

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 168**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 63/16</b>	(2006.01)	<b>C08L 71/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 67/02</b>	(2006.01)	<b>C08L 75/02</b>	(2006.01)
<b>C08L 1/02</b>	(2006.01)	<b>C08L 75/04</b>	(2006.01)
<b>C08L 3/02</b>	(2006.01)	<b>C08L 77/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 5/04</b>	(2006.01)	<b>C08L 89/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 5/08</b>	(2006.01)	<b>C08L 93/04</b>	(2006.01)
<b>C08L 7/00</b>	(2006.01)	<b>C08L 89/06</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/00</b>	(2006.01)	<b>C08L 93/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 67/04</b>	(2006.01)	<b>C08L 97/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 69/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2010 E 16169331 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 3070111**

54 Título: **Composición biodegradable que comprende polímeros de origen natural y copoliésteres alifático-aromáticos**

30 Prioridad:

**05.11.2009 IT MI20091941**

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

**19.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BASTIOLI, CATIA**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 655 168 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**

Composición biodegradable que comprende polímeros de origen natural y copoliésteres alifático-aromáticos.

- 5 La presente invención se refiere a una composición biodegradable que comprende por lo menos un polímero de origen natural y por lo menos un copoliéster alifático-aromático obtenido partiendo de mezclas que comprenden dioles alifáticos, ácidos aromáticos polifuncionales y por lo menos dos ácidos dicarboxílicos alifáticos, siendo por lo menos uno de los mismos de cadena larga.
- 10 Los polímeros alifático-aromáticos biodegradables obtenidos partiendo de diácidos alifáticos tales como ácido adípico, diácidos aromáticos tales como ácido tereftálico y dioles alifáticos son conocidos en la literatura y en el mercado. La presencia del componente aromático en la cadena es relevante para obtener polímeros con temperaturas de fusión suficientemente elevadas y velocidades de cristalización adecuadas.
- 15 No obstante, los poliésteres de este tipo comercializados en la actualidad tienen cantidades de ácido aromático inferiores al 48% en moles, dado que por encima de este umbral el porcentaje de biodegradación de estos polímeros se reduce significativamente.
- 20 Esto limita notablemente la posibilidad de utilizar dichos poliésteres para aplicaciones en las que son necesarias propiedades mecánicas elevadas asociadas con compostabilidad, tales como, por ejemplo, para la producción de bolsas para recoger desechos orgánicos.
- 25 El compostaje es el procedimiento industrial que imita los procesos, reproduciéndolos de una forma controlada y acelerada, que en la naturaleza devuelven las sustancias orgánicas al ciclo biológico. En la naturaleza, la sustancia orgánica producida y que ya no es "útil" para la vida (hojas secas, ramas, restos de animales, etc.) es descompuesta por microorganismos presentes en el suelo que la devuelven al ciclo natural. Los componentes menos degradables que permanecen constituyen el humus que, por lo tanto, representa un suministro de alimento importante para plantas dada su capacidad para liberar elementos nutritivos (nitrógeno, fósforo, potasio, etc.) lentamente pero de forma constante, asegurando la fertilidad constante del suelo. El compostaje industrial es, por lo tanto, un procedimiento en el que se proporcionan estructuras para la gestión racional de las actividades microbiológicas que tienen lugar de forma espontánea en la naturaleza y tiene como objetivo reducir el tiempo necesario para obtener un tipo de humus, es decir, el compost, y mejora la calidad del producto final con respecto al producto obtenido de forma natural.
- 30 De hecho, por la literatura (Muller y col., Angew. Chem., Int. Ed. (1999), 38, 1438-1441) se sabe que los copolímeros del tipo poli(adipato-co-tereftalato de butileno) con una fracción molar de tereftalato del 42% se degrada biológicamente completamente mediante compostaje en 12 semanas, mientras que los productos con un 51% de fracción molar de tereftalato tienen porcentajes de biodegradación inferiores al 40%.
- 35 Esta diferencia se atribuyó a la formación de una cantidad elevada de secuencias de tereftalato de butileno con una longitud superior o igual a 3, que pueden biodegradarse menos fácilmente.
- 40 Si era posible mantener propiedades de biodegradación adecuadas, sería deseable, no obstante, un aumento en el porcentaje de ácido aromático en la cadena, dado que permitiría un aumento en el punto de fusión del poliéster, un aumento en, o por lo menos el mantenimiento de, propiedades mecánicas importantes, tales como resistencia mecánica y módulo de elasticidad finales, y también consentiría un aumento en la velocidad de cristalización del poliéster, mejorando de este modo su procesabilidad industrial.
- 45 Las composiciones biodegradables de polímeros naturales con poliésteres alifático-aromáticos son también conocidas en el mercado. Debido a sus propiedades mecánicas y de biodegradabilidad, dichas composiciones son particularmente adecuadas para utilizarlas para producir películas para el envasado de alimentos y bolsas, en particular para la recogida de desechos orgánicos.
- 50 Además, se sabe que estas composiciones experimentan un deterioro en sus propiedades físicas y en particular en sus propiedades mecánicas y reológicas bajo la influencia de uno o más factores medioambientales, tales como calor, luz o productos químicos.
- 55 El problema que subyace en la presente invención es, por lo tanto, el de encontrar una composición biodegradable que comprenda por lo menos un polímero de origen natural y por lo menos un poliéster alifático-aromático de tipo diácido-diol con un porcentaje elevado de ácido aromático en la cadena y que sea capaz de superar las desventajas mencionadas anteriormente.
- 60 Partiendo de este problema, se ha hallado actualmente, sorprendentemente, que mezclando cantidades específicas de por lo menos un polímero de origen natural con por lo menos un poliéster alifático-aromático que tiene una fracción molar del componente ácido aromático superior al 48% y que posee una relación de composición específica de por lo menos dos ácidos dicarboxílicos alifáticos, siendo uno de los mismos de cadena larga, es posible obtener
- 65

una composición que combine propiedades mecánicas excelentes, un grado elevado de procesabilidad industrial, un impacto medioambiental limitado, así como estabilidad de las propiedades físicas bajo la influencia de factores medioambientales sin comprometer, pero mejorando bastante, sus propiedades de biodegradación.

5 La presente invención se refiere a una composición, que comprende:

(A) por lo menos un copoliéster alifático biodegradable obtenible a partir de unas mezclas que comprenden por lo menos un diol, por lo menos un ácido aromático polifuncional y por lo menos dos ácidos dicarboxílicos alifáticos, caracterizado por que el contenido de dichos ácidos aromáticos están comprendido entre el 48 y el 70% en moles con respecto al contenido molar total de ácidos dicarboxílicos y los ácidos dicarboxílicos alifáticos comprenden:

- i del 51 al 95% en moles de por lo menos un diácido C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>
- 15 ii del 5 al 49% en moles, preferentemente del 30 al 49% en moles de por lo menos un diácido de cadena larga que tiene más de 6 átomos de carbono en la cadena principal

(B) por lo menos un polímero de origen natural;

20 en la que la concentración de (A), con respecto a (A+B) es > 40%, preferentemente > 50% y de forma más preferida > 60% en peso, teniendo dicha composición un índice de fluidez (MFI) de 1,5-10 g/10 min, preferentemente de 2-7 g/10 min.

25 Con respecto al MFI, se mide a 160 °C y 5 kg según la norma ASTM 1238-89 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer".

Ventajosamente, la mezcla según la presente invención muestra una alta estabilidad de propiedades físicas, en particular con respecto a su índice de fluidez (MFI).

30 En el contexto de la presente invención "alta estabilidad" de MFI significa que, después de 6 meses en condiciones de almacenamiento normales (es decir, 23 °C, 55% de humedad relativa), el MFI de la mezcla es inferior a 12 g/10 min, preferentemente inferior a 10 g/10 min, de forma más preferida inferior a 7 g/10 min.

35 Los diácidos de cadena larga de la presente invención se conciben como ácidos dicarboxílicos con más de 6 átomos de carbono en la cadena principal. Dichos diácidos de cadena larga se seleccionan preferentemente de entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos con un número de átomos de C en la cadena principal comprendido entre 7 y 22, ésteres y mezclas de los mismos, siendo particularmente preferidos ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido octadecanodioico, sus ésteres y mezclas de los mismos.

40 En el contexto de la presente invención, los productos obtenidos de fuentes que, debido a sus características intrínsecas, se regeneran de forma natural o no se pueden agotar en una escala de tiempo de una vida humana y, por extensión, cuya utilización no compromete los recursos naturales para futuras generaciones, se considera que son de origen renovable. La utilización de productos de origen renovable también contribuye a reducir el CO<sub>2</sub> en la atmósfera y a reducir la utilización de recursos no renovables. Un ejemplo típico de fuentes renovables lo constituyen los cultivos vegetales.

45 En el copoliéster (A), se consideran como ácidos aromáticos polifuncionales los compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y los compuestos aromáticos heterocíclicos dicarboxílicos de origen renovable, mezclas y ésteres de los mismos. Son particularmente preferidos el ácido tereftálico y sus ésteres y el ácido 2,5-furanodicarboxílico y sus ésteres, y mezclas de los mismos.

50 El contenido de ácidos aromáticos polifuncionales en el copoliéster (A) está comprendido entre el 48 y el 70%, preferentemente entre el 49 y el 60%, de forma más preferida entre el 49 y el 58% y de forma aún más preferida entre el 49 y el 53% en moles con respecto al contenido molar total de ácidos dicarboxílicos.

55 Ejemplos de dioles en el copoliéster según la invención son 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol y mezclas de los mismos. Entre los dioles son particularmente preferidos 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol y mezclas de los mismos. Ventajosamente, dichos dioles están constituidos en por lo menos el 50%, preferentemente por lo menos el 80% en moles, por 1,4 butanodiol con respecto al contenido total de dioles.

65 El copoliéster (A) puede contener, además de los monómeros básicos, por lo menos un hidroxiaácido en una cantidad comprendida entre el 0 y el 49%, preferentemente entre el 0 y el 30% en moles, con respecto a los moles del ácido

dicarboxílico alifático. Algunos ejemplos de hidroxiacidos adecuados son ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxiheptanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o ácido láctido. Los hidroxiacidos pueden insertarse en la cadena como tales o también pueden hacerse reaccionar en primer lugar con diácidos o dioles. Dichos hidroxiacidos pueden estar presentes con una distribución de unidades de repetición o bien aleatoria o bien en bloque.

También pueden añadirse moléculas bifuncionales largas también con función que no está presente en la posición terminal en cantidades que no excedan el 10%. Algunos ejemplos son ácidos diméricos, ácido ricinoleico y ácidos con funciones epóxido.

También pueden estar presentes aminas, aminoácidos y alcoholes amínicos en porcentajes de hasta el 30% en moles con respecto a todos los otros componentes.

En el procedimiento de preparación del copoliéster (A) pueden añadirse ventajosamente una o más moléculas polifuncionales en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 3% en moles con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (y cualesquiera hidroxiacidos), a fin de obtener productos ramificados. Algunos ejemplos de estas moléculas son glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, monoanhidosorbitol, monohidromanitol, triglicéridos ácidos, ácido undecilénico, trietanolamina, ácido 1,1,2-etanotricarboxílico; ácido 1,1,2,2-etanotetracarboxílico, ácido 1,3,5-pentatricarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclopentatetracarboxílico, ácido málico, ácido tartárico, ácido 3-hidroxi-glutárico, ácido múcico, ácido trihidroxi-glutárico, ácido hidrox-i-sofáltico, esantriol, sorbitol, trimetiletano, manitol, 1,2,4-butanotriol, xilitol, 1,2,4,4-tetraquis(hidroximetil)ciclohexano, arabitol, adonitol, iditol.

El peso molecular  $M_n$  del copoliéster (A) es superior a 15.000, preferentemente superior a 30.000, de forma más preferida superior a 40.000. El índice de polidispersidad  $M_w/M_n$  está comprendido entre 1,5 y 10, preferentemente entre 1,6 y 5 de forma más preferida entre 1,7 y 3.

Los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$  pueden medirse utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC). La determinación puede realizarse con el sistema cromatográfico mantenido a 40 °C, utilizando un grupo de tres columnas en serie (diámetro de partícula de 5  $\mu$  y una porosidad respectivamente de 500 Å, 1000 Å y 10.000 Å), un detector del índice de refracción, cloroformo como eluyente (caudal de 1 ml/min) y utilizando poliestireno como patrón de referencia.

El copoliéster (A) tiene una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelohde para soluciones en  $\text{CHCl}_3$  con una concentración de 0,2 g/dl a 25 °C) superior a 0,5 dl/g, preferentemente superior a 0,6 dl/g e incluso de forma más preferida superior a 0,7 dl/g.

El procedimiento de producción del copoliéster (A) puede tener lugar según uno cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, el copoliéster puede obtenerse ventajosamente mediante una reacción de policondensación.

Ventajosamente, el procedimiento de polimerización del copoliéster (A) puede realizarse en presencia de un catalizador adecuado. A modo de ejemplo, los catalizadores adecuados pueden ser compuestos organometálicos de estaño, es decir, derivados de ácido estanoico, compuestos de titanio, tales como titanato de orto-butilo, compuestos de aluminio tales como Al-triisopropilo, compuestos de antimonio y compuestos de cinc.

Preferentemente, el copoliéster (A) es obtenible haciendo reaccionar por lo menos un poliéster PP precursor que tiene por lo menos un componente ácido y por lo menos un componente diol con compuestos que llevan grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH, tales como, por ejemplo, poliepóxidos y policarbodiimidas o con iniciadores radicalarios.

Dichos compuestos también pueden utilizarse en forma de mezcla.

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

El experto será capaz de identificar fácilmente las relaciones molares reales necesarias con respecto a la naturaleza de los poliésteres PP precursores a fin de obtener el copoliéster deseado (A).

Preferentemente, el copoliéster (A) puede obtenerse mediante un proceso de extrusión reactiva.

Entre los iniciadores radicalarios se prefieren peróxidos y entre los peróxidos se prefieren en particular peróxidos orgánicos. Los peróxidos orgánicos pueden seleccionarse ventajosamente del grupo que consiste en: peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de isononanoílo, di-(t-butil-peroxiisopropil)benzeno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa, alfa'-di(t-butil-peroxi)diisopropilbenzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peroxi)hexano, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peroxi)hex-3-ino, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-

triperoxonano, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) y mezclas de los mismos.

Preferentemente, dichos peróxidos se añaden al, por lo menos un, poliéster PP precursor en una cantidad inferior al 0,1%, de forma más preferida del 0,05% y de forma incluso más preferida del 0,02% en peso.

5 Algunos ejemplos de poliepóxidos que pueden utilizarse ventajosamente son todos los poliepóxidos de aceites epoxidados y/o de estireno-glicidiléter-metacrilato de metilo, tales como productos distribuidos por BASF Resins B.V. con la denominación comercial Joncryl® ADR, glicidiléter-metacrilato de metilo incluidos en un intervalo de pesos moleculares de entre 1000 y 10000 y con una cantidad de epóxidos por molécula que varía de 1 a 30 y  
10 preferentemente de 5 a 25, y epóxidos seleccionados del grupo que comprende: dietilenglicoldiglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, glicerolpoliglicidiléter, diglicerolpoliglicidiléter, 1,2-epoxibutano, poliglicerolpoliglicidiléter, diepóxido de isopreno y diepóxido cicloalifático, 1,4-ciclohexanodimetanol-diglicidiléter, glicidil-2-metilfeniléter, propoxilato de glicerol-triglicidiléter, 1,4-butanodiol-diglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, gliceroldiglicidiléter, tetraglicidiléter de metaxilendiamina y diglicidiléter de bisfenol A, y mezclas de los mismos.

15 Preferentemente, dichos poliepóxidos se añaden al por lo menos un poliéster PP precursor en una cantidad inferior al 2%, de forma más preferida del 1% y de forma incluso más preferida del 0,75% en peso.

20 También pueden utilizarse catalizadores para aumentar la reactividad de los grupos reactivos. En el caso de poliepóxidos pueden utilizarse sales de ácidos grasos, por ejemplo. Se prefieren en particular estearatos de calcio y de cinc.

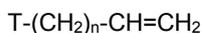
25 Algunos ejemplos de carbodiimidias que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan de entre el grupo que comprende: poli(ciclooctilencarbodiimida), poli(1,4-dimetilenciclohexilencarbodiimida), poli(ciclohexilencarbodiimida), poli(etilencarbodiimida), poli(butilencarbodiimida), poli(isobutilencarbodiimida), poli(nonilencarbodiimida), poli(dodecilencarbodiimida), poli(neopentilencarbodiimida), poli(1,4-dimetilfenilencarbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetra-  
isopropil-difenilencarbodiimida), (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P-100), poli(1,3,5-triisopropil-fenilencarbodiimida), poli(2,6-diisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolilcarbodiimida), poli(4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenilencarbodiimida), poli(p-  
30 fenilencarbodiimida), poli(m-fenilencarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(naftilencarbodiimida), poli(isofofoncarbodiimida), poli(cumencarbodiimida), p-fenilencarbodiimida, 1,6-hexametilen-bis(etilcarbodiimida), 1,8-octametilen-bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametilen-bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametilen-bis(etilcarbodiimida) y mezclas de los mismos. Preferentemente, dichas carbodiimidias se añaden al  
35 por lo menos un poliéster PP precursor en una cantidad inferior al 1,5%, de forma más preferida del 0,75% y de forma incluso más preferida del 0,5% en peso.

Dicho por lo menos un poliéster PP precursor puede tener preferentemente un contenido de insaturación del 0,1-0,8 y de forma más preferida del 0,2-0,7% en moles.

40 Dichas insaturaciones pueden generarse in situ durante la fase de polimerización o durante el procesamiento del por lo menos un poliéster precursor, a través de la adición de monómeros insaturados adecuados o terminadores de cadena insaturados adecuados.

45 Se prefieren en particular poliésteres PP precursores con insaturaciones terminales.

Entre los terminadores de cadena insaturados, se prefieren los que tienen la fórmula:



50 en la que "T" es un grupo capaz de reaccionar con grupos carboxílicos y/o hidroxílicos y "n" es un número entero comprendido entre 0 y 13.

Dichos terminadores de cadena insaturados también pueden utilizarse en mezcla.

55 Con respecto a "T", se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en un grupo hidroxílico, carboxílico, amino, amida o éster, prefiriéndose en particular los grupos hidroxílico o carboxílico.

60 El número entero "n" está comprendido preferentemente entre 1 y 13, de forma más preferida entre 3 y 13, siendo de forma aún más preferida 8 o 9, prefiriéndose en particular ácido omega-undecenoico, alcohol omega-undecilénico y mezclas de los mismos a fin de maximizar la compatibilidad con él por lo menos un polímero de origen natural.

También después del procedimiento de preparación, el copoliéster (A) puede tener dobles enlaces y/o aductos derivados de la reacción de las insaturaciones con los iniciadores radicalarios.

65 La presencia de las insaturaciones y/o aductos derivados de su reacción con los iniciadores radicalarios puede determinarse mediante diferentes procedimientos conocidos por el experto en la técnica, tales como espectroscopia

de RMN o mediante reacciones de metanólisis de la cadena polimérica acopladas con procedimientos cromatográficos combinados con espectrometría de masas.

5 El experto será capaz de identificar fácilmente estructuras que se refieren o bien a las insaturaciones o bien a la insaturación que ha reaccionado después de la reacción.

Preferentemente, el poliéster (A) puede obtenerse mediante un proceso de extrusión reactiva partiendo de un poliéster PP precursor que tiene un contenido de grupos ácidos terminales en cantidades de 35-150 meq de KOH/kg del poliéster precursor.

10 La medición de los grupos ácidos terminales puede llevarse a cabo del modo siguiente: 1,5-3 g del poliéster según la invención se disponen en un matraz Erlenmeyer de 100 ml. Se añaden 60 ml de cloroformo para disolver la resina. Después de completar la disolución, se añaden 25 ml de 2-propanol y, justo antes de la determinación, 1 ml de agua desionizada. La solución así obtenida se valora con una solución de KOH/etanol estandarizada preliminarmente  
15 utilizando un indicador adecuado para la determinación del punto de equivalencia de la valoración, tal como, por ejemplo, un electrodo de vidrio diseñado para su utilización con valoraciones ácido-base no acuosas. El contenido en grupos ácidos terminales se calcula a partir del consumo de la solución de KOH/etanol en base a la ecuación siguiente:

$$20 \quad \text{Contenido de grupos ácidos terminales (meq de KOH/kg de polímero)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

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

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

$T$  = concentración en moles/l de la solución de KOH/etanol;

30  $P$  = g de muestra.

El copoliéster (A) es biodegradable en compostaje industrial según la norma EN 13432.

35 El por lo menos un polímero de origen natural (B) se selecciona ventajosamente de entre almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, gomas naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados. Los almidones y las celulosas pueden estar modificados y entre estos es posible mencionar, por ejemplo, ésteres de almidón o celulosa con un grado de sustitución comprendido entre 0,2 y 2,5, almidones hidroxipropilados, almidones modificados con cadenas grasas.

40 Entre los polímeros de origen natural mencionados anteriormente, se prefiere en particular el almidón.

El término almidón se concibe en el presente documento como cualesquiera tipos de almidón, por ejemplo almidón de patata, almidón de maíz, almidón de tapioca, almidón de guisante, almidón de arroz, almidón de trigo y también almidón de alto contenido en amilasa (que preferentemente contiene más del 30% en peso de amilasa) y almidones cerosos. También se prefieren en particular mezclas de almidones.

45 El almidón puede utilizarse en forma desestructurada o gelatinizada o en forma de carga. Dicho almidón puede representar la fase continua o la fase dispersada o puede estar en forma cocontinua.

50 En general, para obtener estructuras cocontinuas es posible operar o sobre la selección de almidón de alto contenido en amilopectina y/o añadir a las composiciones de almidón-poliéster copolímeros de bloque con unidades hidrófobas e hidrófilas. Posibles ejemplos son copolímeros de poli(acetato de vinilo)/poli(alcohol vinílico) y de poliéster/poliéter en los que la longitud del bloque, el equilibrio entre hidrofiliidad e hidrofobicidad de los bloques y la calidad del compatibilizante utilizado pueden cambiarse de forma adecuada a fin de ajustar finamente la microestructura de las composiciones de almidón-poliéster.

55 En el caso de almidón dispersado, el almidón representa preferentemente una fase homogéneamente dispersada de partículas con dimensiones medias inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferiores a 0,8  $\mu\text{m}$ .

60 Las dimensiones de partículas de almidón se miden en la sección transversal con respecto a la dirección del flujo de extrusión o, de cualquier modo, con respecto a la dirección de salida del material. Para este fin, una muestra de la mezcla que se va a examinar se sumerge en nitrógeno líquido y subsiguientemente se fractura a fin de obtener una superficie con fractura a lo largo de una sección transversal de la muestra. La porción de la muestra que se va a examinar se somete después a decapado selectivo, a secado y se deposita una capa fina de metal sobre la misma, por ejemplo una mezcla de oro/paladio, utilizando un "recubrimiento por pulverización catódica". Finalmente, la

superficie de la fractura se examina con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Las dimensiones de las partículas de almidón se determinan midiendo las dimensiones de los agujeros presentes en la superficie de la fractura después del decapado selectivo del almidón.

Las dimensiones medias de las partículas de almidón, es decir, los agujeros detectables en la superficie decapada de la fractura, se calcula como el promedio en número (o aritmético) de las dimensiones de las partículas. En el caso de una partícula esférica la dimensión de la partícula corresponde al diámetro de un círculo correspondiente a la forma bidimensional resultante de la sección transversal. En el caso de una partícula no esférica la dimensión (d) de la partícula se calcula según la fórmula siguiente:

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

en la que  $d_1$  es el diámetro secundario y  $d_2$  es el diámetro principal de la elipse en la que la partícula puede inscribirse o a la que puede aproximarse.

El decapado selectivo de fase dispersa de almidón, puede realizarse ventajosamente con HCl 5 N como decapante con un tiempo de decapado de 20 minutos a una temperatura de decapado de 25 °C. Se prefieren las mezclas que contienen almidón desestructurado.

Almidones tales como almidón de maíz y de patata, capaces de poder desestructurarse fácilmente y que tienen pesos moleculares iniciales altos, han demostrado ser particularmente ventajosos.

Se prefiere en particular la utilización de almidón de maíz y de patata.

Para almidón desestructurado, se aplican en este caso las enseñanzas contenidas en los documentos EP-0118240 y EP-0327505, considerándose este como almidón procesado de modo que sustancialmente no tenga "cruces de Malta" bajo el microscopio óptico en luz polarizada ni "fantasmas" bajo el microscopio óptico en contraste de fase.

Además, pueden utilizarse grados de almidón modificado físicamente y químicamente, tales como almidones etoxilados, almidones oxipropilados, acetatos de almidón, butirato de almidón, propionatos de almidón, con un grado de sustitución comprendido dentro del intervalo de 0,1 a 2, almidones catiónicos, almidones oxidados, almidones reticulados, almidones gelificados.

Las mezclas según la presente invención en las que el almidón representa la fase dispersada pueden formar composiciones poliméricas biodegradables con buena resistencia al envejecimiento y a la humedad. De hecho, estas composiciones poliméricas pueden mantener una resistencia al desgarramiento elevada incluso en condiciones de humedad reducida.

Dichas características pueden lograrse cuando el contenido de agua de la composición durante el mezclado del componente se mantiene preferentemente entre el 1% y el 15% en peso. No obstante, también es posible operar con un contenido inferior al 1% en peso, en este caso, partiendo de almidón presecado y preplastificado.

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

El almidón desestructurado puede obtenerse antes del mezclado o durante el mismo con los poliésteres según la presente invención en presencia de plastificantes tales como agua, glicerol, di- y poligliceroles, etilen- o propilenglicol, etilen- y propilendiglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 1,2-propanodiol, trimetiletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, eritritol, xilitol, manitol, sacarosa, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, neopentilglicol y prepolímeros y polímeros de poli(alcohol vinílico), acetatos, etoxilatos y propoxilatos de polioles, en particular etoxilato de sorbitol, acetato de sorbitol y acetato de pentaeritritol.

Puede utilizarse agua como plastificante en combinación con plastificantes de alto punto de ebullición o sola durante la fase de plastificación de almidón antes del mezclado de la composición o durante el mismo y puede eliminarse al nivel necesario mediante desgasificación en una o más etapas durante la extrusión. Después de completar la plastificación y el mezclado de los componentes, el agua se elimina mediante desgasificación para dar un contenido final de aproximadamente el 0,2-3% en peso.

El agua, así como plastificantes de alto punto de ebullición, modifica la viscosidad de la fase de almidón y afecta a las propiedades reológicas del sistema almidón/polímero, ayudando a determinar las dimensiones de las partículas dispersadas. También pueden añadirse compatibilizantes a la mezcla. Estos pueden pertenecer a las clases

siguientes:

- 5 - Aditivos tales como ésteres que tienen un valor del índice de equilibrio hidrófilo/lipófilo (HLB) superior a 8 y que se obtienen a partir de polioles y de ácidos mono- o policarboxílicos con constantes de disociación pK inferiores a 4,5 (el valor se refiere al pK del primer grupo carboxilo en el caso de ácidos policarboxílicos)
- 10 - Esteres con valores de HLB de entre 5,5 y 8, obtenidos a partir de polioles y de ácidos mono- o policarboxílicos con menos de 12 átomos de carbono y con valores de pK superiores a 4,5 (este valor se refiere al pK del primer grupo carboxílico en el caso de ácidos policarboxílicos)
- 15 - Esteres con valores de HLB inferiores a 5,5 obtenidos a partir de polioles y de ácidos grasos con 12-22 átomos de carbono.

15 Estos compatibilizantes pueden utilizarse en cantidades del 0,2 al 40% en peso y preferentemente del 1 al 20% en peso con respecto al almidón. Las mezclas de almidón también pueden contener agentes compatibilizantes poliméricos que tienen dos componentes: uno compatible o soluble con almidón y un segundo soluble o compatible con el poliéster.

20 Algunos ejemplos son copolímeros de almidón/poliéster por medio de catalizadores de transesterificación. Dichos polímeros pueden generarse mediante el mezclado reactivo durante la formación de la composición o pueden producirse en un procedimiento aparte y después añadirse durante la extrusión. En general son particularmente adecuados copolímeros de bloque de una unidad hidrófila y una hidrófoba. También pueden añadirse aditivos tales como diepóxidos y poliepóxidos, diisocianatos y poliisocianatos, isocianuratos, policarbodiimidas y peróxidos. Pueden actuar como estabilizantes y como alargadores de cadena.

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

30 También es posible promover reacciones in situ para crear enlaces entre almidón y la matriz polimérica. También pueden utilizarse para lograr la microestructura necesaria cadenas de polímeros alifático-aromáticos alargadas con diisocianatos alifáticos o aromáticos o diepóxidos y poliepóxidos o isocianuratos o con oxazolinas con viscosidades intrínsecas superiores a 1 dl/g o en cualquier caso poliésteres alifático-aromáticos con una relación entre Mn y MFI a 190 °C, 2,16 kg, superior a 10.000, preferentemente superior a 12.500 y de forma más preferida superior a 15.000.

35 Otro procedimiento para mejorar la microestructura es lograr la complejación del almidón en la mezcla de almidón/poliéster.

40 La composición según la presente invención muestra buenas propiedades también en el caso de mezclas de almidón en las que el almidón no está muy complejado. Con respecto a la complejación del almidón, las enseñanzas contenidas en el documento EP-0965615 deben considerarse incorporadas a la presente descripción. La presencia de los complejos de almidón con un polímero hidrófobo incompatible con el almidón puede demostrarse mediante la presencia en los espectros de difracción de rayos X de un pico en el intervalo de 13-14° en la escala 2 theta. Según la presente invención, con las composiciones del texto en las que el almidón no está muy complejado se quiere decir las composiciones en las que la relación Hc/Ha entre la altura del pico (Hc) en el intervalo de 13-14° del complejo y la altura del pico (Ha) del almidón amorfo que aparece a aproximadamente 20,5° es inferior a 0,15 e incluso inferior a 0,07.

50 Ventajosamente, la composición según la presente invención contiene por lo menos un plastificante para el almidón para proporcionar propiedades reológicas adecuadas. Este plastificante puede ser sencillamente agua (incluso el agua contenida en el almidón nativo sola sin la necesidad de posteriores adiciones) o plastificantes de alto punto de ebullición o poliméricos. También se prefieren mezclas de diferentes plastificantes.

55 La cantidad de plastificante se elige en general en base a necesidades reológicas y al sistema de mezclado. En cualquier caso, los plastificantes se añaden ventajosamente en una cantidad inferior al 30%, preferentemente inferior al 20%, de forma aún más preferida inferior al 10% en peso con respecto al almidón en una base seca.

Aparte del agua, los plastificantes que pueden utilizarse en la composición según la invención son plastificantes de alto punto de ebullición o poliméricos.

60 En el contexto de la presente invención, por plastificantes de alto punto de ebullición se quiere decir plastificantes con puntos de ebullición > 250 °C. Entre los mismos se prefieren los descritos en el documento WO 92/14782, glicerol, diglicerol, triglicerol y tetraglicerol y mezclas de los mismos.

65 También se prefieren en particular mezclas de plastificantes de alto punto de ebullición que contienen por lo menos el 75% en peso, preferentemente el 90% en peso de diglicerol, triglicerol y tetraglicerol. Dichas mezclas contienen más del 50% en peso, preferentemente más del 80% en peso de diglicerol con respecto al peso total de diglicerol, triglicerol y tetraglicerol. La utilización de este tipo de plastificantes de alto punto de ebullición se prefiere en

particular debido a que evita problemas con humos en ambientes de procesamiento y no existe la necesidad de paradas frecuentes para limpiar las máquinas durante el procesamiento de la composición.

5 En el contexto de la presente solicitud de patente, con el término diglicerol se quiere decir en el presente documento todos los compuestos derivados de reacciones de condensación de dos moléculas de glicerol, tales como alfa-alfa'-diglicerol, alfa-beta-diglicerol, beta,beta'-diglicerol, sus diversos isómeros cíclicos y mezclas de los mismos. En lo que respecta a la diglicerol, se prefieren en particular mezclas que comprenden por lo menos el 70% en peso de alfa-alfa'-diglicerol.

10 También se prefieren composiciones según la presente invención que contienen agua como el único plastificante. Entre las mismas, se prefieren en particular composiciones que contienen el agua presente en almidón nativo como el único plastificante.

15 Las composiciones según la presente invención son biodegradables en compostaje industrial según la norma EN 13432.

La composición según la invención también puede utilizarse en mezclas, que también pueden obtenerse mediante procedimientos de extrusión reactiva, con uno o más polímeros que pueden ser biodegradables o no.

20 En el contexto de la presente invención por polímeros biodegradable se quiere decir polímeros biodegradables según la norma EN 13432.

25 En particular, la composición según la invención puede mezclarse con poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol, hidroxiácido o poliéster-éter.

En lo que respecto a dichos poliésteres biodegradables de tipo diácido-diol, estos pueden ser alifáticos o alifático-aromáticos.

30 Los poliésteres alifáticos biodegradables de diácidos-dioles comprenden diácidos alifáticos y dioles alifáticos, mientras que los poliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables tienen una parte aromática que comprende principalmente ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales, estando constituida la parte alifática por diácidos alifáticos y dioles alifáticos.

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

40 Preferentemente, los ácidos aromáticos que tienen múltiples grupos funcionales pueden ser ventajosamente compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente ácido tereftálico.

Los ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales también pueden seleccionarse del grupo que comprende ácidos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos, entre los que se prefieren ácido 2,5-furanodicarboxílico y sus ésteres.

45 Se prefieren en particular poliésteres alifático-aromáticos biodegradables de diácidos-dioles en los que el componente diácido aromático comprende una mezcla de compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y ácidos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos.

50 Los diácidos alifáticos de los poliésteres alifático-aromáticos biodegradables son ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glucárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanoico y ácido brasílico, sus ésteres y sus mezclas. Entre los mismos se prefieren ácido adípico y ácidos dicarboxílicos de fuentes renovables, y entre estos se prefieren en particular ácidos dicarboxílicos de fuentes renovables tales como ácido succínico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido undecanodioico, ácido dodecanoico y ácido brasílico y sus mezclas.

55 Algunos ejemplos de dioles alifáticos en poliésteres biodegradables de diácidos-dioles son: 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol y sus mezclas. De estos, se prefieren en particular 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol y 1,2-etanodiol y sus mezclas.

60 Preferentemente, las mezclas de la composición según la invención con poliésteres biodegradables de diácidos-dioles descritas anteriormente se caracterizan por un contenido de dichos poliésteres biodegradables que varía dentro del intervalo del 1 al 99% en peso, de forma más preferida entre el 5 y el 95% en peso con respecto a la suma de los pesos de la composición según la invención y los anteriores respectivamente.

65

Los poliésteres biodegradables preferidos de hidroxiácidos incluyen: poli(ácido L-láctico), poli(ácido D-láctico) y estereocomplejo poli(ácido D-L-láctico), poli-ε-caprolactona, polihidroxitirato, polihidroxitirato-valerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitirato-hexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato y poli-3-hidroxitirato-4-hidroxitirato. Entre los poliésteres biodegradables de hidroxiácidos se prefieren en particular poli(ácido L-láctico), poli(ácido D-láctico) y estereocomplejo de poli(ácido L-láctico) y poli(ácido D-láctico) .

Preferentemente, las mezclas de la composición según la invención con poliésteres biodegradables de hidroxiácidos descritas anteriormente se caracterizan por un contenido de dichos poliésteres biodegradables que varía dentro del intervalo del 1 al 99% en peso, de forma más preferida entre el 5 y el 95% en peso con respecto a la suma de los pesos de la composición según la invención y los anteriores respectivamente.

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

Entre las poliolefinas se prefieren polietileno, polipropileno, sus copolímeros, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), poli(acetato de etilvinilo) y poli(alcohol etilvinílico). Entre los poliésteres no biodegradables se prefieren PET, PBT, PTT en particular con un contenido de productos renovables > 30% y poli(furanodicarboxilatos de alquileo). Entre los anteriores se prefieren poli(furanodicarboxilato de etileno), poli(furanodicarboxilato de propileno), poli(furanodicarboxilato de butileno) y sus mezclas.

Ejemplos de poliamidas son: poliamida 6 y 6.6, poliamida 9 y 9.9, poliamida 10 y 10.10, poliamida 11 y 11.11, poliamida 12 y 12.12 y sus combinaciones de tipo 6/9, 6/10, 6/11 y 6/12.

Los policarbonatos pueden ser poli(carbonatos de etileno), poli(carbonatos de propileno), poli(carbonatos de butileno) y sus mezclas y copolímeros.

Los poliéteres pueden ser polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, sus copolímeros y mezclas de los mismos que tienen pesos moleculares entre 70.000 y 500.000. Preferentemente, las mezclas de la composición según la invención con los polímeros descritos anteriormente (poliolefinas, poliésteres no biodegradables, poliéster- y poliéter-uretanos, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y mezclas de los mismos) se caracterizan por un contenido de los polímeros mencionados que varía dentro del intervalo del 0,5 al 99% en peso, de forma más preferida del 5 al 50% en peso con respecto a la suma de los pesos de la composición según la invención y los anteriores respectivamente.

La composición según la invención **es utilizada** en mezclas con el 5-30%, preferentemente el 7-25% en peso de por lo menos un polímero rígido con un módulo superior a 1.500 MPa. Dicho por lo menos un polímero rígido puede estar presente como una fase dispersada adicional, así como en estructuras laminares o mezclas de las mismas.

En lo que se refiere a dicha fase dispersada adicional, dicho por lo menos un polímero rígido forma una fase homogéneamente dispersada de partículas con dimensiones medias inferiores a 2 μm, preferentemente inferiores a 1 μm.

Las dimensiones de dichas partículas se miden según el procedimiento de medición divulgado anteriormente para las partículas de almidón.

Entre polímeros rígidos, se prefieren en particular polihidroxicanoatos, tales como poli(ácido láctico) y poli(ácido glicólico) y de forma más preferida polímeros o copolímeros de poli(ácido láctico) que contienen por lo menos el 75% de ácido L-láctico o ácido D-láctico o combinaciones de los mismos, ventajosamente con un peso molecular Mw superior a 70.000. Dichos polímeros rígidos también pueden estar plastificados. El decapado selectivo de la fase dispersada de poli(ácido láctico) puede realizarse ventajosamente con acetona como decapante con un periodo de decapado de 5 minutos a una temperatura de decapado de 25 °C. La composición según la presente invención puede prepararse por medio de una extrusora o cualquier otra máquina capaz de proporcionar condiciones de temperatura y de cizallamiento que permitan un mezclado homogéneo de los componentes.

La composición según la presente invención es obtenible ventajosamente mediante un proceso de extrusión reactiva con compuestos que llevan grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH, tales como, por ejemplo, poliepóxidos y policarbodiimidas o enlaces insaturados tales como, por ejemplo, peróxidos.

Los ejemplos de peróxidos que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan de entre el grupo de peróxidos de dialquilo, tales como: peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de isononanoílo, di-(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa,alfa'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenzeno, 2,5-dimetil-2,5 di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) y mezclas de los

mismos.

Preferentemente, dichos peróxidos se añaden a los poliésteres según la invención en una cantidad inferior al 0,5%, de forma más preferida del 0,2% y de forma incluso más preferida del 0,1% en peso.

Algunos ejemplos de poliepóxidos que pueden utilizarse ventajosamente son todos los poliepóxidos de aceites epoxidados y/o de estireno-glicidiléter-metacrilato de metilo, tales como productos distribuidos por BASF Resins B.V. con la denominación comercial Joncryl® ADR, glicidiléter-metacrilato de metilo incluidos en un intervalo de pesos moleculares de entre 1000 y 10000 y con un número de epóxidos por molécula que varía de 1 a 30 y preferentemente de 5 a 25, y epóxidos seleccionados del grupo que comprende: dietilenglicoldiglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, glicerolpoliglicidiléter, diglicerolpoliglicidiléter, 1,2-epoxibutano, poliglicerolpoliglicidiléter, diepóxido de isopreno y diepóxido cicloalifático, 1,4-ciclohexanodimetanol-diglicidiléter, glicidil-2-metilfeniléter, propoxilato de glicerol-triglicidiléter, 1,4-butanodiol-diglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, gliceroldiglicidiléter, tetraglicidiléter de metaxilenodiamina y diglicidiléter de bisfenol A, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, dichos poliepóxidos se añaden a los poliésteres según la invención en una cantidad inferior al 2%, de forma más preferida del 1% y de forma incluso más preferida del 0,75% en peso.

También pueden utilizarse catalizadores para aumentar la reactividad de los grupos reactivos. En el caso de poliepóxidos, pueden utilizarse sales de ácidos grasos, por ejemplo. Se prefieren en particular estearatos de calcio y de cinc.

Algunos ejemplos de carbodiimidias que pueden utilizarse ventajosamente se seleccionan de entre el grupo que comprende: poli(ciclooctilencarbodiimida), poli(1,4-dimetilenciclohexilencarbodiimida), poli(ciclohexilencarbodiimida), poli(etilencarbodiimida), poli(butilencarbodiimida), poli(isobutilencarbodiimida), poli(nonilencarbodiimida), poli(dodecilencarbodiimida), poli(neopentilencarbodiimida), poli(1,4-dimetilfenilencarbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetra-isopropil-difenilencarbodiimida), (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P100), poli(1,3,5-triisopropil-fenilencarbodiimida), poli(2,6-diisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolilcarbodiimida), poli(4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenilencarbodiimida), poli(p-fenilencarbodiimida), poli(m-fenilencarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(naftilencarbodiimida), poli(isofoconcarbodiimida), poli(cumencarbodiimida), p-fenilencarbodiimida, 1,6-hexametilen-bis(etilcarbodiimida), 1,8-octametilen-bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametilen-bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametilen-bis(etilcarbodiimida) y mezclas de los mismos.

Preferentemente, dichas carbodiimidias se añaden a los poliésteres según la invención en una cantidad inferior al 1,5%, de forma más preferida del 0,75% y de forma incluso más preferida del 0,5% en peso.

En la presente composición biodegradable también pueden incorporarse diversos aditivos tales como antioxidantes, estabilizantes UV, estabilizantes térmicos y de la hidrólisis, alargadores de cadena, materiales ignífugos, agentes de liberación lenta, cargas inorgánicas y orgánicas, tales como fibras naturales, agentes antiestáticos, agentes humectantes, colorantes, lubricantes o agentes compatibilizantes, entre las diversas fases.

Preferentemente, las composiciones según la presente invención muestran una energía de perforación, medida en películas que tienen un espesor de 10 - 50 µm, superior a 7 J/mm, de forma más preferida superior a 9 J/mm y de forma más preferida superior a 12 J/mm

Con respecto a la medición de la energía de perforación, esta se realiza según la norma ASTM D5748-95(2001), utilizando una sonda con forma de pirámide triangular (lados = 35 mm; ángulos de los vértices 90°) a una velocidad del cabezal de 500 mm/min, temperatura de 23 °C, humedad relativa del 55%, sobre especímenes de película que tienen un diámetro de 125 mm.

Como referencia, en las mismas condiciones de ensayo, una película de HDPE con un espesor de 22 µm muestra una energía de perforación de 9,2 J/mm, mientras que una película de LDPE con un espesor de 40 µm muestra una energía de perforación de 10 J/mm.

La composición según la invención tiene propiedades y valores de la viscosidad que la hacen adecuada para su utilización, modulando de forma apropiada el peso molecular relativo, en numerosas aplicaciones prácticas, tales como películas, artículos de moldeo por inyección, recubrimientos por extrusión, fibras, espumas, artículos termoconformados, etc.

En particular, dicha composición y sus mezclas son adecuadas para la producción de:

- unas películas monoorientadas y biorientadas y unas películas multicapa con otros materiales poliméricos;
- unas películas para su utilización en el sector agrícola, tales como películas para su utilización en acolchado del suelo (*mulching*);

- unas películas adherentes para su utilización con alimentos, para balas en agricultura y para envolver desechos;
- 5 - unas bolsas y unas bolsas para basura para la recogida de desechos orgánicos, tales como la recogida de restos de alimentos y desechos de jardín;
- unos revestimientos de semillas;
- 10 - unos pegamentos, tales como unas colas de fusión en caliente;
- unos envases para alimentos termoconformados, tanto de una como de varias capas, tales como recipientes para leche, yogur, carnes, bebidas, etc.;
- 15 - unos recubrimientos obtenidos utilizando el procedimiento de recubrimiento por extrusión;
- unos laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metalizadas;
- 20 - unas perlas expandidas o expandibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
- unos productos expandidos y semiexpandidos que incluyen unos bloques de espuma formados utilizando partículas preexpandidas;
- 25 - unas láminas de espuma, láminas de espuma termoconformada y recipientes obtenidos a partir de las mismas para su utilización en el envasado de alimentos;
- unos recipientes para frutas y verduras en general;
- 30 - unos materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas o cargas naturales vegetales o inorgánicas;
- unas fibras, unas microfibras, unas microfibras compuestas, en las que el núcleo está constituido por polímeros rígidos tales como PLA, PET, PTT y la coraza está constituida por el poliéster biodegradable según la invención, fibras compuestas mixtas, fibras con diferentes secciones, de circulares a multilobuladas, fibras cortadas, telas tejidas y no tejidas u obtenidas por hilado directo o unidas térmicamente para su utilización en productos sanitarios y para la higiene, y en los sectores agrícola y de confección.

También pueden utilizarse en aplicaciones en lugar de PVC plastificado.

40 La composición según la presente invención es biodegradable según la norma EN 13432.

La invención se describirá a continuación con algunos ejemplos de realización proporcionados meramente a modo de ejemplos no limitantes del ámbito de protección de la presente solicitud de patente.

#### 45 **Ejemplo 1**

68 partes en peso de un copoliéster alifático-aromático, obtenido partiendo de butanodiol y la mezcla siguiente de ácidos dicarboxílicos:

50 50% en moles de ácido tereftálico

26% en moles de ácido adípico

55 24% en moles de ácido sebácido

que tiene un índice de fluidez en caliente (MFR) de 3 g/10'

60 se mezclaron con 10 partes de polímero poli-L-láctido que tiene un MFR a 190 °C, 2,16 kg, de 3,5 g/10 min, un residuo de lactida inferior al 0,2% y un contenido de D de aproximadamente el 6%, 16,5 partes de almidón, 2,5 partes de agua, 3 partes de triglicérol y 0,5 partes de un copolímero de estireno-glicidiléter-metacrilato de metilo. La extrusora utilizada fue una extrusora de tornillos gemelos Haake Rheocord 90 Rheomex TW-100. El perfil térmico se varió entre 120 y 190 °C. El contenido de agua final de los gránulos fue igual al 0,8%. Se produjeron películas con los gránulos en una máquina Ghioldi de 40 mm, hueco de boquilla = 1 mm, caudal de 20 kg/h para obtener una película con un espesor de 20 µm.

65 Las películas de 20 µm se sometieron a caracterización mecánica según la norma ASTM D882 (tracción a 23 °C y el

55% de humedad relativa y  $V_0 = 50$  mm/min) a medición de la resistencia al desgarre de Elmendorf según la norma ASTM D1922 (a 23 °C y el 55% de H.R.) y según la norma ASTM D5748-95(2001) (sonda con forma de pirámide triangular con lados = 35 mm y ángulos de los vértices = 90°; velocidad del cabezal de 500 mm/min, temperatura de 23 °C, humedad relativa del 55%, diámetro del espécimen de película de 125 mm).

5

Los resultados se indican a continuación en la tabla 1.

Tabla 1 propiedades mecánicas

Ejemplo	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	E (MPa)	Resistencia al desgarre Elmendorf (N/mm)		Energía de perforación $E_{nb}$ (J/mm)
				MD	TD	
1	33	270	400	230	151	14

10

Determinación de las dimensiones de las partículas de almidón

Los gránulos de la composición según el ejemplo 1 se sumergieron en nitrógeno líquido y subsiguientemente se fracturaron a fin de obtener una superficie de fractura a lo largo de la sección transversal de la sección transversal de las muestras. Una porción de dichas muestras se sometió después a decapado con HCl 5 N (25 °C, 20 minutos), se secó y se depositó una capa fina de una mezcla de oro/paladio sobre la misma por medio de un "recubrimiento por pulverización catódica".

15

Finalmente las superficies de fractura así obtenidas se examinaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) (aumento de 4000x). Para cada muestra se registraron varias microfotografías de las superficies de fractura. La dimensión media de las partículas de almidón se calculó como el promedio en número (o aritmético) de las dimensiones de la partícula.

20

La composición según el ejemplo 1 mostró un tamaño de partícula promedio de almidón dispersado de 0,25  $\mu$ m.

25

Ensayo de biodegradación

Los ensayos de biodegradación se realizaron según la norma EN 13432 en muestras de películas obtenidas a partir de la composición del ejemplo 1.

30

La composición mostró una biodegradabilidad relativa superior al 90% después de 150 días.

## REIVINDICACIONES

1. Composición, que comprende:

5 (A) por lo menos un copoliéster alifático-aromático biodegradable obtenible a partir de unas mezclas que comprenden por lo menos un diol, por lo menos un ácido aromático polifuncional y por lo menos dos ácidos dicarboxílicos alifáticos, caracterizada por que el contenido de dichos ácidos aromáticos está comprendido entre 48 y 70% en moles con respecto al contenido molar total de ácidos dicarboxílicos y los ácidos dicarboxílicos alifáticos comprenden:

- 10 i. de 51 a 95% en moles de por lo menos un diácido C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>;
- ii. de 5 a 49% en moles de por lo menos un diácido de cadena larga que presenta más de 6 átomos de carbono en la cadena principal

15 (B) por lo menos un polímero de origen natural;

20 en la que la concentración de (A), con respecto a (A+B), es > 40% en peso, presentando dicha composición un índice de fluidez (MFI) de 1,5-10 g/10 min, siendo dicho MFI medido a 160°C y 5 kg según la norma ASTM 1238-89,

en la que dicha composición comprende además por lo menos un polímero rígido con un módulo superior a 1.500 MPa, siendo dicho módulo medido según la norma ASTM D 882.

25 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el contenido de dicho por lo menos un polímero rígido con un módulo superior a 1.500 MPa es de 5 a 30% en peso.

30 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que dicho por lo menos un diol de dicho por lo menos un copoliéster alifático-aromático biodegradable es seleccionado de entre 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol, y mezclas de los mismos.

35 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho por lo menos un diácido de cadena larga de dicho por lo menos un copoliéster alifático-aromático biodegradable es seleccionado de entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos con un número de átomos C en la cadena principal comprendido entre 7 y 22, ésteres y mezclas de los mismos.

40 5. Composición según la reivindicación 4, en la que dicho por lo menos un diácido de cadena larga de dicho por lo menos un copoliéster alifático-aromático biodegradable es seleccionado de entre ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido octadecanodioico, sus ésteres y mezclas de los mismos.

45 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dichos ácidos aromáticos son unos compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y unos compuestos aromáticos heterocíclicos dicarboxílicos de origen renovable, mezclas y ésteres de los mismos.

50 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho por lo menos un polímero de origen natural se selecciona de entre almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, gomas naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados.

55 8. Composición según la reivindicación 7, en la que dicho almidón está en forma desestructurada o gelatinizada o en forma de carga.

9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en la que dicho almidón representa una fase dispersada homogéneamente de partículas con unas dimensiones medias inferiores a 1 μm, siendo dichas dimensiones medidas en la sección transversal según el procedimiento de la descripción.

60 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que dicho por lo menos un polímero rígido es seleccionado de entre polihidroxicanoatos.

65 11. Composición según la reivindicación 10, en la que dichos polihidroxicanoatos son seleccionados de entre el grupo que consiste en ácido poliláctico y ácido poliglicólico.

12. Composición según la reivindicación 11, en la que dichos polihidroxicanoatos son polímeros o copolímeros de

ácido poliláctico que contienen por lo menos 75% de ácido L-láctico o D-láctico o las combinaciones de los mismos.

- 5 13. Composición según la reivindicación 12, en la que dichos polímeros o copolímeros de ácido poliláctico presentan un peso molecular  $M_w$  superior a 70.000, siendo dicho peso molecular medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con el sistema de cromatografía mantenido a 40°C, que utiliza un conjunto de tres columnas en serie con un diámetro de partícula de 5  $\mu$  y una porosidad respectivamente de 500 Å, 1000 Å y 10000 Å, un detector de índice de refracción, cloroformo como eluyente a un caudal de 1 ml/min, y que utiliza poliestireno como patrón de referencia.
- 10 14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, obtenida mediante un proceso de extrusión reactiva con unos compuestos portadores de grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH o con enlaces insaturados.
- 15 15. Películas, artículos de moldeo por inyección, recubrimientos por extrusión, fibras, espumas, artículos termoconformados que comprenden la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
16. Utilización de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para la producción de:
- 20 - unas películas mono- y biorientadas, y unas películas multicapa con otros materiales poliméricos;
  - unas películas para su utilización en el sector agrícola;
  - unas películas adherentes para su utilización con alimentos, para balas en agricultura y para envolver desechos;
  - 25 - unos revestimientos de semillas;
  - unas colas;
  - 30 - unas bolsas y unas bolsas de basura para la recogida de desechos orgánicos;
  - unos envases de alimentos termoconformados, tanto mono- como multicapa;
  - unos recubrimientos obtenidos utilizando el procedimiento de recubrimiento por extrusión;
  - 35 - unos laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio, o unas películas metalizadas;
  - unas perlas expandidas o expandibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
  - 40 - unos productos expandidos y semiexpandidos, que incluyen unos bloques de espuma formados utilizando unas partículas preexpandidas;
  - unas láminas de espuma, unas láminas de espuma termoconformadas y unos recipientes obtenidos a partir de las mismas para su utilización en el envasado de alimentos;
  - 45 - unos recipientes para frutas y verduras;
  - unos materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas o cargas naturales vegetales o inorgánicas;
  - 50 - unas fibras, unas microfibras, unas microfibras compuestas, en las que el núcleo está constituido por unos polímeros rígidos tales como PLA, PET, PTT, unas fibras compuestas mixtas, unas fibras con diferentes secciones, de circulares a multilobuladas, unas fibras cortadas, unas telas tejidas y no tejidas u obtenidas por hilado directo o unidas térmicamente para su utilización en productos sanitarios y para la higiene, y en los
  - 55 sectores agrícola y de la confección.