

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 812**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2004 PCT/US2004/042436**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2005 WO05063886**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2004 E 04814595 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 1699872**

54 Título: **Combinaciones compatibilizadas de polímeros biodegradables con reología mejorada**

30 Prioridad:

22.12.2003 US 531739 P
30.11.2004 US 999475

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2017

73 Titular/es:

NOVAMONT SPA (100.0%)
Via Giacomo Fauser 8
28100 Novara, IT

72 Inventor/es:

HALE, WESLEY RAYMOND

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 641 812 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

Combinaciones compatibilizadas de polímeros biodegradables con reología mejorada

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a combinaciones de polímeros biodegradables. Preferentemente, la presente invención se refiere a combinaciones de dos biopolímeros, tales como poliésteres biodegradables y poliesteramidas, con el propósito de producir combinaciones con procesabilidad mejorada cuando se procesan con un compatibilizador. Las combinaciones de polímeros biodegradables pueden ser adecuadas para varias aplicaciones.

Antecedentes de la invención

15 Los materiales biodegradables se componen de componentes que, mediante la degradación catalizada por microbios, tienen resistencia mecánica reducida por la reducción del tamaño del polímero a monómeros o cadenas cortas que entonces se asimilan por los microbios. En un entorno aerobio, estos monómeros o cadenas cortas se oxidan en última instancia para dar CO₂, H₂O y nueva biomasa celular. En un entorno anaerobio, los monómeros o cadenas cortas se oxidan en última instancia para dar CO₂, H₂O, acetato, metano y biomasa celular. La biodegradación satisfactoria requiere que se debe establecer un contacto físico directo entre el material biodegradable y la población microbiana activa o las enzimas producidas por la población microbiana activa. Una población microbiana activa útil para degradar las películas y combinaciones de la invención se puede obtener en general de cualquier instalación de tratamiento de aguas residuales urbanas o industriales en la que los influentes (corriente residual) tienen un alto contenido en materiales de celulosa. Además, la biodegradación satisfactoria requiere que se cumplan determinados requisitos físicos y químicos mínimos tales como pH, temperatura, concentración de oxígeno, nutrientes apropiados y nivel de humedad adecuados.

En respuesta a la demanda de biopolímeros, se han desarrollado varios biopolímeros nuevos que se ha demostrado que se biodegradan cuando se desechan en el entorno.

30 Los biopolímeros conocidos en la actualidad tienen propiedades, beneficios y debilidades únicas. Por ejemplo, algunos de los biopolímeros tienen a ser resistentes aunque también bastante rígidos y quebradizos. Esto los convierte en malos candidatos cuando se desean láminas o películas flexibles, tal como para su uso en envoltorios, bolsas y otros materiales de envasado que requieren buena capacidad de flexión y plegado. Para otros biopolímeros, no se cree que se puedan formar películas por soplado a partir de ellos.

Por otra parte, biopolímeros tales como PCL y determinados poliésteres alifáticos-aromáticos disponibles en la actualidad en el mercado son muchas veces más flexibles en comparación con los biopolímeros más rígidos comentados inmediatamente antes. Sin embargo, tienen puntos de fusión relativamente bajos de manera que se tienden a autoadherir cuando se procesan de nuevo y/o se exponen a calor. Aunque se soplan fácilmente para dar lugar a películas, tales películas son difíciles de procesar a gran escala puesto que tenderán a autoadherirse cuando se enrollan para dar bobinas, lo que normalmente se requiere para la venta y el transporte a otras ubicaciones y empresas. Para evitar la autoadhesión (o "bloqueo") de tales películas, normalmente es necesario incorporar sílice u otras cargas. Como sugiere el ejemplo mencionado anteriormente para soplar películas, el moldeo, la extrusión y la conformación de piezas más gruesas también es extremadamente difícil.

Otro criterio importante para las piezas moldeadas, extruidas o conformadas es la estabilidad frente a la temperatura. La "estabilidad frente a la temperatura" es la capacidad para mantener las propiedades deseadas incluso cuando se exponen a temperaturas elevadas o disminuidas, o a un gran intervalo de temperatura, que se pueden encontrar durante el transporte o el almacenamiento. Por ejemplo, muchos de los biopolímeros más flexibles se tienden a volver blandos y pegajosos si se calientan significativamente por encima de la temperatura ambiente, comprometiendo así su capacidad para mantener sus propiedades de envasado deseadas. Otros polímeros se pueden volver rígidos y quebradizos cuando se enfrían significativamente por debajo de la congelación (es decir, 0 °C). Por tanto, un único homopolímero o copolímero puede no tener por sí mismo estabilidad suficiente dentro de grandes intervalos de temperatura.

En vista de lo anterior, sería un avance en la técnica proporcionar combinaciones de polímeros biodegradables con procesabilidad mejorada que se pudieran conformar fácilmente para dar piezas moldeadas, extruidas o conformadas que tengan buenas propiedades tanto resistencia mecánica como de impacto con estabilidad frente a la temperatura aumentada a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas en comparación con los biopolímeros existentes.

El documento WO 02/16468 describe combinaciones de polímeros biodegradables adecuadas para recubrimientos laminados, envoltorios y otros materiales de envasado fabricados a partir de al menos un biopolímero "duro" y al menos un biopolímero "blando". Se dice que las combinaciones presentan propiedades sinérgicas superiores a las de los polímeros o bien duros o bien blandos por sí mismos.

El documento US 5.939.467 se refiere a composiciones poliméricas que son biodegradables y que se pueden procesar en estado fundido para dar diversas formas. Las composiciones incluyen combinaciones de polímeros biodegradables compatibles o semicompatibles y tiene integridad física y termomecánica. La composición polimérica puede incluir un polihidroxi-alcanoato y al menos otro polímero biodegradable seleccionado de poliuretanos basados en poliéster alifático, una polilactida, policaprolactona o una mezcla de dos o más de estos polímeros.

El documento WO 99/23163 describe una composición termoplástica que comprende una mezcla sin reaccionar de un polímero de poli(ácido láctico); un polímero de poli(succinato de butileno) o un polímero de poli(succinato-adipato de butileno), o una mezcla de tales polímeros; y un agente humectante. La composición termoplástica muestra propiedades biodegradables sustanciales aunque se procesa fácilmente.

El documento US 5.883.199 se refiere a combinaciones biodegradables que incluyen un primer polímero o copolímero basado en poli(ácido láctico) y un segundo polímero o copolímero que incluye uno o más poliésteres.

El documento US 5.252.642 describe una composición degradable en el entorno que comprende combinaciones de una mezcla física de un poli(ácido láctico), que comprende aproximadamente del 1 al 99 por ciento en peso de la composición, y un polímero compatible de combinación elastomérica, tal como un poliéster segmentado, que proporciona resistencia a impactos mejorada para el poli(ácido láctico) y está unido de manera diferenciada e íntima. Además se añade un plastificante a la combinación.

Breve resumen de la invención

La presente invención divulga gamas de composición de combinación de polímeros biodegradable que tienen procesabilidad mejorada cuando están en presencia de un compatibilizador. Tales combinaciones de polímeros se pueden moldear, extruir o conformar para dar lugar a películas, fibras y piezas para su uso en una amplia variedad de aplicaciones que requieren rigidez, tenacidad y biodegradabilidad.

La combinación de polímeros de la invención comprende:

(A) del 5 % al 95 % en peso de al menos un polímero biodegradable flexible (A) que tiene una temperatura de transición vítrea menor de 0 °C;

(B) del 95 % al 5 % en peso de al menos un polímero biodegradable rígido (B) que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 10 °C, y

(C) del 0,25 al 10 % en peso de al menos un compatibilizador (C),

basándose dichos porcentajes en el peso total de la combinación de polímeros; y

en la que la combinación de polímeros tiene una viscosidad del fundido de cizalladura cero mayor que los polímeros (A) y (B) por separado, en la que los porcentajes en peso se basan en que los porcentajes en peso totales de la combinación de polímeros son iguales al 100 % en peso; en la que dicho compatibilizador (C) comprende un poliacrilato y dicho polímero biodegradable rígido (B) se selecciona del grupo que consiste la combinación según la reivindicación 1 en la que dicho polímero (B) se selecciona del grupo que consiste en poliésteramidas; poli(tereftalato de etileno) modificado; biopolímeros basados en poli(ácido láctico); poli(carbonatos de alquileno); polihidroxi-alcanoatos; polihidroxi-butiratos; polihidroxi-valeratos; y copolímeros de polihidroxi-butirato-hidroxi-valerato; y dicho polímero (A) se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos-aromáticos y poliésteres alifáticos a base de succinato.

En una realización preferida, el polímero (A) comprende:

(A) del 5 % al 95 % en peso de al menos un polímero (A) que tiene una temperatura de transición vítrea menor de 0 °C; en el que el dicho polímero (A) comprende:

(1) residuos de diácido que comprenden del 1 al 65 por ciento en moles de residuos de ácido dicarboxílico aromático; y del 99 al 35 por ciento en moles de residuos distintos de ácido dicarboxílico aromático seleccionados del grupo que consiste en residuos de ácidos dicarboxílicos alifáticos que contienen desde 4 hasta 14 átomos de carbono y residuos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que contienen desde 5 hasta 15 átomos de carbono; en los que el tanto por ciento en moles total de residuos de diácido es igual al 100 por ciento en moles; y

(2) residuos de diol seleccionados del grupo que consiste en uno o más dioles alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, poli(éteres de alquileno) que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, y dioles cicloalifáticos que contienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono; en los que el tanto por ciento en moles total de residuos de diol es igual al 100 por ciento en moles.

En cualquiera de estos modos de realización, los porcentajes en peso de polímero (A) pueden estar presentes en

desde el 15 hasta el 85 % en peso y el polímero (B) puede estar presente en desde el 15 hasta el 85 % en peso. Preferentemente, los porcentajes en peso de polímero (A) pueden estar presentes en desde el 50 hasta el 85 % en peso y el polímero (B) puede estar presente en desde el 15 hasta el 50 % en peso. Más preferentemente, los porcentajes en peso de polímero (A) pueden estar presentes en desde el 20 hasta el 40 % en peso y el polímero (B) puede estar presente en desde el 60 hasta el 80 % en peso. Incluso más preferentemente, los porcentajes en peso de polímero (A) pueden estar presentes en desde el 20 hasta el 31 % en peso y el polímero (B) puede estar presente en desde el 80 hasta el 69 % en peso. Todos los porcentajes en peso descritos se basan en los porcentajes en peso totales de la combinación de polímeros que equivalen al 100 % en peso.

Estas combinaciones de polímeros biodegradables proporcionan procesabilidad mejorada, que se puede conformar fácilmente para dar piezas moldeadas, extruidas o conformadas que tienen buenas propiedades tanto de resistencia mecánica como de impacto con estabilidad frente a la temperatura aumentada a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas en comparación con las combinaciones de biopolímeros existentes.

15 Descripción detallada

La invención logra las mejoras anteriores combinando al menos un biopolímero que tiene rigidez (rígido) relativamente alta, también denominado a continuación en el presente documento "biopolímero(s) (B)", teniendo al menos un biopolímero (A) una flexibilidad relativamente alta, también denominado a continuación en el presente documento "biopolímero(s) (A)". Las combinaciones nuevas tienen procesabilidad mejorada tal como se caracteriza por la viscosidad del fundido de cizalladura cero cuando se compara con los componentes de polímero individuales. Además, tales combinaciones son superiores a los plásticos convencionales, que adolecen de su incapacidad para degradarse cuando se desechan en el entorno.

Pese a que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se notifican de la manera más precisa posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene de manera inherente determinados errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus mediciones de prueba respectivas.

Se puede usar cualquiera de los porcentajes en peso descritos en el presente documento para un modo de realización en combinación con otros modos de realización.

En respuesta a la demanda de biopolímeros, se han desarrollado varios biopolímeros nuevos que se ha demostrado que se biodegradan cuando se desechan en el entorno. Algunos de estos son copoliésteres alifáticos-aromáticos, poliésteramidas, un poli(tereftalato de etileno) modificado, polímeros basados en poli(ácido láctico), polímeros conocidos como polihidroxicanoatos (PHA), que incluyen polihidroxiacetatos (PHB), polihidroxiacetatos (PHV) y copolímeros de polihidroxiacetato-hidroxiacetato (PHBV) y policaprolactona (PCL).

Las combinaciones de polímeros de acuerdo con la invención incluyen al menos un biopolímero que tiene rigidez relativamente alta y al menos un biopolímero que tiene flexibilidad relativamente alta. Cuando se combinan entre sí en las proporciones correctas, es posible obtener las propiedades beneficiosas de cada polímero a la vez que se contrarrestan o se eliminan las propiedades negativas de cada polímero si se usan por separado para dar piezas moldeadas, extruidas o conformadas para una amplia variedad de aplicaciones. Combinando un polímero relativamente rígido con un polímero relativamente flexible, los inventores han descubierto que, cuando se compatibilizan, las propiedades de viscosidad del fundido de la combinación superan realmente las propiedades deseables de cada polímero cuando se usan individualmente. Por tanto, hay un efecto sinérgico inesperado.

Los biopolímeros (A) que se pueden caracterizar por ser generalmente "flexibles" incluyen aquellos polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C. En un modo de realización, los biopolímeros flexibles (A) tendrán una temperatura de transición vítrea de menos de -10 °C. En otros modos de realización de la invención, los biopolímeros flexibles tendrán una temperatura de transición vítrea de menos de -20 °C, e incluso más preferentemente, de menos de -30 °C.

Los polímeros "flexibles" (A), caracterizados como aquellos polímeros que tienen generalmente una transición vítrea de menos de 0 °C, tendrán preferentemente una concentración en un intervalo de desde el 15 % hasta el 50 % en peso, más preferentemente en un intervalo de desde el 20 % hasta el 40 % en peso, e incluso más preferentemente en un intervalo de desde el 21 % hasta el 30 % en peso, basado en el peso total de la combinación de polímeros.

El biopolímero blando o flexible (A) se selecciona de copoliésteres alifáticos-aromáticos (tales como los fabricados por BASF y fabricados anteriormente por Eastman Chemical Company) y polímeros alifáticos basados en succinato, por ejemplo, poli(succinato de butileno) (PBS), poli(succinato-adipato de butileno) (PBSA) y poli(succinato de etileno) (PES) (tales como los fabricados por Showa High Polymer).

El término "poliéster", tal como se usa en el presente documento, pretende incluir "copoliésteres" y se entiende que significa un polímero sintético preparado mediante la policondensación de uno o más ácidos carboxílicos difuncionales con uno o más hidroxicompuestos difuncionales. Normalmente, el ácido carboxílico difuncional es un

ácido dicarboxílico y el hidroxicompuento difuncional es un alcohol dihidroxilado tal como, por ejemplo, glicoles y dioles. El término "residuo", tal como se usa en el presente documento, significa cualquier estructura orgánica incorporada en un polímero o plastificante a través de una reacción de policondensación que implica el monómero correspondiente. El término "unidad de repetición", tal como se usa en el presente documento, significa una estructura orgánica que tiene un residuo de ácido dicarboxílico y un residuo de diol unidos a través de un grupo carboniloxilo. Por tanto, los residuos de ácido dicarboxílico pueden derivar de un monómero de ácido dicarboxílico o sus haluros, ésteres, sales, anhídridos de ácido, o mezclas de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, por tanto, el término ácido dicarboxílico pretende incluir ácidos dicarboxílicos y cualquier derivado de un ácido dicarboxílico, incluyendo sus haluros, ésteres, semiésteres, sales, semisales, anhídridos, anhídridos mixtos de ácido asociados, o mezclas de los mismos, útiles en un procedimiento de policondensación con un diol para obtener un poliéster de alto peso molecular.

El/los poliéster(es) incluidos en la presente invención contienen proporciones molares sustancialmente iguales de residuos de ácido (100 % en moles) y residuos de diol (100 % en moles) que reaccionan en proporciones sustancialmente iguales de manera que los moles totales de unidades de repetición son iguales al 100 % en moles. Los porcentajes molares proporcionados en la presente divulgación, por tanto, se pueden basar en los moles totales de residuos de ácido, los moles totales de residuos de diol o los moles totales de unidades de repetición. Por ejemplo, un copoliéster que contiene el 30 % en moles de ácido adípico, basado en los residuos de ácido totales, significa que el copoliéster contiene el 30 % en moles de residuos adípicos de un total del 100 % en moles de residuos de ácido. Por tanto, hay 30 moles de residuos adípicos de cada 100 moles de residuos de ácido. En otro ejemplo, un copoliéster que contiene el 30 % en moles de 1,6-hexanodiol, basado en los residuos de diol totales, significa que el copoliéster contiene el 30 % en moles de residuos de 1,6-hexanodiol de un total del 100 % en moles de residuos de diol. Por tanto, hay 30 moles de residuos de 1,6-hexanodiol de cada 100 moles de residuos de diol.

En un modo de realización de esta invención, las combinaciones de polímeros de la invención comprenden copoliésteres alifáticos-aromáticos (denominados AAPE en el presente documento) que constituyen el componente (A) de la presente invención que incluyen los descritos en las patentes estadounidenses 5.661.193, 5.599.858, 5.580.911 y 5.446.079.

En un modo de realización, un polímero "flexible" que se puede usar en la fabricación de las combinaciones de polímeros de la invención incluye copoliésteres alifáticos-aromáticos fabricados por BASF y vendidos con el nombre comercial ECOFLEX. Los copoliésteres alifáticos-aromáticos fabricados por BASF comprenden un copoliéster estadístico derivado de 1,4-butanodiol, ácido adípico y tereftalato de dimetilo (DMT). En algunos casos, se usa un diisocianato como agente extensor de cadena.

La composición de copoliéster de esta invención puede comprender uno o más AAPE que pueden ser un copoliéster lineal, al azar o ramificado y/o un copoliéster de cadena extendida que comprende residuos de diol que contienen los residuos de uno o más dioles sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, seleccionado de dioles alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, poli(éter glicoles de alquileo) que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y dioles cicloalifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono. Los dioles sustituidos contendrán normalmente de 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente de halo, arilo C⁶-C¹⁰ y alcoxilo C¹-C⁴. Los ejemplos de dioles que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, polietilenglicol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, tiodietanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, trietilenglicol y tetraetilenglicol. En un modo de realización, se prefieren dioles alifáticos. En otro modo de realización, dioles más preferidos comprenden uno o más dioles seleccionados de 1,4-butanodiol; 1,3-propanodiol; etilenglicol; 1,6-hexanodiol; dietilenglicol; y 1,4-ciclohexanodimetanol. Aún en otro modo de realización, se prefieren 1,4-butanodiol, etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol, individualmente o en combinación.

El AAPE también comprende residuos de diácido que contienen del 35 al 99 % en moles, basado en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos no aromáticos sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, seleccionados de ácidos dicarboxílicos alifáticos que contienen de 2 a 12 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que contienen de 5 a 10 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos no aromáticos sustituidos contendrán normalmente de 1 a 4 sustituyentes seleccionados de halo, arilo C⁶-C¹⁰ y alcoxilo C¹-C⁴. Los ejemplos no limitativos de ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos incluyen malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, azelaico, sebáico, fumárico, 2,2-dimetilglutárico, subérico, 1,3-ciclopentanodicarboxílico, 1,4-ciclohexanodicarboxílico, 1,3-ciclohexanodicarboxílico, diglicólico, itacónico, maleico y 2,5-norbornanodicarboxílico. Además de los ácidos dicarboxílicos no aromáticos, el AAPE comprende del 1 al 65 % en moles, basado en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos que contienen de 6 a 10 átomos de carbono. En el caso en el que se usan ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos, contendrán normalmente de 1 a 4 sustituyentes seleccionados de halo, arilo C⁶-C¹⁰ y alcoxilo C¹-C⁴. Los ejemplos no limitativos de ácidos dicarboxílicos aromáticos que se pueden usar en el AAPE de esta invención son ácido tereftálico, ácido isoftálico, sales del ácido 5-sulfoisoftálico, y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico. En otro modo de realización, el AAPE comprende residuos de diol que comprenden los residuos de uno o más de 1,4-butanodiol; 1,3-propanodiol; etilenglicol; 1,6-hexanodiol; dietilenglicol; o 1,4-

ciclohexanodimetanol; y residuos de diácido que comprenden (i) del 35 al 95 % en moles, basado en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos no aromáticos seleccionados de ácido glutárico, ácido diglicólico, ácido succínico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido adípico (preferentemente, ácido glutárico y ácido adípico, o bien individualmente o bien en combinación); (ii) del 5 al 65 % en moles, basado en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos seleccionados de ácido tereftálico y ácido isoftálico. Más preferentemente, el ácido dicarboxílico no aromático puede comprender ácido adípico y el ácido dicarboxílico aromático puede comprender ácido tereftálico. En un modo de realización, el diol comprenderá del 95 al 100 % en moles, preferentemente el 100 % en moles; de 1,4-butanodiol.

En un modo de realización, se prefiere que el AAPE comprenda ácido tereftálico en la cantidad del 25 al 65 % en moles, preferentemente del 35 al 65 % en moles, e incluso más preferentemente del 40 al 60 % en moles. Además, se prefiere que el AAPE comprenda ácido adípico en la cantidad del 75 al 35 % en moles, preferentemente del 65 al 35 % en moles, e incluso más preferentemente del 60 al 40 % en moles.

Otras composiciones preferidas para los AAPE de la presente invención son las preparadas a partir de los siguientes dioles y ácidos dicarboxílicos (o equivalentes de formación de copoliéster de los mismos tales como diésteres) en los siguientes tantos por ciento en moles, basados en el 100 por cien en moles de un componente de diácido y el 100 por cien en moles de un componente de diol:

(1) ácido glutárico (del 30 al 75 %); ácido tereftálico (del 25 al 70 %); 1,4-butanodiol (del 90 al 100 %); y diol de modificación (del 0 al 10 %);

(2) ácido succínico (del 30 al 95 %); ácido tereftálico (del 5 al 70 %); 1,4-butanodiol (del 90 al 100 %); y diol de modificación (del 0 al 10 %); y

(3) ácido adípico (del 30 al 75 %); ácido tereftálico (del 25 al 70 %); 1,4-butanodiol (del 90 al 100 %); y diol de modificación (del 0 al 10 %).

En un modo de realización, uno o más dioles de modificación se seleccionan de 1,4-ciclohexanodimetanol, trietilenglicol, polietilenglicol y neopentilglicol. Algunos AAPE pueden ser copoliésteres lineales, ramificados o de cadena extendida que comprenden del 50 al 60 por ciento en moles de residuos de ácido adípico, del 40 al 50 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y al menos el 95 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol. Incluso más preferentemente, los residuos de ácido adípico son desde el 55 hasta el 60 por ciento en moles, los residuos de ácido tereftálico son desde el 40 hasta el 45 por ciento en moles y los residuos de 1,4-butanodiol son desde el 95 hasta el 100 por ciento en moles. Tales composiciones han estado previamente disponibles comercialmente con la marca comercial de copoliéster Eastar Bio® de Eastman Chemical Company, Kingsport, TN.

Adicionalmente, los ejemplos específicos de AAPE preferidos incluyen un poli(glutarato-co-tereftalato de tetrametileno) que contiene (a) el 50 por ciento en moles de residuos de ácido glutárico, el 50 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol, (b) el 60 por ciento en moles de residuos de ácido glutárico, el 40 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol o (c) el 40 por ciento en moles de residuos de ácido glutárico, el 60 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol; un poli(succinato-co-tereftalato de tetrametileno) que contiene (a) el 85 por ciento en moles de residuos de ácido succínico, el 15 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol o (b) el 70 por ciento en moles de residuos de ácido succínico, el 30 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol; un poli(succinato-co-tereftalato de etileno) que contiene el 70 por ciento en moles de residuos de ácido succínico, el 30 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de etilenglicol; y un poli(adipato-co-tereftalato de tetrametileno) que contiene (a) el 85 por ciento en moles de residuos de ácido adípico, el 15 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol o (b) el 55 por ciento en moles de residuos de ácido adípico, el 45 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol.

El AAPE comprende preferentemente desde aproximadamente 10 hasta 1.000 unidades de repetición y preferentemente, desde aproximadamente 15 hasta 600 unidades de repetición. El AAPE también tiene preferentemente una viscosidad inherente de 0,4 a 2,0 dl/g, más preferentemente de 0,7 a 1,4, tal como se mide a una temperatura de 25 °C usando una concentración de 0,5 gramos de copoliéster en 100 ml de una disolución 60/40 en peso de fenol/tetracloroetano.

Cualquiera de los biopolímeros, incluyendo pero sin limitarse al AAPE, puede contener opcionalmente los residuos de un agente de ramificación. En un modo de realización, el porcentaje en peso para el agente de ramificación es de desde aproximadamente el 0 hasta aproximadamente el 2 % en peso (%p en esta divulgación se refiere al % en peso), preferentemente del 0,1 al 1 % en peso, y lo más preferentemente del 0,1 al 0,5 % en peso basado en el peso total del AAPE. El agente de ramificación tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de 50 a 5000, más preferentemente de 92 a 3000, y una funcionalidad de 3 a 6. Por ejemplo, el agente de ramificación puede ser

el residuo esterificado de un poliol que tiene de 3 a 6 grupos hidroxilo, un ácido policarboxílico que tiene 3 ó 4 grupos carboxilo (o grupos equivalentes de formación de éster) o un hidroxácido que tiene un total de 3 a 6 grupos hidroxilo y carboxilo.

5 Los polioles de bajo peso molecular representativos que se pueden emplear como agentes de ramificación incluyen glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, polietertrioles, glicerol, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, 1,2,6-hexanotriol, sorbitol, 1,1,4,4,-tetrakis(hidroximetil)ciclohexano, isocianurato de tris(2-hidroxietilo) y dipentaeritritol. Ejemplos de
10 agentes de ramificación particulares de polioles de mayor peso molecular (PM 400-3000) son trioles derivados mediante la condensación de óxidos de alquileo que tienen de 2 a 3 carbonos, tales como óxido de etileno y óxido de propileno con iniciadores de poliol. Los ácidos policarboxílicos representativos que se pueden usar como agentes de ramificación incluyen ácido hemimelítico, ácido y anhídrido trimelítico (1,2,4-benzenotricarboxílico), ácido trimésico (1,3,5-benzenotricarboxílico), ácido y anhídrido piromelítico, ácido benzenotetracarboxílico, ácido benzofenonatetracarboxílico, ácido 1,1,2,2-etanotetracarboxílico, ácido 1,1,2-etanotricarboxílico, ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico y ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico. Aunque los ácidos se pueden usar como tales, preferentemente se usan en forma de sus ésteres de alquilo inferior o sus anhídridos cíclicos en aquellos casos en que se pueden formar anhídridos cíclicos. Los hidroxácidos representativos como agentes de ramificación incluyen ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido 3-hidroxi-glutárico, ácido múxico, ácido trihidroxi-glutárico, anhídrido 4-carboxiftálico, ácido hidroxisulfónico y ácido 4-(betahidroxietil)ftálico. Tales hidroxácidos contienen una combinación de 3 o más grupos hidroxilo y carboxilo. Los agentes de ramificación especialmente preferidos incluyen
20 ácido trimelítico, ácido trimésico, pentaeritritol, trimetilolpropano y 1,2,4-butanotriol.

Los poliésteres alifáticos-aromáticos de la invención también pueden comprender uno o más monómeros que contienen iones para aumentar su viscosidad del fundido. Se prefiere que el monómero que contiene iones se seleccione de sales del ácido sulfónico o un derivado de las mismas. Un ejemplo típico de este tipo de
25 monómero es el ácido sodiosulfónico o el éster dimetilico del ácido sodiosulfónico. El intervalo de concentración preferido para monómeros que contienen iones es del 0,3 al 5,0 % en moles, y, más preferentemente, del 0,3 al 2,0 % en moles; basado en los moles totales de residuos de ácido.

Un ejemplo de un AAPE ramificado de la presente invención es poli-(adipato-co-tereftalato de tetrametileno) que contiene el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol, el 43 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 57 por ciento en moles de residuos de ácido adípico y ramificado con aproximadamente el 0,5 por ciento en peso de pentaeritritol. Este AAPE se puede producir mediante la transesterificación y la policondensación de adipato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, pentaeritritol y 1,4-butanodiol. El AAPE se puede preparar mediante cualquier método convencional conocido en la técnica tal como calentar los monómeros a 190 °C durante 1 hora, a 200 °C durante 2 horas, a 210 °C durante 1 hora, luego a 250 °C durante 1,5 horas a vacío en presencia de 100 ppm de Ti presente inicialmente como tetraisopropóxido de titanio.
30

Otro ejemplo de un AAPE ramificado es poli(adipato-co-tereftalato de tetrametileno) que contiene el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol, el 43 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 57 por ciento en moles de residuos de ácido adípico y ramificado con el 0,3 por ciento en peso de dianhídrido piromelítico. Este AAPE se produce a través de extrusión reactiva de un poli (adipato-co-tereftalato de tetrametileno) lineal con dianhídrido piromelítico usando una extrusora.
40

El AAPE de la presente invención también puede comprender desde el 0 hasta aproximadamente el 5 % en peso, y en un modo de realización, desde el 0,1 hasta el 5 % en peso, basado en el peso total de la composición, de uno o más agentes extensores de cadena. Agentes extensores de cadena a modo de ejemplo son divinil éteres tales como los divulgados en la patente estadounidense n.º 5.817.721 o diisocianatos tales como, por ejemplo, los divulgados en la patente estadounidense n.º 6.303.677. Divinil éteres representativos son divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de 1,5-hexanodiol y divinil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol.
50

Diisocianatos representativos son 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y metilen-bis(2-isocianato-ciclohexano). El diisocianato preferido es diisocianato de hexametileno. Los intervalos de tanto por ciento en peso son preferentemente del 0,3 al 3,5 % en peso, basado en el tanto por ciento en peso total del AAPE, y lo más preferentemente del 0,5 al 2,5 % en peso. También es posible en principio emplear compuestos de isocianato trifuncionales que pueden contener grupos isocianurato y/o biurea con una funcionalidad no menor de tres, o reemplazar los compuestos de diisocianato parcialmente por tri o poliisocianatos.
55

Los AAPE de la presente invención se preparan fácilmente a partir de los ácidos, ésteres, anhídridos dicarboxílicos o sales apropiados, el diol o las mezclas de diol apropiados, y cualquier agente de ramificación usando condiciones de reacción de policondensación típicas. Se pueden obtener mediante modos de funcionamiento continuos, semicontinuos y discontinuos y pueden utilizar una variedad de tipos de reactor. Los ejemplos de tipos de reactor adecuados incluyen, pero no se limitan a, reactores de tanque agitado, de tanque agitado continuo, de suspensión, tubulares, de película de lavado, de película descendente o de extrusión. El término "continuo" tal como se usa en el presente documento significa un procedimiento en el que se introducen los reactantes y se retiran los productos simultáneamente de manera ininterrumpida. Por "continuo" se quiere decir que el procedimiento es de
60

funcionamiento sustancial o completamente continuo a diferencia de un procedimiento "discontinuo". "Continuo" no significa en modo alguno prohibir las interrupciones normales en la continuidad del procedimiento debido a, por ejemplo, el arranque, el mantenimiento del reactor o los periodos de parada programados. El término procedimiento "discontinuo" tal como se usa en el presente documento significa un procedimiento en el que todos los reactantes se añaden al reactor y luego se procesan de acuerdo con un transcurso de reacción predeterminado durante el cual no se alimenta ni se retira material al/del reactor. El término "semicontinuo" significa un procedimiento en el que algunos de los reactantes se cargan al comienzo del procedimiento y los reactantes restantes se alimentan de manera continua a medida que avanza la reacción. Alternativamente, un procedimiento semicontinuo también puede incluir un procedimiento similar a un procedimiento discontinuo en el que todos los reactantes se añaden al comienzo del procedimiento excepto porque uno o más de los productos se retiran de manera continua a medida que avanza la reacción. El procedimiento se hace funcionar ventajosamente como un procedimiento continuo por motivos económicos y para producir una coloración superior del polímero ya que el copoliéster puede deteriorar su aspecto si se permite que resida en un reactor a una temperatura elevada durante una duración demasiado prolongada.

Los AAPE de la presente invención se preparan mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica y descritos, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 2.012.267. Tales reacciones se llevan a cabo habitualmente a temperaturas de desde 150 °C hasta 300 °C en presencia de catalizadores de policondensación tales como, por ejemplo, compuestos de alcoxítanio, hidróxidos y alcoholatos de metales alcalinos, sales de ácidos carboxílicos orgánicos, compuestos de alquilestaño, óxidos de metal. Los catalizadores se emplean normalmente en cantidades de entre 10 y 1000 ppm, basado en el peso total de los reactantes.

La reacción del diol y el ácido dicarboxílico se puede llevar a cabo usando condiciones de polimerización de copoliésteres convencionales. Por ejemplo, cuando se prepara el copoliéster por medio de una reacción de intercambio de éster, es decir, a partir de la forma de éster de los componentes de ácido dicarboxílico, el procedimiento de reacción puede comprender dos etapas. En la primera etapa, se hacen reaccionar el componente de diol y el componente de ácido dicarboxílico, tal como, por ejemplo, tereftalato de dimetilo, a temperaturas elevadas, normalmente, de 150 °C a 250 °C durante de 0,5 a 8 horas a presiones que oscilan entre 0,0 kPa manométricos y 414 kPa manométricos (60 libras por pulgada cuadrada, "psig"). Preferentemente, la temperatura para la reacción de intercambio de éster oscila entre 180 °C y 230 °C durante de 1 a 4 horas, mientras que la presión preferida oscila entre 103 kPa manométricos (15 psig) y 276 kPa manométricos (40 psig). A continuación, se calienta el producto de reacción a mayores temperaturas y a presión reducida para formar el AAPE con la eliminación del diol, que se volatiliza fácilmente en estas condiciones y se elimina del sistema. Esta segunda etapa, o etapa de policondensación, se continúa a mayor vacío y a una temperatura que oscila generalmente entre 230 °C y 350 °C, preferentemente entre 250 °C y 310 °C y, lo más preferentemente, entre 260 °C y 290 °C durante de 0,1 a 6 horas, o preferentemente, durante de 0,2 a 2 horas, hasta obtener un polímero que tiene el grado de polimerización deseado, tal como se determina mediante la viscosidad inherente. La etapa de policondensación se puede realizar a presión reducida que oscila entre 53 kPa (400 torr) y 0,013 kPa (0,1 torr). Se usan condiciones de agitación o apropiadas en ambas etapas para garantizar la transferencia de calor adecuada y la renovación de superficie de la mezcla de reacción. Las velocidades de reacción de ambas etapas se aumentan mediante catalizadores apropiados tales como, por ejemplo, tetracloruro de titanio, diacetato de manganeso, óxido de antimonio, diacetato de dibutilestaño, cloruro de zinc, o combinaciones de los mismos. También se puede usar un procedimiento de fabricación de tres etapas, similar al descrito en la patente estadounidense n.º 5.290.631, particularmente cuando se emplea una alimentación de monómeros mixta de ácidos y ésteres. Por ejemplo, se puede preparar un copoliéster alifático-aromático típico, poli(glutarato-co-tereftalato de tetrametileno) que contiene el 30 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, calentando glutarato de dimetilo, tereftalato de dimetilo y 1,4-butanodiol en primer lugar a 200 °C durante 1 hora, luego a 245 °C durante 0,9 horas a vacío en presencia de 100 ppm de Ti presente inicialmente como tetraisopropóxido de titanio.

Para garantizar que la reacción del componente de diol y el componente de ácido dicarboxílico mediante una reacción de intercambio de éster se lleva hasta completarse, en ocasiones es deseable emplear de 1,05 a 2,5 moles de componente de diol con respecto a un mol de componente de ácido dicarboxílico. Sin embargo, los expertos habituales en la técnica entenderán que la razón de componente de diol con respecto a componente de ácido dicarboxílico está determinada generalmente por el diseño del reactor en el que se produce el procedimiento de reacción.

En la preparación del copoliéster mediante esterificación directa, es decir, a partir de la forma de ácido del componente de ácido dicarboxílico, se producen poliésteres haciendo reaccionar el ácido dicarboxílico o una mezcla de ácidos dicarboxílicos con el componente de diol o una mezcla de componentes de diol y el componente de monómero de ramificación. La reacción se realiza a una presión de desde 7 kPa manométricos (1 psig) hasta 1379 kPa (200 psig), preferentemente menos de 689 kPa (100 psig) para producir un producto de copoliéster de bajo peso molecular que tiene un grado de polimerización promedio de desde 1,4 hasta 10. Las temperaturas empleadas durante la reacción de esterificación directa oscilan normalmente entre 180 °C y 280 °C, oscilando más preferentemente entre 220 °C y 270 °C. Este polímero de bajo peso molecular se puede polimerizar entonces mediante una reacción de policondensación. El polímero vendido actualmente con el nombre ECOFLEX por BASF tiene una temperatura de transición vítrea de -33 °C y un intervalo de fusión de 105 a -115 °C.

Otra clase de poliésteres alifáticos “flexibles”, polímeros (A), se basan en unidades de repetición de succinato tales como poli(succinato de butileno) (PBS), poli(succinato-adipato de butileno) (PBSA) y poli(succinato de etileno) (PES). Cada uno de estos poliésteres alifáticos basados en succinato se fabrican por Showa High Polymer, Ltd. y se venden con el nombre comercial BIONELLE. El PBS (Bionolle 1001) tiene una temperatura de transición vítrea de -30 °C y un punto de fusión de 114 °C. El PBSA (Bionolle 3001) tiene una temperatura de transición vítrea de -35 °C y un punto de fusión de 95 °C. El PES (Bionolle 6000) tiene una temperatura de transición vítrea de -4 °C y un punto de fusión de 102 °C.

Las aplicaciones objetivo para poliésteres alifáticos basados en succinato incluyen películas, láminas, filamentos, productos moldeados de espuma y productos expandidos de espuma. Los poliésteres alifáticos basados en succinato son biodegradables para dar compost, en terreno húmedo, en agua con lodo activado, y en agua de mar. El PBSA se degrada rápidamente en un entorno de compostaje, por lo que es similar a la celulosa, mientras que el PBS se degrada de manera menos rápida y es similar al papel de periódico en cuanto a la biodegradación.

Los poliésteres alifáticos basados en compuestos succínicos se fabrican según un procedimiento de dos etapas de preparación de poliésteres alifáticos de succinato con altos pesos moleculares y propiedades físicas útiles. En una primera etapa, se prepara un prepolímero de poliéster alifático terminado en hidroxilo de bajo peso molecular a partir de un glicol y un ácido dicarboxílico alifático. Esta polimerización se cataliza por un catalizador de titanio tal como titanato de tetraisopropilo, tetraisopropoxi-titanio, dibutoxiacetoxi-titanio o titanato de tetrabutilo. En la segunda etapa, se prepara un poliéster de alto peso molecular haciendo reaccionar un diisocianato, tal como diisocianato de hexametileno (HMDI) con un prepolímero de poliéster. Algunos fabricantes fabrican PBS haciendo reaccionar en primer lugar 1,4-butanodiol con ácido succínico en una reacción de condensación para formar un prepolímero y después haciendo reaccionar el prepolímero con HMDI como agente extensor de cadena.

El copolímero PBSA se fabrica condensando en primer lugar 1,4-butanodiol, ácido succínico y ácido adipico para formar un prepolímero y después haciendo reaccionar el prepolímero con HMDI como agente extensor de cadena.

El homopolímero PES se prepara haciendo reaccionar etilenglicol y ácido succínico y usando HMDI o diisocianato de difenilmetano como agente extensor de cadena.

En general, aquellos biopolímeros (B) que se pueden caracterizar como generalmente “rígidos” o menos flexibles incluyen aquellos polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea mayor de 10 °C. Los biopolímeros rígidos (B) tendrán una temperatura de transición vítrea mayor de 20 °C. En otros modos de realización de la invención, los biopolímeros rígidos (B) tendrán una temperatura de transición vítrea mayor de 30 °C, y lo más preferentemente mayor de 40 °C.

Además, los polímeros “rígidos” (B) son generalmente más cristalinos que los polímeros (A). Los polímeros rígidos (B) tendrán preferentemente una concentración en un intervalo de desde el 50 % hasta el 85 % en peso de la combinación de polímeros biodegradable, más preferentemente en un intervalo de desde el 60 % hasta el 80 % en peso, y lo más preferentemente en un intervalo de desde el 70 % hasta el 79 % en peso, basado en el peso total de la combinación de polímeros.

El polímero biodegradable rígido (B) se selecciona de poliésteramidas (tales como las fabricadas por Bayer), un poli(tereftalato de etileno) (PET) modificado tal como los fabricados por Du Pont, biopolímeros basados en poli(ácido láctico) (PLA) (tales como los fabricados por Cargill-Dow Polymers y Dianippon Ink), terpolímeros basados en poli(ácido láctico), ácido poliglicólico, poli(carbonatos de alquileo) (tales como el poli(carbonato de etileno) fabricado por PCA Polymers), polihidroxialcanoatos (PHA), polihidroxibutiratos (PHB), polihidroxivaleratos (PHV), copolímeros de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHBV). Los biopolímeros (B) dentro del alcance de la presente invención son preferentemente poliésteramidas o poliésteres sintéticos.

En un modo de realización, un polímero rígido que se puede usar en la fabricación de las combinaciones de polímeros de acuerdo con la presente invención incluye poli(ácido láctico) (PLA). El PLA es un material termoplástico fuerte que se puede moldear por inyección, extruir, termoconformar o usar como fibras ablandadas por soplado o hilatura para producir artículos no tejidos. Los grandes polímeros de ácido láctico ($M_n = 50.000-110.000$) son termoplásticos resistentes que se pueden fabricar para dar productos útiles que se pueden descomponer por bacterias del suelo comunes. Las posibles aplicaciones del PLA incluyen recubrimientos de papel para envasado (cajas para alimentos y bebidas), espuma de plástico para comidas rápidas, recipientes aptos para microondas y otros productos de consumo tales como pañales desechables o bolsas para residuos de jardinería. El PLA puede ser un homopolímero o se puede copolimerizar con glicolidas, lactonas u otros monómeros. Una característica particularmente atractiva de los polímeros basados en PLA es que derivan de productos agrícolas renovables.

Debido a que el ácido láctico es difícil de polimerizar directamente para dar grandes polímeros en una sola etapa a escala comercial, la mayoría de las empresas emplean un procedimiento en dos etapas. En primer lugar se oligomeriza el ácido láctico para dar una cadena lineal con un peso molecular menor de 3000 eliminando agua. Entonces se despolimeriza el oligómero para dar lactida, que es un dímero cíclico que consiste en dos moléculas de ácido láctico condensadas. Este anillo de seis miembros se purifica y se somete a polimerización con apertura por

anillo para producir poli(ácido láctico) con un peso molecular de 50.000-110.000.

Debido a que el ácido láctico tiene un átomo de carbono asimétrico, existe en varias formas isoméricas. El ácido láctico vendido comercialmente de la manera más común contiene partes iguales de ácido L-(+)-láctico y ácido D-(-)-láctico y, por tanto, es ópticamente inactivo, sin poder rotatorio. La mezcla racémica se denomina ácido DL-láctico.

El poli(ácido láctico) tiene normalmente una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 59 °C y un punto de fusión de aproximadamente 178 °C. Tiene poco alargamiento y es bastante duro.

Otro polímero rígido (B) que se puede usar dentro de las combinaciones de polímeros de la invención se conoce como CPLA, que es un derivado de PLA y se vende por Dianippon Ink. Se venden dos clases de CPLA y se denominan as "CPLA rígido" y "CPLA flexible", siendo ambos polímeros "rígidos" tal como se ha definido este término en el presente documento. El CPLA duro tiene una temperatura de transición vítrea de 60 °C, mientras que el CPLA blando tiene una temperatura de transición vítrea de 51 °C.

Bayer Corporation fabrica poliésteramidas vendidas con el nombre BAK. Una forma de BAK se prepara a partir de ácido adípico, 1,4-butanodiol y ácido 6-aminocaproico. BAK 1095, una poliésteramida que tiene un Mn de 22.700 y un Mw de 69.700 y que contiene constituyentes aromáticos, tiene un punto de fusión de 125 °C. BAK 2195 tiene un punto de fusión de 175 °C. Aunque las temperaturas de transición vítrea de BAK 1095 y BAK 2195 son difíciles de medir, dado que BAK parece comportarse como un polímero rígido en el sentido de que se pueden obtener propiedades mejoradas combinado BAK con un polímero blando, los inventores creen que la temperatura de transición vítrea de los polímeros BAK es esencialmente de al menos aproximadamente 10 °C.

Otro polímero rígido (B) que se puede usar dentro de las combinaciones de polímeros de la invención incluye una gama de poliésteres de poli(tereftalato de etileno) (PET) modificado fabricados por DuPont y vendidos con el nombre comercial BIOMAX. Los polímeros de PET modificado de DuPont se describen en mayor detalle en la patente estadounidense n.º 5.053.482 concedida a Tietz, la patente estadounidense n.º 5.097.004 concedida a Gallagher *et al.*, la patente estadounidense n.º 5.097.005 concedida a Tietz, la patente estadounidense n.º 5.171.308 concedida a Gallagher *et al.*, la patente estadounidense n.º 5.219.646, concedida a Gallagher *et al.* y la patente estadounidense n.º 5.295.985 concedida a Romesser *et al.* Con el propósito de divulgar polímeros "rígidos" adecuados que se pueden usar en la fabricación de combinaciones de polímeros de acuerdo con la presente invención, en el presente documento se divulgan las patentes anteriores como referencia específica.

En general, se puede caracterizar que los polímeros de PET modificado de DuPont comprenden unidades alternas de tereftalato y un constituyente alifático, comprendiendo el constituyente alifático una distribución estadística de dos o más unidades alifáticas diferentes derivadas de dos o más dioles diferentes, tales como etilenglicol, dietilenglicol, óxido de trietileno, polietilenglicol, alcanodiolos inferiores, tanto ramificados como no ramificados, y derivados de los anteriores. Una parte de las unidades alifáticas también puede derivar de un diácido alifático; tal como ácido adípico. Además, un pequeño porcentaje de grupos fenileno dentro de las unidades de repetición de tereftalato se sulfonan y se neutralizan con una base de metal alcalino o metal alcalinotérreo. Tanto la parte alifática del polímero de PET modificado así como la cantidad estadísticamente significativa de unidades de tereftalato sulfonadas contribuyen significativamente a la biodegradabilidad del polímero BIOMAX.

Algunas calidades de polímeros BIOMAX tienen un punto de fusión de 200-208 °C y una temperatura de transición vítrea de 40-60 °C. BIOMAX 6926 es una de estas calidades. Es un polímero relativamente resistente y rígido, y cuando se combina con un polímero más blando; produce láminas y películas excelentes adecuadas para materiales de envoltorio y otros materiales de envasado.

Mitsui Chemicals, Inc. fabrica un terpolímero que incluye unidades derivadas de polilactida, poliglicolida y policaprolactona que se han condensado entre sí. Por tanto, este polímero es un polímero alifático y se puede caracterizar como un terpolímero de PLA/PGA/PCL. Están disponibles tres calidades de este polímero, H100J, S100 y T100. Se ha analizado que el terpolímero PLA/PGA/PCL de calidad H100J tiene una temperatura de transición vítrea de 74 °C y un punto de fusión de 173 °C.

PCA Polymers Inc. fabrica poli(carbonato de etileno) (PEC) que tiene un intervalo de temperatura de transición vítrea de 10 a 28 °C. PEC es un polímero rígido con el propósito de fabricar combinaciones de polímeros de acuerdo con la presente invención.

Tanto los polímeros (A) como los polímeros (B) pueden tener una viscosidad inherente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,0 decilitros/gramo medida a una temperatura de 25 °C para una muestra de 0,5 g en 100 ml de una disolución de 60/40 partes en peso de fenol/tetracloroetano.

El componente (C) de la invención comprende compatibilizadores. Los compatibilizadores están presentes en la invención en la cantidad del 0,25 al 10 % en peso, preferentemente del 0,25 al 5 % en peso, basado en el peso total de la combinación de polímeros. A menudo un compatibilizador es un copolímero de bloque de los dos componentes de la combinación inmiscible (polímero duro y polímero blando de esta invención). Por ejemplo, un copolímero de

bloque de A y B es un polímero con un segmento largo de polímero A unido a otro segmento largo de polímero B. En una combinación de polímeros duros y blandos (polímero A y polímero B) con este copolímero de bloque, se pretende que el bloque A esté en la fase de polímero A, y se pretende que el bloque B esté en la fase de polímero B. Los copolímeros de bloque unen las dos fases entre sí y permiten que se transfiera energía de una fase a otra.

5

El compatibilizador (C) de la presente invención comprende un poliácrlato.

10

La compatibilización puede tener en cuenta: (a) el nivel de dispersión deseado, (b) que la morfología creada sea insensible al procesamiento posterior, y (c) que las interacciones entre las fases en estado sólido maximizarán el rendimiento de los productos. La compatibilización se puede llevar a cabo o bien mediante la adición de un compatibilizador o bien mediante procesamiento reactivo.

15

20

25

Considerando el caso más sencillo de una combinación de polímeros binaria A/B con el copolímero de bloque de tipo A-B, se ha concluido que: (i) el coeficiente de tensión interfacial es inversamente proporcional al grosor de la interfase, (ii) los extremos de cadena polimérica se concentran en la interfase y (iii) los componentes de bajo peso molecular se fuerzan por la termodinámica hacia la interfase. Se cree que estas observaciones son ciertas en cualquier sistema. La eficacia de un copolímero de bloque está limitada por la disolución del copolímero en las dos fases, así como por la formación de micelas. Por tanto, la compatibilización eficaz mediante adición requiere que las ramas del copolímero sean cortas, justo por encima del peso molecular del entrelazamiento. Una teoría predice que el tamaño de las partículas dispersas y el coeficiente de tensión interfacial siguen la misma función matemática. La compatibilización reactiva produce el copolímero de compatibilización directamente en la interfase. Por tanto, aquí es importante que el copolímero permanezca en la interfase, sin disolverse en los dos polímeros y/o formar mesofases micelares. En otras palabras, la compatibilización reactiva eficaz debe conducir a copolímeros de alto peso molecular. En años anteriores, se prepararon combinaciones de poli(acetato de vinilo) con un copolímero acrílico multicomponente que contenía anhídrido maleico mediante un procedimiento reactivo. La compatibilización reactiva es una reacción rápida, heterogénea que tiene lugar a través del límite de fases. Con la mayor frecuencia, la reacción tiene lugar directamente entre grupos químicamente activos unidos a los dos polímeros, pero en algunos casos se debe añadir una tercera especie reactiva para fomentar la formación del copolímero.

30

35

40

Se han notificado diversos métodos para potenciar satisfactoriamente la compatibilidad (véase Xanthos, M. y S. S. Dagli, *Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing*, en *Polym. Eng. Sci.*, 1991, págs. 929-35 y los artículos citados en el mismo para una visión general de la tecnología). El procesamiento reactivo se ha reconocido desde hace mucho tiempo como medio para lograr la compatibilidad de parejas de combinación polimérica. Se sabe que se logra la potenciación de la compatibilidad formando copolímeros, usando procesamiento reactivo, tales como copolímeros de injerto o de bloque con segmentos capaces de interacciones y/o reacciones químicas específicas con los componentes de combinación que de otro modo serían incompatibles. El artículo de revisión citado anteriormente señala el procesamiento reactivo continuo, en particular, la extrusión, como medio para proporcionar la compatibilización de combinaciones de polímeros a través de reacciones durante la composición. La patente estadounidense 3.856.886 divulgó copolímeros de injerto termoplásticos en los que la estructura principal polimérica contiene grupos hidroxilo aromáticos y en los que el policarbonato aromático se injerta en la estructura principal a través de los grupos hidroxilo aromáticos. Se dice que los copolímeros de injerto divulgados forman combinaciones con policarbonato y/o con polímeros de monómeros olefinicamente insaturados.

45

Los compatibilizadores preferidos son poliácrlatos miscibles con poli(ácido láctico). Los compatibilizadores más preferidos son copolímeros que contienen metacrilato de metilo y/o que contienen metacrilato de glicidilo.

50

Está dentro del alcance de la invención incluir también una variedad de polímeros naturales y sus derivados, tales como polímeros y derivados de almidón, celulosa, otros polisacáridos y proteínas. También está dentro del alcance de la presente invención incorporar cargas inorgánicas con el propósito de disminuir la autoadhesión, reducir el coste y aumentar el módulo de elasticidad (módulo de Young) de las combinaciones de polímeros. Además, se puede usar una amplia variedad de plastificantes con el propósito de conferir propiedades de ablandamiento y alargamiento deseadas.

55

La composición de copoliéster también puede comprender un retardante de la llama que contiene fósforo, aunque la presencia de un retardante de la llama no es crítica para la invención. El retardante de la llama puede comprender una amplia variedad de compuestos de fósforo bien conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, fosfinas, fosfitos, fosfinitos, fosfonitos, fosfinatos, fosfonatos, óxidos de fosfina y fosfatos.

60

65

Los ejemplos de retardantes de la llama que contienen fósforo incluyen fosfato de tributilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributoxi etilo, difenilfosfato de t-butilfenilo, difenilfosfato de 2-etilhexilo, dimetilfosfato de etilo, difenilfosfato de isodecilo, fosfato de trilaurilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixilenilo, difenilfosfato de t-butilfenilo, bis(difenilfosfato) de resorcinol, fosfato de tribencilo, etilfosfato de fenilo, tionofosfato de trimetilo, etiltionofosfato de fenilo, metilfosfonato de dimetilo, metilfosfonato de dietilo, pentilfosfonato de dietilo, metilfosfonato de dilaurilo, metilfosfonato de difenilo, metilfosfonato de dibencilo, cresilfosfonato de difenilo, cresilfosfonato de dimetilo, metiltionofosfonato de dimetilo, difenilfosfinato de fenilo, difenilfosfinato de bencilo, difenilfosfinato de metilo, óxido de trimetilfosfina, óxido de trifenilfosfina, óxido de tribencilfosfina, óxido de 4-metildifenilfosfina, fosfito de

trietilo, fosfito de tributilo, fosfito de trilaurilo, fosfito de trifenilo, fosfito de tribencilo, dietilfosfito de fenilo, dimetilfosfito de fenilo, dimetilfosfito de bencilo, metilfosfonito de dimetilo, pentilfosfonito de dietilo, metilfosfonito de difenilo, metilfosfonito de dibencilo, cresilfosfonito de dimetilo, dimetilfosfinito de metilo, dietilfosfinito de metilo, difenilfosfinito de fenilo, difenilfosfinito de metilo, difenilfosfinito de bencilo, trifenilfosfina, tribencilfosfina y metildifenilfosfina.

El término “ácido derivado de fósforo” tal como se usa en la descripción de los retardantes de la llama que contienen fósforo útiles en la invención incluyen los ácidos minerales tales como ácido fosfórico, ácidos que tienen enlaces directo carbono-fósforo tales como los ácidos fosfónicos y fosfínicos, y ácidos derivados de fósforo parcialmente esterificados que contienen al menos un grupo ácido sin esterificar restante tales como los ésteres de primer y segundo grado del ácido fosfórico. Los ácidos derivados de fósforo típicos que se pueden emplear en la presente invención incluyen, pero no se limitan a: ácido dibencilfosfórico, ácido dibutilfosfórico, ácido di(2-etilhexil)fosfórico, ácido difenilfosfórico, ácido metilfenilfosfórico, ácido fenilbencilfosfórico, ácido hexilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido toliilfosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido 2-feniletilfosfónico, ácido metilhexilfosfónico, ácido difenilfosfínico, ácido fenilnaftilfosfínico, ácido dibencilfosfínico, ácido metilfenilfosfínico, ácido fenilfosfonoso, ácido toliilfosfonoso, ácido bencilfosfonoso, ácido butilfosfórico, ácido 2-etilhexilfosfórico, ácido fenilfosfórico, ácido cresilfosfórico, ácido bencilfosfórico, ácido fenilfosforoso, ácido cresilfosforoso, ácido bencilfosforoso, ácido difenilfosforoso, ácido fenilbencilfosforoso, ácido dibencilfosforoso, ácido metilfenilfosforoso, ácido fenil-fenilfosfónico, ácido toliilmetilfosfónico, ácido etilbencilfosfónico, ácido metiletilfosfonoso, ácido metilfenilfosfonoso y ácido fenilfenilfosfonoso. El retardante de la llama comprende normalmente uno o más monoésteres, diésteres o triésteres del ácido fosfórico. En otro ejemplo, el retardante de la llama comprende bis(difenilfosfato) de resorcinol, abreviado en el presente documento como “RDP”.

El retardante de la llama se puede añadir a las combinaciones de polímeros a una concentración del 5 % en peso al 40 % en peso basándose en el peso total de la composición de copoliéster. Otros modos de realización de los niveles del retardante de la llama son del 7 % en peso al 35 % en peso, del 10 % en peso al 30 % en peso, y del 10 % en peso al 25 % en peso. Las composiciones de copoliéster con retardante de la llama de la presente invención proporcionan normalmente una clasificación V2 o mayor en una prueba de quemado UL94. Además, estas composiciones de copoliéster con retardante de la llama proporcionan una tasa de quemado de 0 en la Norma Federal de Seguridad para Vehículos a Motor 302 (denominada normalmente FMVSS 302).

También se pueden incluir estabilizadores oxidativos en las combinaciones de polímeros de la presente invención para impedir la degradación oxidativa durante el procesamiento del material fundido o semifundido sobre los rodillos. Tales estabilizadores incluyen pero no se limitan a ésteres tales como tiodipropionato de diestearilo o tiodipropionato de dilaurilo; estabilizadores fenólicos tales como IRGANOX® 1010 disponible de Ciba-Geigy AG, ETHANOX® 330 disponible de Ethyl Corporation, e hidroxitolueno butilado; y estabilizadores que contienen fósforo tales como Irgafos® disponibles de Ciba-Geigy AG y estabilizadores WESTON® disponibles de GE Specialty Chemicals. Estos estabilizadores se pueden usar solos en combinaciones.

Además, las combinaciones de polímeros pueden contener tintes, pigmentos y adyuvantes de procesamiento tales como, por ejemplo, cargas, agentes deslustradores, agentes antibloqueo, agentes antiestáticos, agentes de expansión, fibras cortadas, vidrio, modificadores de impacto, negro de carbono, talco, TiO₂ según se desee. Se pueden añadir colorantes, denominados a veces viradores, para conferir una tonalidad neutra y/o un brillo deseados al copoliéster y al producto de uso final.

Preferentemente, las composiciones de copoliéster también pueden comprender del 0 al 30 % en peso de uno o más adyuvantes de procesamiento para alterar las propiedades de superficie de la composición y/o para potenciar el flujo. Los ejemplos representativos de adyuvantes de procesamiento incluyen carbonato de calcio, talco, arcilla, TiO₂, NH₄Cl, sílice, óxido de calcio, sulfato de sodio y fosfato de calcio. Ejemplos adicionales de cantidades de adyuvante de procesamiento dentro de la composición de copoliéster de la presente invención son del 5 al 25 % en peso y del 10 al 20 % en peso. Preferentemente, el adyuvante de procesamiento es también un acelerante de la biodegradación, es decir, el adyuvante de procesamiento aumenta o acelera la velocidad de biodegradación en el entorno. En el contexto de la invención, se ha descubierto que los adyuvantes de procesamiento que también pueden funcionar para alterar el pH del entorno de compostaje tal como, por ejemplo, carbonato de calcio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, óxido de bario, hidróxido de bario, silicato de sodio, fosfato de calcio, óxido de magnesio también pueden acelerar el proceso de biodegradación. Para la presente invención, el adyuvante de procesamiento preferido es carbonato de calcio.

Los polímeros (A) y (B) de la invención son biodegradables y también pueden contener aditivos biodegradables para potenciar su desintegración y biodegradabilidad en el entorno. Las composiciones de copoliéster pueden comprender además del 1 % al 50 % en peso de un aditivo biodegradable. Otros ejemplos de niveles de aditivo biodegradable son del 5 al 25 % en peso y del 10 al 20 % en peso. Un efecto de tales aditivos es aumentar la biodegradabilidad de la composición de copoliéster y compensar la biodegradabilidad reducida que resulta de altas concentraciones de diversos aditivos.

Los ejemplos representativos de los aditivos biodegradables que se pueden incluir en las composiciones de copoliéster de esta invención incluyen celulosa microcristalina, poli(ácido láctico), polihidroxitbutirato,

polihidroxivalerato, poli(alcohol vinílico), almidón termoplástico u otros hidratos de carbono, o combinación de los mismos. Preferentemente, el aditivo biodegradable es un almidón termoplástico. Un almidón termoplástico es un almidón que se ha gelatinizado mediante cocción por extrusión para conferir una estructura cristalina desorganizada. Tal como se usa en el presente documento, almidón termoplástico pretende incluir "almidón desestructurado" así como "almidón gelatinizado", tal como se describe, por ejemplo, en Bastioli, C. Degradable Polymers, 1995, Chapman & Hall: London, páginas 112-137. Por gelatinizado, se quiere decir que los gránulos de almidón están suficientemente hinchados y perturbados de modo que forman una dispersión viscosa suave en agua. Se efectúa la gelatinización mediante cualquier procedimiento conocido tal como calentamiento en presencia de agua o una disolución acuosa a temperaturas de aproximadamente 60 °C. Se sabe que la presencia de un álcali fuerte facilita este procedimiento. El almidón termoplástico se puede preparar a partir de cualquier almidón no modificado procedente de granos de cereales o tubérculos tales como maíz, trigo, arroz, patata y tapioca, procedente de los componentes de amilosa y amilopectina del almidón, procedente de productos de almidón modificados tales como almidones parcialmente despolimerizados y almidones derivatizados, y también procedente de copolímeros de injerto de almidón. Los almidones termoplásticos están disponibles comercialmente de National Starch Company.

Los diversos componentes de las composiciones de copoliéster tales como, por ejemplo, el retardante de la llama, el aditivo de liberación, otros adyuvantes de procesamiento y viradores, se pueden combinar en procedimientos discontinuos, semicontinuos o continuos. Se pueden preparar fácilmente lotes a pequeña escala en cualquier dispositivo de mezclado de alta intensidad que conocen bien los expertos en la técnica, tales como mezcladoras Banbury, antes del calandrado. Los componentes también se pueden combinar en disolución en un disolvente apropiado. El método de combinación en estado fundido incluye combinar el copoliéster, el aditivo y cualquier componente no polimerizado adicional a una temperatura suficiente como para fundir el copoliéster. La combinación se puede enfriar y formar como microgránulos para uso adicional o la combinación en estado fundido se puede calandar directamente a partir de esta combinación fundida para dar una película o lámina. El término "en estado fundido" tal como se usa en el presente documento incluye, pero no se limita a, meramente ablandar el AAPE. Para métodos de mezclado en estado fundido conocidos generalmente en la técnica de los polímeros, véase "Mixing and Compounding of Polymers" (I. Manas-Zloczower & Z. Tadmor editores, Carl Hanser Verlag Publisher, 1994, Nueva York, N. Y.). Cuando se desea tener una lámina o película coloreada, se pueden incluir pigmentos o colorantes en la composición de copoliéster durante la reacción del diol y el ácido dicarboxílico o se pueden combinar en estado fundido con el copoliéster preformado. Un método preferido de inclusión de colorantes es usar un colorante que tiene compuestos orgánicos coloreados térmicamente estables que tienen grupos reactivos de manera que el colorante se copolimeriza e incorpora en el copoliéster para mejorar su tonalidad. Por ejemplo, se pueden copolimerizar colorantes tales como tintes que presentan grupos hidroxilo y/o carboxilo reactivos, incluyendo, pero sin limitarse a, antraquinonas sustituidas de color azul y rojo, en la cadena de polímero. Cuando se emplean tintes como colorantes, se pueden añadir al proceso de reacción del copoliéster tras una reacción de intercambio de éster o de esterificación directa.

Las composiciones de polímero de la invención también pueden comprender un plastificante. La presencia del plastificante es útil para potenciar la flexibilidad y las buenas propiedades mecánicas de la película o lámina resultante. El plastificante también ayuda a reducir la temperatura de procesamiento de los poliésteres. Los plastificantes comprenden normalmente uno o más anillos aromáticos. Los plastificantes preferidos son solubles en el poliéster tal como se indica disolviendo una película de 0,127 mm (5 mils) de grosor del poliéster para producir una disolución transparente a una temperatura de 160 °C o menos. Más preferentemente, los plastificantes son solubles en el poliéster tal como se indica disolviendo una película de 0,127 mm (5 mils) de grosor del poliéster para producir una disolución transparente a una temperatura de 150 °C o menos. La solubilidad del plastificante en el poliéster se puede determinar de la siguiente manera:

1. Colocar en un pequeño vial una sección de 12,7 mm (1/2 pulgada) de una película de referencia convencional, 0,127 mm (5 mils) de grosor y aproximadamente igual a la anchura del vial.
2. Añadir el plastificante al vial hasta que se cubra la película por completo.
3. Colocar el vial con la película y el plastificante sobre un estante para observarlo después de una hora y de nuevo a las 4 horas. Anotar el aspecto de la película y el líquido.
4. Después de la observación en condiciones ambientales, colocar el vial en un bloque térmico y permitir que la temperatura permanezca constante a 75 °C durante hora y observar el aspecto de la película y el líquido.
5. Repetir la etapa 4 para cada una de las siguientes temperaturas (°C): 100, 140, 150 y 160.

Ejemplos de plastificantes potencialmente útil en la invención son los siguientes:

Tabla A –Plastificantes

Derivados del ácido adípico
Adipato de dicapriló

Adipato de di-(2-etilhexilo)
Adipato de di(n-heptilo,n-nonilo)
Adipato de diisobutilo
Adipato de diisodecilo
Adipato de dinonilo
Adipato de di-(tridecilo)
Derivados del ácido azelaico
Di-(azelato de 2-etilhexilo)
Azelato de diisodecilo
Azelato de diisocilo
Azelato de dimetilo
Azelato de di-n-hexilo
Derivados del ácido benzoico
Dibenzoato de dietilenglicol (DEGDB)
Dibenzoato de dipropilenglicol
Dibenzoato de propilenglicol
Dibenzoato de polietilenglicol 200
Dibenzoato de neopentilglicol
Derivados del ácido cítrico
Citrato de acetil-tri-n-butilo
Citrato de acetil-trietilo
Citrato de tri-n-butilo
Citrato de trietilo
Derivados de ácidos diméricos
Bis-(dimerato de 2-hidroxietilo)
Epoxiderivados
Aceite de linaza epoxidado
Aceite de soja epoxidado
Epoxitalato de 2-etilhexilo
Derivados del ácido fumárico
Fumarato de dibutilo
Derivados de glicerol
Tribenzoato de glicerol
Triacetato de glicerol
Diacetato-monolaurato de glicerol
Derivado de isobutirato
Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol
Diisobutirato de texanol
Derivados del ácido isoftálico
Isoftalato de dimetilo
Isoftalato de difenilo
Ftalato de di-n-butilo
Derivados del ácido láurico
Laurato de metilo
Derivado del ácido linoleico
Linoleato de metilo, 75 %
Derivados del ácido maleico
Maleato de di-(2-etilhexilo)
Maleato de di-n-butilo
Melitados
Trimelitato de tricaprilo
Trimelitato de triisodecilo
Trimelitato de tri-(n-octilo,n-decilo)
Trimelitato de triisonilo
Derivados del ácido mirístico
Miristato de isopropilo
Derivados del ácido oleico
Oleato de butilo
Monooleato de glicerol
Trioleato de glicerol
Oleato de metilo
Oleato de n-propilo
Oleato de tetrahidrofurfurilo

ES 2 641 812 T3

Derivados del ácido palmítico
Palmitato de isopropilo
Palmitato de metilo
Derivados de parafina
Cloroparafina, 41 % de cloro
Cloroparafina, 50 % de cloro
Cloroparafina, 60 % de cloro
Cloroparafina, 70 % de cloro
Derivados del ácido fosfórico
Fosfato de 2-etilhexil-difenilo
Fosfato de isodecil-difenilo
Fosfato de t-butilfenil-difenilo
Bis(difenilfosfato) de resorcinol (RDP)
100 % de RDP
Combinación del 75 % de RDP, el 25 % de DEGDB (en peso)
Combinación del 50 % de RDP, el 50 % de DEGDB (en peso)
Combinación del 25 % de RDP, el 75 % de DEGDB (en peso)
Fosfato de tri-butoxietilo
Fosfato de tributilo
Fosfato de tricresilo
Fosfato de trifenilo
Derivados del ácido ftálico
Ftalato de butil-bencilo
Ftalato de texanol-bencilo
Ftalato de butil-octilo
Ftalato de dicaprilo
Ftalato de dicitclohexilo
Ftalato de di-(2-etilhexilo)
Ftalato de dietilo
Ftalato de dihexilo
Ftalato de diisobutilo
Ftalato de diisodecilo
Ftalato de diisoheptilo
Ftalato de diisononilo
Ftalato de diisooctilo
Ftalato de dimetilo
Ftalato de ditridecilo
Ftalato de diundecilo
<u>Derivados del ácido ricinoleico</u>
Ricinoleato de butilo
Tri(acetil)riciniloato de glicerol
Riciniloato de metil-acetilo
Riciniloato de metilo
Riciniloato de n-butyl-acetilo
Riciniloato de propilenglicol
<u>Derivados del ácido sebácico</u>
Sebacato de dibutilo
Sebacato de di-(2-etilhexilo)
Sebacato de dimetilo
<u>Derivados del ácido esteárico</u>
Monoestearato de etilenglicol
Monoestearato de glicerol
Isoestearato de isopropilo
Estearato de metilo
Estearato de n-butilo
Monoestearato de propilenglicol
<u>Derivados del ácido succínico</u>
Succinato de dietilo
<u>Derivados del ácido sulfónico</u>
N-etil-o,p-toluenosulfonamida
o,p-toluenosulfonamida

También se puede predecir la solubilidad de los plastificantes en AAPE usando determinaciones de parámetros de

solubilidad tal como se describe por Michael M. Coleman, John E. Graf y Paul C. Painter, en su libro, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*. En este libro, se asignaron valores de solubilidad a diversos plastificantes en la prueba. Se puede asignar un valor de solubilidad a EASTAR™ BIO de $10,17 \text{ (cal/cc)}^{1/2}$. La evaluación de los datos experimentales por Coleman y otros, con una comparación con los valores de solubilidad de cada plastificante, sugiere que si un disolvente/plastificante se encuentra dentro de $2 \text{ (cal/cc)}^{1/2}$ más/menos el valor asignado para el polímero, que el disolvente/plastificante será compatible en cierto nivel con el polímero. Además, cuanto más próximos estén los valores de solubilidad de un plastificante al del copoliéster AAPE, más compatible será. Sin embargo, los parámetros de solubilidad no son absolutos ya que están actuando muchas fuerzas conjuntamente cuando se encuentran dos moléculas, especialmente dado que el plastificante/disolvente es extremadamente pequeño en comparación con la macromolécula de un polímero y simplemente porque hay parte que no es puramente el material nombrado. Por ejemplo, en el caso de dibenzoato de dipropilenglicol, el material preparado comercialmente puede incluir niveles de monobenzoato de dipropilenglicol, dibenzoato de propilenglicol y su monobenzoato, así como el potencial de múltiples grupos polipropilenglicol.

Se describe una prueba similar a la anterior en *The Technology of Plasticizers*, de J. Kern Sears y Joseph R. Darby, publicado por la Sociedad de Ingenieros del Plástico/Wiley and Sons, Nueva York, 1982, págs. 136-137. En esta prueba, se coloca un grano del polímero en una gota de plastificante sobre una platina de microscopio calentada. Si el polímero desaparece, entonces se solubiliza. Los plastificantes también se pueden clasificar de acuerdo con su parámetro de solubilidad. El parámetro de solubilidad, o la raíz cuadrada de la densidad de energía de cohesión, de un plastificante se puede calcular mediante el método descrito por Coleman *et al.*, *Polymer* 31, 1187 (1990). Los plastificantes más preferidos tendrán un parámetro de solubilidad (δ) en el intervalo de aproximadamente 8,17 a aproximadamente $9,17 \text{ 2(cal/cc)}^{1/2}$. 13,0 cal 0,5 cm-1,5. Se entiende generalmente que el parámetro de solubilidad del plastificante debe estar dentro de 2,0 unidades del parámetro de solubilidad del poliéster, preferentemente menos de 1,5 unidades del parámetro de solubilidad del poliéster, y más preferentemente, menos de 1,0 unidades del parámetro de solubilidad del poliéster.

Ejemplos de plastificantes que se pueden usar de acuerdo con la invención son ésteres que comprenden (i) residuos de ácido que comprenden uno o más residuos de ácido ftálico, ácido adípico, ácido trimelítico, ácido benzoico, ácido azelaico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido butírico, ácido glutárico, ácido cítrico o ácido fosfórico; y (ii) residuos de alcohol que comprenden uno o más residuos de un alcohol alifático, cicloalifático o aromático que contiene hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ejemplos no limitativos, adicionales de residuos de alcohol del plastificante incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, alcohol estearílico, alcohol laurílico, fenol, alcohol bencílico, hidroquinona, catecol, resorcinol, etilenglicol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilenglicol. El plastificante también puede comprender uno o más benzoatos, ftalatos, fosfatos o isoftalatos.

En un modo de realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluenosulfonamida, difenilfosfato de 2-etilhexilo, difenilfosfato de isodecilo, fosfato de tributilo, difenilfosfato de t-butilfenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (60 % de cloro), cloroparafina (50 % de cloro), succinato de dietilo, maleato de di-n-butilo, maleato de di-(2-etilhexilo), estearato de n-butilo, citrato de acetil-trietilo, citrato de trietilo, citrato de tri-n-butilo, citrato de acetil-tri-n-butilo, oleato de metilo, fumarato de dibutilo, adipato de diisobutilo, azelato de dimetilo, aceite de linaza epoxidado, monooleato de glicerol, ricinoleato de metil-acetilo, ricinoleato de n-butil-acetilo, ricinoleato de propilenglicol, dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de butilbencilo y triacetato de glicerol.

En un segundo modo de realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluenosulfonamida, difenilfosfato de 2-etilhexilo, difenilfosfato de isodecilo, fosfato de tributilo, difenilfosfato de t-butilfenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (60 % de cloro), cloroparafina (50 % de cloro), succinato de dietilo, maleato de di-n-butilo, maleato de di-(2-etilhexilo), estearato de n-butilo, citrato de acetil-trietilo, citrato de trietilo, citrato de tri-n-butilo, azelato de dimetilo, dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de butilbencilo o triacetato de glicerol.

En un tercer modo de realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluenosulfonamida, difenilfosfato de 2-etilhexilo, difenilfosfato de isodecilo, difenilfosfato de t-butilfenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (60 % de cloro), cloroparafina (50 % de cloro), succinato de dietilo, maleato de di-n-butilo, estearato de n-butilo, dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo o ftalato de butilbencilo.

En un cuarto modo de realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluenosulfonamida, difenilfosfato de 2-etilhexilo, difenilfosfato de isodecilo, difenilfosfato de t-butilfenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (60 % de cloro), dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo o ftalato de butilbencilo.

En un quinto modo de realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluenosulfonamida, difenilfosfato de t-butilfenilo, fosfato de tricresilo, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de

dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo o ftalato de butilbencilo.

En un sexto modo de realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluenosulfonamida, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol o ftalato de dimetilo.

5

En un séptimo modo de realización, dibenzoato de dietilenglicol es el plastificante preferido.

Por el término “biodegradable”, tal como se usa en el presente documento con referencia a los AAPE, polímeros (A) y (B), combinaciones de polímeros, película y lámina, retardantes de la llama y aditivos de la presente invención, se entiende que las composiciones de poliéster, película y lámina de esta invención se degradan bajo influencias ambientales en un intervalo de tiempo apropiado y demostrable tal como se define, por ejemplo, mediante el método de la norma ASTM, D6340-98, titulado “Métodos de prueba convencionales para la determinación de la biodegradación aeróbica de materiales de plástico radiomarcados en un entorno acuoso o de compost”. Los AAPE, polímeros (A) y (B), película y lámina, retardantes de la llama y aditivos de la presente invención también pueden ser “biodesintegrables”, lo que significa que estos materiales se fragmentan fácilmente en un entorno de compostaje tal como se determina mediante el método de la norma DIN 54900. Los AAPE, composición, película y lámina, se reducen inicialmente en cuanto a su peso molecular en el entorno mediante la acción del calor, agua, aire, microbios y otros factores. Esta reducción del peso molecular da como resultado una pérdida de propiedades físicas (resistencia mecánica de la película) y a menudo la rotura de la película. Una vez que el peso molecular del es lo suficientemente bajo, los monómeros u oligómeros se asimilan entonces por los microbios. En un entorno aerobio, estos monómeros u oligómeros se oxidan en última instancia para dar CO₂, H₂O, y nueva biomasa celular. En un entorno anaerobio, los monómeros u oligómeros se oxidan en última instancia para dar CO₂, H₂, acetato, metano y biomasa celular. La biodegradación satisfactoria requiere que se debe establecer un contacto físico directo entre el material biodegradable y la población microbiana activa o las enzimas producidas por la población microbiana activa. Una población microbiana activa útil para degradar las películas, los copoliésteres y las composiciones de copoliéster de la invención se puede obtener generalmente a partir de cualquier instalación de compostaje o instalación de tratamiento de aguas residuales urbanas o industriales. Además, la biodegradación satisfactoria requiere que se cumplan determinados requisitos físicos y químicos mínimos tales como pH, temperatura, concentración de oxígeno, nutrientes apropiados y nivel de humedad adecuados.

30

El compostaje se puede definir como la degradación y conversión microbianas de residuos orgánicos sólidos en el suelo. Una de las características clave de las pilas de compost es que se calientan espontáneamente; el calor es un subproducto natural de la descomposición metabólica de materia orgánica. Dependiendo del tamaño de la pila, o su capacidad para el aislamiento, el calor puede quedar atrapado y provocar que se eleve la temperatura interna. La degradación eficaz dentro de pilas de compost se basa en que se produzca una progresión o sucesión natural de poblaciones microbianas. Inicialmente, en la población microbiana del compost predominan especies mesófilas (temperaturas de crecimiento óptimas de entre 20 y 45 °C).

35

El procedimiento comienza con la proliferación de la microflora mesófila autóctona y el metabolismo de la materia orgánica. Esto da como resultado la producción de grandes cantidades de calor metabólico que eleva la temperatura interna de las pilas hasta aproximadamente 55-65 °C. La mayor temperatura actúa como presión selectiva que favorece el crecimiento de especies termófilas por una parte (intervalo de crecimiento óptimo entre 45-60 °C), mientras que inhibe las especies mesófilas por otra parte.

40

Aunque los perfiles de temperatura son a menudo de naturaleza cíclica, alternando entre poblaciones mesófilas y termófilas, las instalaciones de compost urbanas intentan controlar sus temperaturas de funcionamiento entre 55-60 °C. Con el fin de obtener velocidades de degradación óptimas, las unidades de compost urbanas también son normalmente procesos aerobios, que suministran suficiente oxígeno para las necesidades metabólicas de los microorganismos que permiten velocidades de biodegradación aceleradas.

50

Existen varios componentes opcionales que se pueden incluir dentro de las combinaciones de polímeros biodegradables de la presente invención con el fin de conferir las propiedades deseadas. Estos incluyen, pero no se limitan a, plastificantes, retardantes de la llama, cargas, polímeros naturales y polímeros no biodegradables.

55

Opcionalmente pueden añadirse cargas por varios motivos, incluyendo pero sin limitarse a, aumentar el módulo de Young y disminuir el coste y la tendencia de la combinación de polímeros a “bloquearse” o autoadherirse durante el procesamiento. Las cargas dentro del alcance de la invención se encontrarán generalmente dentro de tres clases o categorías: (1) cargas particuladas inorgánicas, (2) fibras y (3) cargas orgánicas.

60

Los términos “partícula” o “carga particulada” se deben interpretar ampliamente como que incluyen partículas de carga que tienen cualquiera de una variedad de diferentes formas y relaciones de aspecto. En general, “partículas” son aquellos sólidos que tienen una relación de aspecto (es decir, la relación de la longitud con respecto al grosor) menor de 10:1. Los sólidos que tienen una relación de aspecto mayor de 10:1 se pueden entender mejor como “fibras” ya que ese término se definirá y comentará a continuación en el presente documento.

65

Se puede incorporar prácticamente cualquier carga conocida, ya sea inerte o reactiva, en las combinaciones de

polímeros biodegradables. En general, la adición de una carga inorgánica tenderá a reducir enormemente el coste de la combinación de polímeros resultante. Si se usa una cantidad relativamente pequeña de carga inorgánica, se minimizan los efectos sobre la resistencia mecánica de la composición final, mientras que la adición de una cantidad relativamente grande de carga inorgánica tenderá a maximizar esos efectos. En aquellos casos en los que la adición de la carga inorgánica tenderá a ir en detrimento de un parámetro físico crítico, tal como resistencia a la tracción o flexibilidad, sólo se debe añadir tanta cantidad de la carga con el fin de reducir el coste de la composición resultante mientras se conservan propiedades mecánicas adecuadas requeridas por el uso pretendido. Sin embargo, en aquellos casos en los que la adición de la carga inorgánica mejorará una o más propiedades físicas deseadas de una aplicación dada, tales como rigidez, resistencia a la compresión, puede ser deseable maximizar la cantidad de carga añadida con el fin de proporcionar esta propiedad deseada mientras que también se demuestra un coste reducido enormemente.

Los ejemplos de cargas inorgánicas útiles que se pueden incluir dentro de las combinaciones de polímeros biodegradables incluyen materiales tan dispares como arena, grava, roca triturada, bauxita, granito, piedra caliza, arenisca, perlas de vidrio, aerogeles, xerogeles, mica, arcilla, alúmina, sílice, caolín, microesferas, esferas de vidrio huecas, esferas de cerámica porosas, yeso dihidratado, sales insolubles, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de calcio, aluminato de calcio, carbonato de magnesio, dióxido de titanio, talco, materiales cerámicos, materiales puzolánicos, sales, compuestos de zirconio, xonotlita (un gel de silicato de calcio cristalino), arcillas expandidas ligeras, perlita, vermiculita, partículas de cemento hidráulico hidratadas o no hidratadas, piedra pómez, zeolitas, roca exfoliada, menas, minerales y otros materiales geológicos. Se puede añadir una variedad de otras cargas inorgánicas a las combinaciones de polímeros, incluyendo materiales tales como metales y aleaciones metálicas (por ejemplo, acero inoxidable, hierro y cobre), bolas o materiales esféricos huecos (tales como vidrio, polímeros y metales), productos de relleno, microgránulos, escamas y polvos (tales como microsilíce).

El tamaño de partícula o intervalo de tamaños de partícula de las cargas inorgánicas dependerá del grosor de pared de la película, lámina u otro artículo que se vaya a fabricar a partir de la combinación de polímeros. En general, cuanto mayor sea el grosor de pared, mayor será el tamaño de partícula aceptable. En la mayor parte de los casos, será preferente maximizar el tamaño de partícula dentro del intervalo aceptable de tamaños de partícula para una aplicación dada con el fin de reducir el coste y el área de superficie específica de la carga inorgánica. Para películas que se pretende que tengan una cantidad sustancial de flexibilidad, resistencia a la tracción y resistencia a la flexión (por ejemplo, bolsas de plástico) el tamaño de partícula de la carga inorgánica será preferentemente menor del 10 % del grosor de pared de la película. Por ejemplo, para una película soplada que tiene un grosor de 40 μm (micrómetros), será preferente que las partículas de carga inorgánica tengan un tamaño de partícula de 4 μm (micrómetros) o menos.

La cantidad de carga particulada añadida a una combinación de polímeros dependerá de una variedad de factores, incluyendo la cantidad y las identidades de los demás componentes añadidos, así como del área de superficie específica y/o densidad de empaquetamiento de las propias partículas de carga. Por consiguiente, la concentración de carga particulada dentro de las combinaciones de polímeros de la presente invención se puede incluir en un amplio intervalo desde tan solo aproximadamente el 5 % en volumen hasta aproximadamente el 90 % en volumen de la combinación de polímeros. Debido a las variaciones en cuanto a densidad de las diversas cargas inorgánicas que se pueden usar, puede ser más correcto en algunos casos expresar la concentración de la carga inorgánica en cuanto al porcentaje en peso en vez del porcentaje en volumen. En vista de esto, los componentes de carga inorgánica se pueden incluir dentro de un amplio intervalo desde tan solo el 5 % en peso hasta el 95 % en peso de la combinación de polímeros.

En aquellos casos en los que se desea que predominen las propiedades de la fase termoplástica debido a los criterios de rendimiento requeridos de los artículos que están fabricándose, la carga inorgánica se incluirá preferentemente en una cantidad en un intervalo de desde el 5 % hasta el 50 % en volumen de combinación de polímeros. Por otra parte, cuando se desea crear sistemas con alto contenido en carga inorgánica, la carga inorgánica se incluirá preferentemente en una cantidad en un intervalo desde el 50 % hasta el 90 % en volumen.

En vista de estos objetivos contrapuestos, la cantidad preferida real de carga inorgánica puede variar ampliamente. En términos generales, sin embargo, con el fin de disminuir apreciablemente el coste de la combinación de polímeros resultante, el componente de carga inorgánica se incluirá preferentemente en una cantidad mayor del 15 % en peso de la combinación de polímeros, más preferentemente en una cantidad mayor del 25 % en peso, de manera más especialmente preferente en una cantidad mayor del 35 % en peso, y lo más preferentemente en una cantidad mayor del 50 % en peso de la combinación de polímeros. Sin embargo, la carga inorgánica se puede incluir en cualquier cantidad, tal como en una cantidad mayor del 3 % en peso, preferentemente mayor del 5 % en peso, y más preferentemente mayor del 10 % de la combinación de polímeros.

Se puede usar opcionalmente una amplia variedad de fibras con el fin de mejorar las propiedades físicas de las combinaciones de polímeros. Como las cargas mencionadas anteriormente, las fibras constituirán normalmente una fase sólida que es independiente y distinta de la fase termoplástica. Sin embargo, debido a la forma de las fibras, es decir, al tener una relación de aspecto mayor de al menos 10:1, son más capaces de conferir resistencia mecánica y tenacidad que las cargas particuladas. Tal como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas,

los términos “fibras” y “material fibroso” incluyen tanto fibras inorgánicas como fibras orgánicas. Se pueden añadir fibras a la mezcla moldeable para aumentar la flexibilidad, ductilidad, capacidad de flexión, cohesión, capacidad de alargamiento, capacidad de deflexión, tenacidad, resistencia al plegado y energía de fractura, así como las resistencias a la flexión y a la tracción de las láminas y los artículos resultantes.

Las fibras que se pueden incorporar en las combinaciones de polímeros incluyen fibras orgánicas que se producen de manera natural, tales como fibras celulósicas extraídas de madera, hojas de plantas y tallos de plantas. Además, también se pueden usar fibras inorgánicas compuestas por vidrio, grafito, sílice, cerámica, lana de roca o materiales metálicos. Las fibras preferidas incluyen fibras de algodón, madera (fibras tanto de coníferas como de frondosas, cuyos ejemplos incluyen madera de frondosas sureñas y pino sureño), lino, abacá, sisal, ramio, cáñamo y bagazo porque se descomponen fácilmente en condiciones normales. Se pueden usar incluso fibras de papel reciclado en muchos casos y son extremadamente económicas y abundantes. Las fibras pueden incluir uno o más filamentos, materiales textiles, malla o esteras, y que se pueden coextruir o combinar de otro modo con o impregnar en, las combinaciones de polímeros de la presente invención.

Las fibras usadas en la producción de los artículos de la presente invención tienen preferentemente una alta relación de longitud con respecto a anchura (o “relación de aspecto”) porque una fibra más larga y más estrecha puede conferir más resistencia mecánica a la combinación de polímeros mientras añade significativamente menos volumen y masa a la matriz que fibras más gruesas. Las fibras tendrán una relación de aspecto de al menos 10:1, preferentemente mayor de 25:1, más preferentemente mayor de 100:1, y lo más preferentemente mayor de 250:1.

La cantidad de fibras añadida a las combinaciones de polímeros variará dependiendo de las propiedades deseadas del artículo moldeado final, siendo la resistencia a la tracción, tenacidad, flexibilidad y coste los principales criterios para determinar la cantidad de fibra que se ha de añadir en cualquier diseño de mezcla. Por consiguiente, la concentración de fibras dentro de las combinaciones de polímeros de la presente invención se puede incluir en un amplio intervalo de desde el 0 % hasta el 90 % en peso de la combinación de polímeros. Preferentemente, se incluirán fibras en una cantidad en un intervalo de desde el 3 % hasta el 80 % en peso de la combinación de polímeros, más preferentemente en un intervalo de desde el 5 % hasta el 60 % en peso, e incluso más preferentemente; en un intervalo de desde el 10 % hasta el 30 % en peso de la combinación de polímeros.

Las combinaciones de polímeros de la presente invención también pueden incluir una amplia variedad de cargas orgánicas. Dependiendo de los puntos de fusión de la combinación de polímeros y la carga orgánica que se añade, la carga orgánica puede permanecer como una partícula diferenciada y constituir una fase sólida independiente de la fase termoplástica, o se puede fundir parcial o totalmente y llegar a asociar parcial o totalmente con la fase termoplástica.

Las cargas orgánicas pueden comprender una amplia variedad de cargas orgánicas que se producen de manera natural tales como, por ejemplo, SEAgel, corcho, semillas, gelatinas, harina de madera, serrín, materiales poliméricos molidos, materiales a base de agar. Las cargas orgánicas también pueden incluir uno o más polímeros sintéticos de los que hay una variedad prácticamente infinita. Debido a la naturaleza diversa de las cargas orgánicas, generalmente no habrá un intervalo de concentración preferido para el componente de carga orgánica opcional.

Se pueden usar polímeros naturales dentro de las combinaciones de polímeros de la presente invención que incluyen derivados de almidón y celulosa, proteínas y derivados de las mismas, y otros polisacáridos tales como gomas de polisacárido y derivados de los mismos, algunos de los cuales se describen en esta solicitud como aditivos biodegradables.

Los ejemplos de derivados de almidón incluyen, pero no se limitan a, almidones modificados, almidones catiónicos y aniónicos, y ésteres de almidón tales como acetato de almidón, hidroxietil éter de almidón, alquil-almidones, dextrinas; almidones de amina, almidones de fosfatos y almidones de dialdehído.

Los ejemplos de derivados de celulosa incluyen, pero no se limitan, ésteres celulósicos (por ejemplo, formiato de celulosa, acetato de celulosa, diacetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, valerato de celulosa, ésteres mixtos, y mezclas de los mismos) y éteres celulósicos (por ejemplo, metilhidroxietilcelulosa, hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxietilpropilcelulosa, y mezclas de los mismos).

Otros polímeros basados en polisacáridos que se pueden incorporar en las combinaciones de polímeros de la invención incluyen ácido algínico, alginatos, ficocoloides, agar, goma arábiga, goma guar, goma de acacia, goma de carragenanos, goma furcellarén, goma ghatti, goma de *Psyllium*, goma de membrillo, goma de tamarindo, goma garrofin, goma karaya, goma xantana y goma tragacanto, y mezclas o derivados de los mismos.

Los polímeros basados en proteína adecuados incluyen, por ejemplo, zeína RTM (una prolamina derivada de maíz), colágeno (extraído de huesos y tejido conjuntivo de animales) y derivados de los mismos tales como gelatina y pegamiento, caseína (la principal proteína de la leche de vaca), proteína de girasol, proteína de huevo, proteína de soja, gelatinas vegetales, gluten y mezclas o derivados de los mismos.

Aunque una característica importante de las combinaciones de polímeros es que se considera generalmente que son biodegradables, ciertamente está dentro del alcance de la invención incluir uno o más polímeros que no son biodegradables. Si el polímero no biodegradable comprende generalmente una fase dispersa en vez de la fase continua predominante, las combinaciones de polímeros que incluyen un polímero no biodegradable serán no obstante biodegradables, al menos en parte. Cuando se degrada, la combinación de polímeros puede dejar un residuo no biodegradable que no obstante es superior a las láminas y películas enteras de polímero no biodegradable.

Los ejemplos de polímeros no biodegradables comunes adecuados para formar láminas y películas incluyen, pero no se limitan a, polietileno, polipropileno, polibutileno, poli(tereftalato de etileno) (PET), PET modificado con 1,4-ciclohexanodimetanol (PETG), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poliestireno, poliamidas, nailon, policarbonatos, polisulfuros, polisulfonas, copolímeros que incluyen uno o más de los anteriores.

Esta invención también incluye un procedimiento para una película o lámina, que comprende cualquiera de las combinaciones de polímeros descritas en el presente documento, así como la película o lámina producida a partir de los mismos. Los diversos modos de realización de los AAPE, monómeros de ramificación, aditivos, adyuvantes de procesamiento y retardantes de la llama se han descrito anteriormente en el presente documento. En algunos modos de realización, se divulga un procedimiento para producir tales artículos, película, lámina y/o fibras que comprende las etapas de moldeo por inyección, moldeo por extrusión-soplado, extrusión en película/lámina o calandrado de la(s) combinación/combinaciones de polímeros de la invención.

Para esta invención, incluyendo los ejemplos, se aplican las siguientes mediciones: la resistencia al impacto de Izod se mide mediante el método de la norma ASTM D256. Se miden las viscosidades inherentes (VI) en dl/g a una temperatura de 25 °C para una muestra de 0,5 gramos en 100 ml de una disolución 60/40 en peso de fenol/tetracloroetano (PM95). Se mide la viscosidad a cizalladura cero mediante reometría de par de torsión y se notifica en poises. Se miden las temperaturas de transición vítrea (Tg) y de fusión Tf mediante DSC a una velocidad de barrido de 20 °C/min. Las abreviaturas usadas en el presente documento son las siguientes: "VI" es viscosidad inherente; "g" es gramos; "psi" es libras por pulgada cuadrada; "cc" es centímetro cúbico; "m" es metro; "rpm" es revoluciones por minuto; "AAPE" es copoliéster alifático-aromático y, tal como se usa en el presente documento, se refiere a poli(adipato-co-tereftalato de tetrametileno) en el que el tanto por ciento en moles de adipato con respecto a tereftalato es de 55/45. PLA es poli(ácido láctico).

Mediante la combinación de un polímero relativamente rígido con un polímero relativamente flexible, en presencia de un compatibilizador, se ha descubierto que las propiedades de impacto de la combinación que contiene el compatibilizador superan en realidad las propiedades de impacto de la misma combinación sin el compatibilizador. Por tanto, se demuestra el resultado sorprendente de un efecto sinérgico inesperado en los siguientes ejemplos. Tal como se mostrará en los ejemplos, una combinación de Eastar Bio con el 75 % en peso de PLA tiene una resistencia al impacto sin entalla de 1,12 kJ/m (21 pies-libra/pulgada). Sin embargo, la adición de sólo el 1 % en peso del compatibilizador aumenta este valor hasta 2,03 kJ/m (38 pies-libra/pulgada) (aumento del 81 %). El aumento adicional del contenido de compatibilizador hasta el 3 % en peso da como resultado una resistencia al impacto sin entalla de 2,46 kJ/m (46 pies-libra/pulgada) (aumento del 119 %).

Las combinaciones de esta invención también son útiles como piezas de plástico moldeadas, como películas, como fibras o como objetos de plástico de espuma sólidos. Los ejemplos de tales piezas incluyen monturas de gafas, mangos de cepillos de dientes, juguetes, embellecedores de automóviles, mangos de herramientas, piezas de cámaras, piezas de afeitadoras, cartuchos de tinta de plumas, jeringas desechables, frascos, materiales textiles no tejidos, envoltorios de alimentos, películas de envasado.

Ejemplos

Las combinaciones de polímeros proporcionadas por la presente invención y la preparación de las mismas, incluyendo la preparación de poliésteres representativos, se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. Se determinaron las temperaturas de transición vítrea (Tg) de las combinaciones usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) 2950 de TA Instruments a una velocidad de barrido de 20 °C/minuto.

En los siguientes ejemplos, se prepararon las combinaciones mediante el método general: se prepararon combinaciones de PLA y AAPE mediante composición en una extrusora de doble husillo de 19 mm APV. El procedimiento típico es el siguiente: se secan los materiales durante la noche a temperaturas de entre 60 y 70 °C hasta un contenido en humedad menor de 50 ppm. Se combinaron en bolsas los componentes y luego se añadieron a la velocidad deseada usando un alimentador AccuRate a través de una tolva en el cilindro de la extrusora. Las condiciones de extrusión se fijan a aproximadamente:

Temperatura de la zona 1 = 120 °C
 Temperatura de la zona 2 = 220 °C
 Temperatura de la zona 3 = 220 °C

Temperatura de la zona 4 = 220 °C
 Temperatura de la zona 5 = 220 °C
 Temperatura de fusión = 230 °C
 Velocidad de husillo = 150 rpm

5 Después de eso, se extinguió el filamento de material que sale de la extrusora en agua y se cortó con una microgranuladora.

10 Se moldearon las combinaciones preparadas en una máquina de moldeo por inyección Toyo 90 en las siguientes condiciones. No se debe considerar estas condiciones como las condiciones ideales, pero son típicas de las que se pueden usar con combinaciones de este tipo: temperatura de boquilla = 200 °C; temperatura de la zona 1 = 200 °C; temperatura de la zona 2 = 200 °C; temperatura de la zona 3 = 200 °C; temperatura de la zona 4 = 200 °C; temperatura de fusión = 200 °C.

15 TABLA I

Caracterización de los materiales de partida

Material	Calidad	IV	DSC (°C)					Viscosidad de cizalladura cero a 190 °C 10 ⁻¹ Pa*s (poises)
			1 ^{er} calor		Enfriamiento Tcc	2 ^o calor		
			Tg	Tf		Tg	Tf	
AAPE	Polímero Eastar Bio	1,061	-31	50,111	25	-31	113	4323
PLA	PLA 5429B	1,388	63	151		58		36460
Compatibilizador	Almatex PD6100		71			50		

20 Almatex PD6100 contiene aproximadamente el 16 % de metacrilato de glicidilo, el 35 % de estireno, y el resto: isometacrilatos. Este material es miscible con poli(ácido láctico).

25 El polímero Eastar Bio se define como que contiene el 55 % en moles de ácido adípico, el 45 % en moles de ácido tereftálico y el 100 % en moles de 1,4-butanodiol, mientras que los porcentajes en moles totales para los componentes de diácido son iguales al 100 % en moles y los porcentajes molares para los componentes de diol son iguales al 100 % en moles. PLA 5429B es poli(ácido láctico) que tiene las diferentes viscosidades mostradas en la tabla I.

30 TABLA II

Caracterización de la combinación

Combinación	% de polímero Eastar Bio	% de PLA	% de compatibilizador	Viscosidad (10 ⁻¹ Pa*s (poises) a 190 °C)				
				0	1	10	100	400
1*	75	25	0	3105	3089	2817	2340	1767
2*	74	25	1	4401	4234	3891	2808	2027
3*	72	25	3	6422	5984	5077	3503	2372
4*	70	25	5	12403	10949	8754	5046	3062
5*	25	75	0	32199	25299	15132	7998	4347
6	25	74	1	190100	68774	30079	11383	6479
7	25	72	3	520600	107140	41430	13483	6098
8	25	70	5	646900	125270	46202	14377	6342

* Ejemplo de referencia

Combinación	% de Eastar Bio	% de PLA	% de compatibi-	Resistencia al impacto Izod a 23 °C, sin entalla kJ/m (pies-libra/pulgada)
-------------	-----------------	----------	-----------------	---

ES 2 641 812 T3

			lizador	
5*	25	75	0	1,11 (20,71)
6	25	74	1	2,02 (37,76)
7	25	72	3	2,46 (48,17)
8	25	70	5	2,66 (49,87)

* Ejemplo de referencia

5 Basándose en los datos anteriores, queda claro que las composiciones de interés en el presente documento son únicas y dependen de la razón de combinación de AAPE/PLA.

REIVINDICACIONES

1. Combinación de polímeros que comprende:
- 5 (A) del 5 % al 95 % en peso de al menos un polímero biodegradable flexible (A) que tiene una temperatura de transición vítrea menor de 0 °C;
- (B) del 95 % al 5 % en peso de al menos un polímero biodegradable rígido (B) que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 10 °C, y
- 10 (C) del 0,25 al 10 % en peso de al menos un compatibilizador (C), basándose dichos porcentajes en el peso total de la combinación de polímeros; y
- 15 en la que dicha combinación de polímeros tiene una viscosidad del fundido de cizalladura cero mayor que los polímeros (A) y (B) por separado;
- los porcentajes en peso se basan en que los porcentajes en peso totales de la combinación de polímeros son iguales al 100 % en peso;
- 20 en la que dicho compatibilizador (C) comprende un poliacrilato y dicho un polímero biodegradable rígido (B) se selecciona del grupo que consiste en poliésteramidas; poli(tereftalato de etileno) modificado; biopolímeros basados en poli(ácido láctico); poli(carbonatos de alquileno); polihidroxialcanoatos; polihidroxitiratos; polihidroxiclavaleratos; y copolímeros de polihidroxitirato-hidroxiclavalerato; y dicho polímero (A) se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos-aromáticos y poliésteres alifáticos a base de succinato.
- 25 2. Combinación de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende del 1 % al 50 % en peso de al menos un aditivo biodegradable (D), basándose dichos porcentajes en el peso total de la combinación de polímeros;
- 30 en la que la combinación de polímeros tiene una viscosidad del fundido de cizalladura cero mayor que los componentes poliméricos individuales.
3. Combinación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho polímero (A) se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos-aromáticos.
- 35 4. Combinación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho al menos un polímero (A) es un poliéster alifático-aromático que comprende:
- (1) residuos de diácido que comprenden del 1 al 65 por ciento en moles de residuos de ácido dicarboxílico aromático; y del 99 al 35 por ciento en moles de residuos distintos de ácido dicarboxílico aromático seleccionados del grupo que consiste en residuos de ácido dicarboxílico alifático que contienen desde 4 hasta 14 átomos de carbono y residuos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que contienen desde 5 hasta 15 átomos de carbono; en los que el tanto por ciento en moles total de residuos de diácido es igual al 100 por ciento en moles; y
- 40 (2) residuos de diol seleccionados del grupo que consiste en uno o más dioles alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, poli(éter glicoles de alquileno) que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, y dioles cicloalifáticos que contienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono; en los que el tanto por ciento en moles total de residuos de diol es igual al 100 por ciento en moles.
- 45 5. Combinación de acuerdo con la reivindicación 4, en la que los residuos de ácido dicarboxílico aromático se seleccionan del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico y mezclas de los mismos.
- 50 6. Combinación de acuerdo con la reivindicación 5, en la que dicho copoliéster alifático-aromático comprende del 25 al 65 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico.
- 55 7. Combinación de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho copoliéster alifático-aromático comprende del 35 al 65 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico.
- 60 8. Combinación de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dicho copoliéster alifático-aromático comprende del 40 al 60 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico.
9. Combinación de acuerdo con la reivindicación 4, en la que los residuos de ácido dicarboxílico no aromático se seleccionan del grupo que consiste en ácido adípico, ácido glutárico y mezclas de los mismos.
- 65 10. Combinación de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el/los residuo(s) de diol del poliéster (A) se seleccionan del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-

propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, polietilenglicol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, tiodietanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y combinaciones de dos o más residuos de diol de los mismos.

- 5 11. Combinación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los residuos de diol de dicho copoliéster alifático-aromático consisten esencialmente en residuos de diol alifático.
- 10 12. Combinación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliéster (A) comprende diol(es) seleccionado(s) del grupo que consiste en 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o combinaciones de dos o más residuos de diol de los mismos.
- 15 13. Combinación de acuerdo con la reivindicación 12, en la que dicho copoliéster alifático-aromático comprende diol(es) seleccionado(s) del grupo que consiste en 1,4-butanodiol, etilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o combinaciones de dos o más residuos de diol de los mismos.
- 20 14. Combinación de acuerdo con la reivindicación 13, en la que los residuos de diol de dicho poliéster alifático-aromático comprenden 1,4-butanodiol.
- 25 15. Combinación de acuerdo con la reivindicación 14, en la que los residuos de diol comprenden del 80 al 100 por ciento en moles de 1,4-butanodiol; en la que el porcentaje en moles total de residuos de diol es igual al 100 por ciento en moles.
- 30 16. Combinación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho al menos un polímero (B) es un biopolímero basado en poli(ácido láctico).
- 35 17. Combinación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la razón de polímero (A)/polímero (B) es de 1:3.
- 40 18. Combinación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compatibilizador (C) está presente en la combinación de polímeros en una cantidad del 0,25 al 5,0 % en peso.
- 45 19. Combinación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compatibilizador (C) es un copolímero que contiene metacrilato de metilo y/o que contiene metacrilato de glicidilo.
- 50 20. Combinación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho polímero (A) es un copoliéster alifático-aromático que consiste esencialmente en:
- (1) residuos de ácido dicarboxílico aromático que comprenden del 35 al 65 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y del 65 al 35 por ciento en moles de residuos de ácido adípico, residuos de ácido glutárico o combinaciones de residuos de ácido adípico y residuos de ácido glutárico; y
- (2) residuos de diol que consisten en 1,4-butanodiol;
- en la que dicho polímero (B) es un biopolímero basado en poli(ácido láctico); y
- en la que dicho compatibilizador (C) consiste esencialmente en poliacrilato.
- 55 21. Combinación de acuerdo con la reivindicación 20, en la que el compatibilizador (C) es un copolímero que contiene metacrilato de metilo y/o que contiene metacrilato de glicidilo.
- 60 22. Combinación de acuerdo con la reivindicación 20, que comprende del 1 % al 50 % en peso de al menos un aditivo biodegradable (D) seleccionado del grupo que consiste en celulosa microcristalina, poli(alcohol vinílico) y almidón termoplástico, basándose dichos porcentajes en el peso total de dicha combinación de polímeros; en la que dicha combinación de polímeros tiene una viscosidad del fundido de cizalladura cero mayor que los componentes poliméricos individuales.
- 65 23. Combinación de acuerdo con las reivindicaciones 4 ó 20, en la que dicho copoliéster alifático-aromático está ramificado.
24. Combinación de acuerdo con la reivindicación 20, en la que la razón de polímero (A)/polímero (B) es de 1:3.
25. Película o lámina que comprende una combinación de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 20.
26. Artículo moldeado o conformado que comprende una combinación de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 20.