo, cintas de película, tejidos, no tejidos, pinzas, textiles, hilos, redes de pesca, envolturas exteriores como bolsas para productos pesados para, por ejemplo, turba, fertilizante, cemento, productos

de protección de plantas, semillas o macetas de flores. Los productos agrarios por lo regular se someten al viento y a la intemperie y principalmente a la luz del sol. Para garantizar una vida útil definida en el campo, tienen que estabilizarse.

Mediciones de aplicación industrial:

- 5 Los pesos moleculares M_n y M_w de los poliésteres parcialmente aromáticos se determinaron de acuerdo con la norma DIN 55672-1. Eluyente: hexafluoroisopropanol (HFIP) + 0,05 % en peso de sal de Ka de ácido trifluoroacético; la calibración se efectuó con un estándar de poli(metacrilato de metilo) con distribución estrecha. La determinación de los índices de viscosidad se efectuó de acuerdo con la norma DIN 53728 parte 3, 3 de enero de 1985, viscosimetría de capilar. Se empleó un viscosímetro Mikro-Ubbelohde, tipo M-II. Como solventes se usó la mezcla: fenol/o-diclorobenceno en proporción de peso 50/50.

Se describe el método de determinación de la MVR (las indicaciones o desviaciones necesarias para la realización de la EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso).

La resistencia al desgarre se determinó por medio de un ensayo de Elmendorf de acuerdo con la norma EN ISO 6383-2:2004 con un instrumento de la compañía ProTear en especímenes con radio constante (43 mm de longitud de grieta).

- 15 El módulo E y el alargamiento a la rotura fueron determinados por medio de un ensayo de tracción en láminas fabricadas mediante el procedimiento de soplado de lámina con un espesor de aproximadamente 30 μm de acuerdo con la norma ISO 527-3.

- 20 En un método A de ensayo Dart Drop (caída del dardo) (ASTM D 1709) en láminas con un espesor de 30 μm fue determinada la energía máxima que necesita un punzón cayendo para penetrar la lámina. Esta energía se expresa en g por el peso del punzón, el cual cae desde una altura determinada sobre la lámina y conduce a un fallo de 50% (véase ASTM en el apéndice).

- 25 Las tasas de degradación de las mezclas poliestéricas biodegradables y de las mezclas preparadas para la comparación se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 17556 (01-12-2012): durante la degradación biológica aeróbica el sustrato se transformó en dióxido de carbono, agua y biomasa por la actividad microbiana. El método descrito aquí permite seguir cuantitativamente la degradación biológica de las muestras poliméricas en el suelo.

- 30 El inóculo estaba compuesto de una mezcla de suelos naturales después de retirar los componentes gruesos con un tamiz de 2 mm. El contenido de agua del inóculo se ajustó a 40-60% de la capacidad máxima de retención de agua de la mezcla de suelos. El valor de pH estaba entre 6 y 8, más particularmente fue igual a 7,2. La muestra del polímero (polvo) se mezcló directamente con el inóculo (1 g de polímero por 500 g de suelo) y se colocó en el reactor. El reactor contenía no solamente un recipiente con solución de hidróxido de potasio para absorber el dióxido de carbono generado sino también un recipiente con agua para prevenir la sequedad del suelo. El reactor se selló de manera hermética para el aire y se almacenó en la oscuridad a 25 °C.

- 35 La cantidad de dióxido de carbono generado se determinó mediante titulación. Después de cada titulación se renovó la solución de hidróxido de potasio y el suelo se mezcló y se humedeció cuando fue necesario.

La degradación biológica fue calculada a partir de la cantidad de dióxido de carbono generado. Para esto tuvo que tomarse en cuenta solamente la emisión de fondo (producción de dióxido de carbono del inóculo sin la muestra del polímero: ensayo en blanco) y conocer el contenido total de carbono orgánico (TOC) de la muestra de polímero.

I. Materiales empleados:

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

- 45 Tereftalato de dimetilo (70,11 kg), 1,4-butandiol (90,00 kg), glicerina (242,00 g), ortotitanato de tetrabutilo (TBOT) (260,00 g) y ácido sebácico (82,35 kg) se cargaron inicialmente en un tanque de 250 L y el aparato fue purgado con nitrógeno. Se destiló metanol hasta una temperatura interna de 200 °C. Después de enfriar hasta aproximadamente 160 °C, la mezcla se condensó al vacío (<5 mbar) hasta una temperatura interna de 250 °C. Después de alcanzar la viscosidad deseada se enfrió a temperatura ambiente. El prepoliéster tenía una viscosidad de IV (índice de viscosidad) = 80 mL/g.

- 50 La extensión de la cadena se llevó a cabo en un amasador Haake Rheocord 9000 con una pieza adicional Rheomix 600. El prepoliéster fue difundido a 220 °C y el material fundido se mezcló gota a gota con 0,9 % en peso, respecto del poliéster I, de HDI (diisocianato de hexametano). El avance de la reacción fue seguido observando el par de fuerzas. La mezcla de reacción se enfrió después de alcanzar el par de fuerzas máximo y el poliéster biodegradable con cadena extendida se retiró y se caracterizó. El poliéster i-1 tenía una MVR de 1,0 $\text{cm}^3/10\text{min}$.

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

El prepoliéster fue preparado de manera análoga al ejemplo 1 y fue mezclado con 0,3 % en peso de HDI (diisocianato de hexametano). El poliéster i-2 tenía una MVR de 4,6 cm³/10min.

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

- 5 Para la preparación del poliéster ii-1 se mezclaron 87,3 kg de tereftalato de dimetilo, 80,3 kg de ácido adípico, 117 kg de 1,4-butandiol y 0,2 kg de glicerina conjuntamente con 0,028 kg de ortotitanato de tetrabutilo (TBOT), y la relación molar entre los componentes de alcohol y el componente ácido fue de 1,30. La mezcla de reacción se calentó a una temperatura de 180 °C y se hizo reaccionar a esa temperatura durante 6 horas. A continuación, la temperatura se elevó a 240 °C y el exceso de compuestos de dihidroxilo se retiró mediante destilación al vacío durante un lapso de 3 horas. Después, a 240 °C, se adicionaron lentamente 0,9 kg de diisocianato de hexametileno durante 1 hora.

El poliéster ii-1 obtenido de esta manera presentó una temperatura de fusión de 119°C y una MVR de 3,1 cm³/10min.

iii-1) Carbonato de calcio del tipo "Omyafilm 764 OM" de la compañía OMYA

iv-1) Talco del tipo "Microtalk IT extra" de la compañía Mondo Minerals

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

- 15 vi-1) Lote A: mezcla maestra al 20 % en peso de Joncryl ADR 4368 en el poliéster ii-1 (véase la preparación en el documento EP-A 1838784)

II. Preparación de la composición

- 20 Las mezclas poliméricas de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 3a se mezclaron en las proporciones de cantidad tal como se indica en las tablas 1 y 2, y fueron compuestas en un extrusor de Coperion ZSK40 MC con zonas de L/D 44 y 11. Las temperaturas de carcasa se encontraban entre 180 y 210°C y la temperatura de la masa entre 240 y 270°C. Los componentes i-1, ii-1, opcionalmente v-1, y vi-1 fueron adicionados por medio de Coldfeed (alimentación en frío) en la zona 1, opcionalmente iii-1 mediante alimentación lateral a la zona 8, y opcionalmente iv-1 mediante alimentación lateral a la zona 5. El número de revoluciones, el rendimiento y todos los otros parámetros de procedimiento fueron optimizados de manera correspondiente para la formación de la composición.

25 III. Fabricación de películas:

Planta de soplado de películas

- 30 La planta de películas tubulares fue operada con un extrusor de una longitud de 25D con un tornillo de 30 mm, el cual estaba equipado con una sección de alimentación lisa y un tornillo de tres zonas. La zona de alimentación fue enfriada a un rendimiento específico máximo de aproximadamente 10-15 kg/h con agua fría. Las temperaturas zonales se seleccionaron de tal manera que la temperatura de masa se encontraba entre 170 y 190 °C. Las temperaturas de boquilla se encontraban en el intervalo de 160-180 °C. El diámetro de las boquillas fue de 80 mm, la anchura de la ranura fue de 0,8 mm. La relación de soplado de 3,5 : 1 dio lugar a un semiperímetro plano del tubo hecho de película de aproximadamente 440 mm.

IV Resultados

- 35 Tabla 1: Degradación en el suelo de polvos molidos de polímero de acuerdo con la norma DIN EN ISO 17556, medida en el dióxido de carbono generado

Ejemplo	1	V3	V4	V5	V1	V2	Celulosa (Referencia)
i-1 [% en peso]	90	70	50	10	100		
ii-1 [% en peso]	10	30	50	90		100	
Tamaño de partícula						<100	
100-300 µm						µm	
Degradación después de 120 días	46,1 %	32,7 %	23,4 %	3,3 %	42,4 %	1,7 %*	80,0 %
Degradación máxima esperada después de 120 días (suposición: sólo i-1 contribuye de manera medible a la degradación)	38,2 %	29,7 %	21,2 %	4,2 %	-	-	-

ES 2 622 302 T3

Ejemplo	1	V3	V4	V5	V1	V2	Celulosa (Referencia)
Diferencia entre degradación medida y esperada	+7,9 %	+3,0 %	+2,2 %	0,9 %	-	-	-
* Resultado de degradación después de 118 días, realizada en las condiciones descritas en la página 18 (sólo tamaño de partícula más pequeño) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 17556.							

5 La tabla 1 muestra la degradación de poliéster I y poliéster II y la degradación de mezclas de los poliésteres I y II en el suelo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 17556. Mientras que el poliéster I puro después de 120 días muestra una degradación de 42,4 %, el poliéster II puro prácticamente no se degrada en el suelo. Aún más sorprendente fue que la mezcla de la invención compuesta por 90 % en peso de poliéster I y 10 % en peso de poliéster II (ejemplo 1) se degrada incluso más rápido en el suelo que el poliéster I puro. Además, se ve que hasta en una fracción de 50 % en peso del poliéster II el valor de degradación se encuentra por encima del valor de degradación máximo anticipado aritméticamente (= degradación de poliéster I [VI] * fracción de poliéster I en la mezcla), aunque ya no por encima del valor del poliéster I. Para las mezclas poliméricas de la invención se presenta una conducta de degradación sinérgicas sorprendente.

Tabla 2: Degradación en el suelo de polvos poliméricos molidos de acuerdo con la norma DIN EN ISO 17556, medida en el dióxido de carbono generado

Ejemplo	2	V1-a	Celulosa (Referencia)
i-1 [% en peso]	52,5	71,5	
i-2 [% en peso]	-	-	
ii-1 [% en peso]	19	-	
ii-1-Fracción*	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 después de 180 días	58,30 %	45,50 %	86,2 %
*Fracción del componente ii-1, respecto del peso total de los componentes i y ii			

15 Los poliésteres I se degradan bien en el suelo en comparación con los poliésteres II. Fue tanto más sorprendente que la mezcla de la invención, compuesta de un poliéster I y de un poliéster II se degrada para nuevamente de manera ostensiblemente más rápida en el suelo que el poliéster I y por lo tanto mejor que cada uno de los dos componentes individuales.

Tabla 3: Resistencia al desgarre y Dart Drop (caída de dardo) de películas con espesores de 30 µm

Ejemplo	3	4	5	V6	V2-a	V1-b
i-1 [% en peso]	64,35	57,2	52,5	28,6	-	
i-2 [% en peso]	-	-	-	-		71,5
ii-1 [% en peso]	7,15	14,3	19	42,9	71,5	-
ii-1-Fracción*	10	20	26,6	60	100	0
iii-1 [% en peso]	14	14	14	14	14	14
iv-1 [% en peso]	6	6	6	6	6	6
v-1 [% en peso]	8	8	8	8	8	8
vi-1 [% en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Espesor de película [µm]	30	30	30	30	30	30
Resistencia al desgarre a 800 g longitudinalmente [mN]	6052	5815	5948	3321	1743	4154
Transversalmente [mN]	4772	3499	3615	1660	1933	5937
Método A de Dart Drop (caída de dardo) [g]	172,5	194,3	184,5	208,5	304,5	153,0
*Fracción del componente ii-1, respecto del peso total de los componentes i y ii						

Los ensayos muestran que los poliésteres II con material de carga (véase V2-a) disponen de una muy buena resistencia a la penetración (Dart Drop o caída de dardo), mientras que los poliésteres I con material de carga (véase V1-b) disponen de una muy buena resistencia al desgarre. Las mezclas poliestéricas de la invención (véanse ejemplos 3 a 5) disponen tanto de una muy buena resistencia al desgarre como también de una buena resistencia a la penetración (Dart Drop).

5

REIVINDICACIONES

1. Mezcla poliésterica biodegradable que contiene:
- i) 71 a 91 % en peso, respecto del peso total de los componentes i y ii, de un poliéster I, el cual está estructurado a partir de:
- 5 a-1) 40 a 70 % molar, respecto de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico alifático de C₉-C₁₈ o de un derivado de ácido dicarboxílico de C₉-C₁₈;
- b-1) 30 a 60 % molar, respecto de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;
- c-1) 98 a 100 % molar, respecto de los componentes a y b, de un diol de C₃-C₆;
- d-1) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a a e, de un alcohol al menos trihídrico;
- 10 e-1) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a a e, de un extensor de cadena; y
- ii) 9 a 29 % en peso, respecto del peso total de los componentes i y ii, de un poliéster II, el cual está estructurado a partir de:
- a-2) 40 a 70 % molar, respecto de los componentes a y b, de un ácido dicarboxílico alifático de C₄-C₆ o de un derivado de ácido dicarboxílico de C₄-C₆;
- 15 b-2) 30 a 60 % molar, respecto de los componentes a y b, de ácido tereftálico o de un derivado de ácido tereftálico;
- c-2) 98 a 100 % molar, respecto de los componentes a y b, de un diol de C₃-C₆;
- d-2) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a e, de un alcohol al menos trihídrico;
- e-2) 0 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a a e, de un extensor de cadena.
2. Mezcla poliésterica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el componente ácido a-1 del poliéster I es ácido sebácico o un derivado de ácido sebácico.
- 20 3. Mezcla poliésterica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la cual el componente de ácido dicarboxílico a-2 del poliéster II es ácido adípico o un derivado de ácido adípico.
4. Mezcla poliésterica biodegradable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual se emplean 10 a 35 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica, de uno o de varios materiales de carga seleccionados del grupo compuesto por: carbonato de calcio, talco, grafito, yeso, negro de humo, 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.
- 25 5. Mezcla poliésterica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 4, en la cual en calidad de materiales de carga se emplean carbonato de calcio y/o talco.
- 30 6. Mezcla poliésterica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 4, en la cual en calidad de materiales de carga se emplean:
- iii) 10 a 25 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica, de carbonato de calcio; y
- iv) 3 a 10 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica, de talco.
- 35 7. Mezcla poliésterica biodegradable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la cual se adicionan 0 a 50 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica, de uno o varios polímeros v) seleccionados del grupo compuesto por:
- poli(ácido láctico), policaprolactona, polihidroxialcanoato, almidón o polyester, preparada a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto alifático de dihidroxilo.
- 40 8. Mezcla poliésterica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 7, en la cual se emplean 5 a 45 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica, de policaprolactona (PCL) o de un poliéster alifático seleccionados del grupo compuesto por: 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), poli(succinato de etileno) (PES) y policaprolactona (PCL).

ES 2 622 302 T3

9. Mezcla poliestérica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 7, en la cual se emplean 5 a 45 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica, de almidón y/o un polihidroxialcanoato.
10. Mezcla poliestérica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 7, en la cual se emplean 5 a 25 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica, de poli(ácido láctico).
- 5 11. Mezcla poliestérica biodegradable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en la cual se emplean 0,1 a 1,5 % en peso, respecto del peso total de la mezcla polimérica, de al menos un estabilizador, agentes de nucleación, lubricante y agente de separación, tensoactivo, cera, agente antiestático, agente antiempañante, colorante, pigmento, absorbentes de UV, estabilizador de UV u otros aditivos de plásticos.
- 10 12. Uso de la mezcla poliestérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para la fabricación de bolsas para la compra, bolsas de compostaje o inliners (bolsas de láminas plásticas) para el cubo de la basura biológica.
13. Uso de la mezcla poli estérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para fabricar productos agrarios seleccionados del grupo compuesto por películas del mantillo, películas protectoras, partículas de espuma para la aireación del suelo, películas de silo, cintas de película, tejidos, no tejidos, pinzas, textiles, hilos, redes de pesca, envolturas exteriores, bolsas para productos pesados y macetas para flores.