

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 659 873**

51) Int. Cl.:

<b>C08K 3/00</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 67/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 67/02</b>	(2006.01)
<b>C08L 67/04</b>	(2006.01)
<b>C08L 69/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 63/16</b>	(2006.01)
<b>C08G 63/20</b>	(2006.01)
<b>C08G 63/91</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2009 PCT/EP2009/062261**
- 87) Fecha y número de publicación internacional: **01.04.2010 WO10034711**
- 96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2009 E 09783285 (1)**
- 97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2350162**

54) Título: **Poliésteres alifáticos**

30) Prioridad:

**29.09.2008 EP 08165370**

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

**19.03.2018**

73) Titular/es:

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

72) Inventor/es:

**SIEGENTHALER, KAI OLIVER;  
FÜSSL, ANDREAS;  
SKUPIN, GABRIEL y  
YAMAMOTO, MOTONORI**

74) Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 659 873 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

Poliésteres alifáticos

La presente invención se refiere a copolímeros obtenibles mediante condensación de

i) 92 a 98 % molar, referido a los componentes i a ii, de ácido succínico;

5 ii) 2 a 8 % molar, referido a los componentes i a ii, de ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico

iii) 98 a 102 % molar, referido a los componentes i a ii, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol y

10 iv) 0,01 a 5 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un agente iva de entrecruzamiento elegido de entre el grupo consistente en: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, polietertrioles, glicerina, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido piromelítico y/o agente ivb de alargamiento de cadena elegido de entre el grupo consistente en: un isocianato, isocianurato difuncional, oxazolina y epóxido.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de los copolímeros, mezclas de polímeros que contienen estos copolímeros así como el uso de estos copolímeros.

15 El polibutilensuccinato (PBS) no siempre logra convencer, en particular desde el punto de vista de la capacidad de degradación biológica y la estabilidad a la hidrólisis.

20 A partir de los documentos EP-A 565 235 y EP-A 647 668 se conocen copoliésteres alifáticos a base de ácido succínico y ácido sebácico. No obstante, estos exhiben un contenido claramente mayor de ácido sebácico, comparado con los copoliésteres de acuerdo con la invención. Para el moldeo por inyección, este polímero no es muy bien adecuado, debido a la fuertemente reducida rigidez respecto a PBS, la afectación a la estabilidad a la deformación por calor y la menor velocidad de cristalización y un mayor tiempo de ciclo asociado con ello.

Fue objetivo de la presente invención preparar un poliéster alifático, que se deje procesar bien en el moldeo por inyección. Además, las partes moldeadas fundidas por inyección deberían exhibir buenas propiedades mecánicas y, en comparación con PBS, una mejorada capacidad de degradación biológica.

Sorprendentemente, con los copolímeros de acuerdo con la invención se alcanza fácilmente este objetivo.

25 La síntesis de los copoliésteres descritos ocurre en una reacción directa de policondensación de los componentes individuales. Al respecto, los derivados de ácidos dicarboxílicos reaccionan conjuntamente con el diol en presencia de un catalizador de transesterificación, directamente hasta el policondensado de elevado peso molecular. Como catalizadores se usan comúnmente catalizadores de zinc, aluminio y en particular de titanio. Los catalizadores de titanio como tetra(isopropil)ortotitanato y en particular tetra(butil)ortotitanato (TBOT) tienen respecto a los  
30 catalizadores de estaño, antimonio, cobalto y plomo hallados frecuentemente en la literatura, como por ejemplo dioctanato de estaño, como ventaja que las cantidades residuales remanentes en el producto del catalizador o producto de reacción del catalizador, son menos tóxicas. Esta circunstancia es particularmente importante para los poliésteres degradables biológicamente, puesto que ellos alcanzan el medio ambiente de manera inmediata por ejemplo como bolsas de compostaje o láminas plásticas para cubrir el suelo.

35 Por regla general se calienta a 230 °C una mezcla de los ácidos dicarboxílicos en presencia de un exceso de diol, junto con el catalizador primero durante un período de tiempo de aproximadamente 60-180 minutos a una temperatura interior de 170 a 230 °C y se separa por destilación el agua formada. A continuación, el producto fundido del prepoliéster así obtenido es condensado comúnmente a una temperatura interior de 200 a 250 °C en un periodo de 3 a 6 horas bajo presión reducida con separación por destilación del diol excedente, hasta la viscosidad deseada con un número de viscosidad (VZ) de 100 a 450 mL/g y preferiblemente 120 a 250 mL/g.  
40

45 Además, los copolímeros de acuerdo con la invención son preparados según los procedimientos descritos en los documentos WO 96/15173 y EP-A 488 617. Ha probado ser ventajoso hacer reaccionar primero los componentes i) a iii) hasta un prepoliéster con un VZ de 50 a 100 mL/g, preferiblemente 60 a 90 mL/g y a continuación hacer reaccionar éste con agentes vib) de alargamiento de cadena, por ejemplo con diisocianatos o con polimetacrilatos que contienen epóxido, en una reacción de alargamiento de cadena hasta dar un poliéster con un VZ de 100 a 450 mL/g, preferiblemente 120 a 250 mL/g.

50 Como componente i ácido se usa, respecto a los componentes i y ii ácidos, 92 a 98 % molar de ácido succínico. El ácido succínico es accesible por la ruta petroquímica así como preferiblemente a partir de materias primas renovables, como se describe por ejemplo en el documento PCT/EP2008/006714. El documento PCT/EP2008/006714 divulga un procedimiento biotecnológico para la preparación de ácido succínico y 1,4-butanodiol partiendo de diferentes hidratos de carbono, con microorganismos de la clase de las *Pasteurellaceae*.

El componente ii ácido se refiere a ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico. En particular se prefiere ácido sebácico. El componente ii ácido es usado en 2 a 8 % molar referido a los componentes i y ii ácidos. El ácido sebácico es accesible a partir de materias primas renovables, en particular de aceite de ricino. El ácido azelaico y el ácido brasílico son accesibles por ejemplo partiendo de aceites vegetales de acuerdo con el documento WO 2008/138892 A1. Tales poliésteres se distinguen por un excelente comportamiento de degradación biológica [Literatura: Polym. Degr. Staub. 2004, 85, 855-863].

Los ácidos succínico y sebácico pueden ser usados como ácidos libres o en forma de derivados que forman ésteres. Como derivados que forman ésteres se mencionan en particular los alquil di-C<sub>1</sub>- a C<sub>6</sub>-ésteres, como dimetil-, dietil-, di-n-propil, di-isopropil, di-n-butil, di-iso-butil, di-n-pentil-, di-iso-pentil o di-n-hexiléster. Así mismo, pueden usarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos.

Al respecto, los ácidos dicarboxílicos o sus derivados que forman éster, pueden ser usados individualmente o como mezcla.

Los dioles 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol son accesibles así mismo a partir de materias primas renovables. Pueden usarse también mezclas de los dos dioles. Debido a las temperaturas de fusión más altas y la mejor cristalización del copolímero formado, como diol se prefiere 1,4-butanodiol.

Por regla general, al comienzo de la polimerización se ajusta el diol (componente iii) a los ácidos (componentes i y ii) en una relación de diol a diácidos de 1,0 a 2,5 : 1 y preferiblemente 1,3 a 2,2 : 1. Las cantidades en exceso de diol son retiradas durante la policondensación, de modo que al final de la polimerización se ajusta una relación aproximadamente equimolar. Se entiende por aproximadamente equimolar una relación diol/diácidos de 0,98 a 1,02.

Los copolímeros mencionados pueden exhibir grupos terminales hidroxilo y/o carboxilo en cualquier relación. Los poliésteres alifáticos mencionados pueden también ser modificados con grupos terminales. De este modo por ejemplo los grupos OH terminales pueden ser modificados mediante reacción con ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico o anhídrido piromelítico. Se prefieren los copolímeros con números de ácido bajos.

Por regla general se usa 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente 0,02 a 3 % en peso y en particular preferiblemente 0,055 a 2 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un agente iva de entrecruzamiento y/o agente ivb de alargamiento de cadena elegido de entre el grupo consistente en: un isocianato, isocianurato polifuncional, oxazolona, anhídrido carboxílico como anhídrido maleico, epóxido (en particular un poli(met)acrilato que tiene epóxido), un alcohol por lo menos trifuncional o un ácido carboxílico por lo menos trifuncional. Como agentes ivb de alargamiento de cadena entran en consideración isocianatos, isocianuratos polifuncionales y en particular difuncionales, oxazolininas o epóxidos. Los agentes iva) de entrecruzamiento son usados por regla general en una concentración de 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente 0,02 a 1 % en peso y en particular preferiblemente 0,05 a 0,5 % en peso, referida al peso total de los componentes i a iii. Los agentes ivb) de alargamiento de cadena son usados en general en una concentración de 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente 0,2 a 4 % en peso y en particular preferiblemente 0,35 a 2 % en peso, referida al peso total de los componentes i a iii.

Los agentes de alargamiento de cadena así como alcoholes o derivados de ácidos carboxílicos con por lo menos tres grupos funcionales pueden ser entendidos también como agentes de entrecruzamiento: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, polietertrioles y glicerina, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido piromelítico. Se prefieren polioles como trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerina. Por medio de los componentes iv se construyen poliésteres degradables biológicamente con una viscosidad estructural. El comportamiento reológico de los productos fundidos mejora; los poliésteres degradables biológicamente se procesan de manera más sencilla, por ejemplo se estiran mejor hasta dar láminas, mediante solidificación en fundido. Los compuestos iv provocan dilución por cizallamiento, es decir fortalecen la viscosidad estructural de polímero. La viscosidad bajo carga es menor.

Se entienden por epóxidos en particular polímeros que tienen grupos epóxido, a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico. Las unidades que portan grupos epóxido son preferiblemente glicidil(met)acrilatos. Han probado ser ventajosos copolímeros con una fracción de glicidilmetacrilato mayor a 20, de modo particular preferiblemente mayor a 30 y en particular preferiblemente mayor a 50 % en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros es preferiblemente 150 a 3.000 y en particular preferiblemente 200 a 500 g/equivalente. El promedio de peso molecular (promedio ponderado) M<sub>w</sub> de los polímeros es preferiblemente 2.000 a 25.000, en particular 3.000 a 8.000. El promedio de peso molecular (promedio aritmético) M<sub>n</sub> de los polímeros es preferiblemente 400 a 6.000, en particular 1.000 a 4.000. La polidispersidad (Q) está en general entre 1,5 y 5. Los copolímeros del tipo mencionado anteriormente que tienen epóxido son distribuidos por ejemplo por la compañía BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl® ADR. Como agente de alargamiento de cadena es adecuado de modo particular por ejemplo Joncryl® ADR 4368.

Por regla general es razonable agregar los compuestos que entrecruzan (por lo menos trifuncionales) en un momento temprano de la polimerización.

Como agentes de la herramienta de cadena bifuncionales son adecuados los siguientes compuestos:

- 5 Se entiende por un diisocianato d1 aromático sobre todo toluilen-2,4-diisocianato, toluilen-2,6-diisocianato, 2,2'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetano-diisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato o xililen-diisocianato. Entre ellos se prefieren de modo particular 2,2'-, 2,4'- así como 4,4'-difenilmetano-diisocianato. En general, los últimos diisocianatos son usados como mezcla. Por ejemplo para bloquear los grupos isocianato, los diisocianatos pueden contener también grupos uretionea en cantidades secundarias, por ejemplo hasta 5 % en peso, referidas al peso total.
- 10 En el marco de la presente invención, se entiende por diisocianatos alifáticos, sobre todo alquilendiisocianatos o cicloalquilendiisocianatos lineales o ramificados con 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). Los diisocianatos alifáticos preferidos de modo particular son isoforondiisocianato y en particular 1,6-hexametilendiisocianato.
- 15 Entre los isocianuratos preferidos se cuentan los isocianuratos alifáticos que se derivan de alquilendiisocianatos o cicloalquilendiisocianatos con 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo isoforondiisocianato o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). Al respecto, los alquilendiisocianatos pueden ser tanto lineales como también ramificados. De modo particular se prefieren isocianuratos, que se basan en n-hexametilendiisocianato, por ejemplo trímeros, pentámeros u oligómeros superiores cíclicos de 1,6-hexametilendiisocianato.
- 20 Las 2,2'-bisoxazolininas son obtenibles en general mediante el procedimiento de Angew. Chem. Int. Ed., vol. 11 (1972), pp. 287-288. Son bisoxazolininas preferidas de modo particular aquellas en las cuales R<sup>1</sup> es un enlace sencillo, un grupo alquileo (CH<sub>2</sub>), con z = 2,3 o 4 como metileno, etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, propano-1,2-diilo, o un grupo fenileno. como bisoxazolininas preferidas de modo particular se mencionan 2,2'-bis(2-oxazolina), bis(2-xazalinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano o 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, en particular 1,4-bis(2-oxazalinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benceno o 1,3-bis(2-xazolinil)benceno.
- 25 Los compuestos iv son usados preferiblemente en cantidades de 0,01 a 5, preferiblemente 0,05 a 2, de modo particular preferiblemente 0,08 a 1 % en peso, referidas a la cantidad de polímero.
- 30 Los copolímeros preferidos exhiben por regla general un promedio aritmético de peso molecular (Mn) en el intervalo de 5.000 a 100.000, en particular en el intervalo de 10.000 a 75.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 15.000 a 50.000 g/mol, un promedio ponderado de peso molecular (Mw) de 30.000 a 300.000, preferiblemente 60.000 a 200.000 g/mol y una relación Mw/Mn de 1 a 6, preferiblemente 2 a 4. El número de viscosidad está entre 30 y 450, preferiblemente de 50 a 400 g/mL (medido en o-diclorobenceno/fenol (relación de peso 50/50)). El punto de fusión está en el intervalo de 85 a 130, preferiblemente en el intervalo de 95 a 120°C.
- 35 El número de viscosidad (VZ) del copolímero formado está en 100 a 450 mL/g, preferiblemente en 110 a 300 mL/g, y en particular en 120 a 250 mL/g.
- 40 En una forma preferida de realización se usa 1 a 80 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de un material inorgánico de relleno elegido de entre el grupo consistente en: almidón nativo o plastificado, fibras naturales, harina de madera, corcho desmenuzado, corteza molida de árbol, cáscaras de nueces, torta molida de prensa (refinería de aceite vegetal), residuos secos de producción de la fermentación o destilación de bebidas como por ejemplo cerveza, limonada fermentada, vino o sake y/o un material inorgánico de relleno elegido de entre el grupo consistente en: tiza, grafito, yeso, negro carbón conductor, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wolastonita, mica, montmorillonita, talco, fibras de vidrio y fibras minerales.
- 45 El almidón y amilosa pueden ser nativos, es decir no termoplastificados o termoplastificados con plastificantes como por ejemplo glicerina o sorbitol (documentos EP-A 539 541, EP-A 575 349, EP 652 910).
- Dentro de las fibras naturales se entienden fibras de celulosa, fibras de cáñamo, pita, fibra de gambo, yute, lino, cáñamo de Aacá, fibra de coco o también harina de madera.
- 50 Como materiales de relleno fibrosos preferidos se mencionan fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de titanato de potasio y fibras naturales, en las que se prefieren de modo particular fibras de vidrio como vidrio E. Estas pueden ser usadas como hilos o en particular corte de vidrio en las formas comerciales. Estas fibras exhiben en general un diámetro de 3 a 30 µm, preferiblemente 6 a 20 µm y de modo particular preferiblemente de 8 a 15 µm. La longitud de las fibras en el compuesto es por regla general de 20 µm a 1.000 µm, preferiblemente 180 a

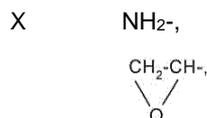
500 µm y de modo particular preferiblemente 200 a 400 µm.

Para la mejor compatibilidad con los termoplastos, los materiales de relleno pueden ser tratados superficialmente previamente por ejemplo con un compuesto de silano.

Los compuestos adecuados de silano son aquellos de la fórmula general



en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:



HO-,

10 n un número entero de 2 a 10, preferiblemente 3 a 4

m un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2

k un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1

15 Los compuestos preferidos de silano son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los correspondientes silanos, que como sustituyentes X contienen un grupo glicídilo o halosilanos.

Para el tratamiento superficial, los compuestos de silano son usados en general en cantidades de 0,01 a 2, preferiblemente 0,025 a 1,0 y en particular 0,05 a 0,5 % en peso (referidas a C).

20 Las mezclas de poliésteres degradables biológicamente de acuerdo con la invención pueden contener otros ingredientes conocidos por los expertos, pero no esenciales para la invención. Por ejemplo, los aditivos comunes en la técnica de los plásticos como estabilizantes; agentes formadores de núcleo; neutralizantes; lubricantes y agentes de separación como estearatos (en particular estearato de calcio); plastificantes (suavizantes) como por ejemplo ésteres de ácido cítrico (en particular tributílicitrato y acetil-tributílicitrato), ésteres de ácido glicérico como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol, tensioactivos como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras como por ejemplo cera de abejas o ésteres de cera de abejas; antiestáticos, sustancias que absorben UV; sustancias que estabilizan contra UV; agentes contra el empañamiento o colorantes. Los aditivos son usados en concentraciones de 0 a 5 % en peso, en particular 0,1 a 2 % en peso referidas a los copolímeros de acuerdo con la invención. Los plastificantes pueden estar presentes en los copolímeros de acuerdo con la invención en 0,1 a 10 % en peso.

30 La preparación de las mezclas de copolímeros degradables biológicamente de acuerdo con la invención, a partir de los componentes individuales puede ocurrir de acuerdo con procedimientos conocidos (documentos EP 792 309 y US 5.883.199). Por ejemplo pueden mezclarse todos los asociados de mezcla en una etapa del procedimiento, en dispositivos de mezcla conocidos por los expertos, por ejemplo amasadores o extrusores (en particular extrusores de dos y más husos) a elevadas temperaturas, por ejemplo de 120°C a 300°C, preferiblemente 150°C a 250°C y llevarse hasta reacción.

35 Las mezclas típicas de copolímero contienen: 5 a 95 % en peso, preferiblemente 20 a 80 % en peso, en particular preferiblemente 40 a 75 % en peso de un copolímero de acuerdo con la invención y 95 a 5 % en peso, preferiblemente 80 a 20 % en peso, en particular preferiblemente 60 a 40 % en peso de un polímero elegido de entre el grupo consistente en: ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxialcanoato, policarbonatos alifáticos, quitosano y gluten y/o un poliéster a base de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos/aromáticos como polibutilensuccinato (PBS), polibutilensuccinato-adipato (PBSA), polibutilenadipato-cotereftalato (PBAT).

40 Por su lado, preferiblemente las mezclas de copolímero contienen de 0,05 a 2 % en peso de un promotor de compatibilidad. Son promotores preferidos de compatibilidad los anhídridos de ácido carboxílico, anhídrido maleico y en particular los copolímeros que tienen grupos epóxido descritos previamente, a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico. Las unidades que portan grupos epóxido son preferiblemente glicidil(met)-acrilatos. Los copolímeros que tienen grupos epóxido del tipo mencionado anteriormente son distribuidos por ejemplo por la compañía BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl® ADR. Como promotor de compatibilidad es adecuado de modo particular por ejemplo Joncryl® ADR 4368.

45 Como poliéster degradable biológicamente es adecuado por ejemplo ácido poliláctico. Preferiblemente se usa ácido poliláctico con el siguiente perfil de propiedades:

- una rata de volumen en fundido (MVR a 190°C y 2.16 kg según ISO 1133 de 0,5 - preferiblemente 2 - a 30 ml/10 minutos
- un punto de fusión inferior a 175°C;
- un punto (Tg) de vidrio mayor a 55°C

- 5
- un contenido de agua inferior a 1.000 ppm
  - un contenido residual de monómeros (L-lactida) inferior a 0,3%.
  - un peso molecular mayor a 80.000 Dalton.

Los ácidos polilácticos preferidos son por ejemplo NatureWorks® 3001, 3051, 3251, 4032 o 4042D (ácidos polilácticos de la compañía NatureWorks o NL-Naarden y USA Blair/Nebraska)).

- 10
- Entre los polihidroxicanoatos se entienden en primera línea los poli-4-hidroxitiratos y poli-3-hidroxitiratos, además están incluidos copoliésteres de los hidroxitiratos previamente mencionados con 3-hidroxitiratos. Son poli-4-hidroxitiratos particularmente conocidos los de la compañía Metabolix. Son distribuidos bajo el nombre comercial Mirel®. Los poli-3-hidroxitiratos son distribuidos por ejemplo por la compañía PHB Industrial bajo el nombre comercial Biocycle® y por la compañía Tianan bajo el nombre Enmat®.

- 15
- Los polihidroxicanoatos exhiben por regla general un peso molecular  $M_w$  de 100.000 a 1.000.000 y preferiblemente de 300.000 a 600.000.

- 20
- Dentro de los poliésteres parcialmente aromáticos a base de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos/aromáticos, se entienden también derivados de poliéster como poliésteres, poliésteramidas o poliésteresteramidas. A los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados pertenecen poliésteres lineales con cadena no alargada (WO 92/09654). Se prefieren poliésteres de cadena alargada y/o ramificados parcialmente aromáticos. Estos últimos son conocidos a partir de los documentos mencionados al comienzo WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o el documento WO 98/12242, sobre los cuales se hace referencia expresa. Así mismo, entran en consideración mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos. En particular, se entienden por poliésteres parcialmente aromáticos, productos como Ecoflex® (BASF Aktiengesellschaft), Eastar®
- 25
- Bio y Origo-bil® (Novamont).

La policaprolactona es comercializada por la firma compañía Daicel bajo el nombre de producto Placel®.

Se entiende por policarbonatos alifáticos en particular polietilencarbonato y polipropilencarbonato.

Los copolímeros y mezclas de copolímeros de acuerdo con la invención exhiben, en comparación con PBS, una capacidad de degradación biológica más alta.

- 30
- En el sentido de la presente invención, la característica de "degradable biológicamente" para un material o mezcla de materiales es satisfecha cuando este material o mezcla de materiales, de manera correspondiente con DIN EN 13432 después del periodo de tiempo prescrito, exhibe un grado porcentual de degradación biológica de por lo menos 90%.

- 35
- En general, la capacidad de degradación biológica conduce a que los poliésteres o mezclas de poliéster se desintegren en un intervalo de tiempo prudencial y comprobable. La degradación puede ocurrir por vía enzimática, de hidrólisis, de oxidación y/o por el efecto de radiación electromagnética, por ejemplo radiación UV, y usualmente de modo predominante por la acción de microorganismos como bacterias, levaduras, hongos y algas. La capacidad de degradación biológica es cuantificada por ejemplo mediante la mezcla del poliéster con compost y almacenamiento por un tiempo determinado. Por ejemplo, según DIN EN 13432 con referencia a ISO 14855, se
- 40
- deja pasar aire libre de CO<sub>2</sub> a través de compost maduro durante la producción del compost y se somete este a un programa definido de temperatura. Con ello, la capacidad de degradación biológica se define por la relación de la liberación neta de CO<sub>2</sub> de la muestra (después de descontar la liberación de CO<sub>2</sub> por el compost sin muestra) a la liberación máxima de CO<sub>2</sub> de la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra) como grado porcentual de la degradación biológica. Los poliésteres o mezclas de poliésteres que pueden degradarse
- 45
- biológicamente muestran por regla general ya después de unos pocos días de compostaje clara apariencia de degradación, como crecimiento de hongos, formación de fisuras y huecos.

Por ejemplo en los documentos ASTM D 5338 y ASTM D 6400 se describen otros métodos para la determinación de la capacidad de degradación biológica.

- 50
- Los copolímeros de acuerdo con la invención son adecuados para la fabricación de adhesivos, dispersiones, cuerpos moldeados, espumas extrudidas, espumas en partículas, láminas y tiras de láminas para redes y tejidos,

5 láminas para mangueras, láminas para enrollar en frío con y sin una orientación en otra etapa del procedimiento, con y sin metalización o recubrimiento Siox. Se entienden por cuerpos moldeados en particular cuerpos moldeados con grosores de pared mayores a 200  $\mu\text{m}$ , que pueden ser fabricados con los procedimientos de moldeo como fundido por inyección, formación de ampollas por inyección, extrusión/termoformado, moldeo de ampollas por extrusión y calandrado/termoformado.

10 Los elementos de los copolímeros de acuerdo con la invención exhiben, comparados con los de PBS, una buena capacidad de degradación biológica. Por ello, son campos interesantes de aplicación: cubiertos para servicios de comida, platos, macetas para plantas, cacerolas, recipientes de uso repetido y cierres para aplicaciones que no son para alimentos, como detergentes o productos agrarios y aplicaciones en alimentos, partes moldeadas sopladas por extrusión o sopladas por laminación-inyección como frascos, aplicaciones en lámina para recubrimientos internos, sacos para mercancía pesada, bolsas de transporte, bolsas para congelar, frascos para bebidas, frascos para otros contenidos, recipientes de tapa rosca para cosméticos, etc.

### Ejemplos:

Mediciones técnicas de aplicación:

15 El peso molecular  $M_n$  de los poliésteres parcialmente aromáticos fue determinado como sigue:

20 Se disolvieron 15 mg del poliéster parcialmente aromático en 10 ml de hexafluoroisopropanol (HFIP). Se analizaron en cada caso 125  $\mu\text{l}$  de esta solución, por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Las mediciones fueron ejecutadas a temperatura ambiente. Para la elución se usó HFIP + 0,05 % en peso de sal de Ka de ácido trifluoroacético. La velocidad de elución fue 0,5 ml/min. Al respecto, se usó la siguiente combinación de columnas (todas las columnas fabricadas por la compañía Showa Denko Ltd., Japón): Shodex® HFIP-800P (diámetro 8 mm, longitud 5 cm), Shodex® HFIP-803 (diámetro 8 mm, longitud 30 cm), Shodex® HFIP-803 (diámetro 8 mm, longitud 30 cm). Los poliésteres parcialmente aromáticos fueron detectados por medio de un detector IR. La calibración ocurrió con estándares de distribución estrecha de polimetilmetacrilato con pesos moleculares de  $M_n = 505$  a  $M_n = 2.740.000$ . Los ámbitos de elución que estaban por fuera de este intervalo fueron determinados mediante extrapolación.

25 La determinación del número de viscosidad ocurre de acuerdo con DIN 53728 parte 3 de enero de 1985. Como solvente se usó la mezcla: fenol/o-diclorobenceno en la relación de peso 50/50.

Las temperaturas de fusión de los poliésteres parcialmente aromáticos fueron determinadas mediante mediciones por DSC con un aparato Extet DSC 6200R de la compañía Seiko:

30 Se calentaron 10 a 15 mg de las respectivas muestras, bajo atmósfera de nitrógeno, con una rata de calentamiento de 20°C/min desde -70°C hasta 200°C. Como temperaturas de fusión de las muestras se indicaron los picos de temperatura del pico observado de fusión. Como referencia se usó en cada caso un crisol vacío de muestra.

Las ratas de degradación de las mezclas de poliéster degradables biológicamente y de las mezclas fabricadas para comparación, fueron evaluadas como sigue:

35 A partir de las mezclas de poliéster degradables biológicamente y de las mezclas fabricadas para comparación, se fabricaron mediante compresión a 190°C en cada caso láminas con un espesor de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ . Estas láminas fueron cortadas en cada caso en piezas rectangulares con longitudes de borde de 2 cm x 5 cm. Se determinó el peso de estas piezas de lámina. En un intervalo de tiempo de cuatro semanas se calentaron a 58 °C las piezas de lámina en una cámara de secado en un recipiente de plástico lleno con tierra de compostaje húmeda. 40 En el intervalo de semanas se determinó en cada caso el peso remanente de las piezas de lámina. Asumiendo que en estos casos la capacidad de degradación biológica puede ser considerada como un proceso puramente superficial, para la determinación del aumento de la reducción obtenida de peso (velocidad de la degradación biológica) se calculó la diferencia del peso medido después de una toma de muestra y la masa de la lámina antes del inicio de la comparación, deduciendo el promedio de reducción total de peso hasta la toma de muestra precedente. Además, se estandarizó la reducción obtenida de masa a la superficie (en  $\text{cm}^2$ ) como también al tiempo 45 entre la toma de muestra actual y la precedente (en d).

La temperatura de ablandamiento VICAT (Vicat A) fue determinada de acuerdo con ISO 306 : 2004 en cuerpos de prueba con un espesor de 0,4 mm.

50 El módulo E, la tensión de extensión y la elongación de ruptura fueron determinadas por medio de un ensayo de tracción en láminas de compresión con un espesor de aproximadamente 420  $\mu\text{m}$  de acuerdo con ISO 527-3: 2003.

En una prueba de resistencia a la punción en láminas de compresión con un espesor de 420  $\mu\text{m}$  se midieron la fuerza máxima y el trabajo de ruptura de los poliésteres:

El equipo de prueba usado es un Zwick 1120 equipado con un sello en forma de esfera con un diámetro de 2,5 mm. La muestra, una pieza circular de la lámina que va a ser medida, fue sujeta perpendicularmente al sello de prueba y se condujo este con una velocidad constante de prueba de 50 mm/min a través del plano, el cual es extendido mediante el dispositivo de sujeción. Durante el ensayo se registraron tanto la fuerza como también la elongación y así se determinó el trabajo de perforación.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1 (PBS, ejemplo de comparación):

Primero se calentó una mezcla de butanodiol (93,7 g, 130 % molar), ácido succínico (94,5 g, 100 % molar) y glicerina 0,2 g (0,1 % en peso) en presencia de TBOT (0,2 g) a 200°C y durante 30 min se separó por destilación el agua formada. A continuación este prepoliéster reaccionó a presión reducida (< 5 mbar) hasta dar el poliéster de alto peso molecular. Para ello se separó por destilación el 1,4-butanodiol hasta una temperatura de 250°C. El poliéster obtenido exhibía un VZ de 171 mL/g.

#### Ejemplo 2: (PBSSe (S : Se = 98 : 2)):

Se calentó una mezcla de butanodiol (70,0 g, 130 % molar), ácido succínico (69,2 g, 98 % molar), ácido sebácico (2,4 g, 2 % molar) y glicerina (0,14 g, 0,1 % en peso) en presencia de TBOT (0,09 mL) primero a 200°C. El producto fundido fue mantenido durante 80 minutos a esta temperatura y se separó el agua por destilación. A continuación se separó el 1,4-butanodiol por destilación a presión reducida (< 5 mbar) y una temperatura interior máxima de 250°C. Se vertió el poliéster y, después del enfriamiento, se analizó. El poliéster obtenido exhibía un número de viscosidad de 165 mL/g.

#### Ejemplo 3: (PBSSe (S : Se = 9B : 4)):

Se calentó una mezcla de butanodiol (91,1 g, 130 % molar), ácido succínico (88,2 g, 96 % molar), ácido sebácico (6,3 g, 4 % molar) y glicerina (0,19 g, 0,1 % en peso) en presencia de TBOT (0,2 g) primero a 200 °C. El producto fundido fue mantenido durante 80 minutos a esta temperatura y se separó el agua por destilación. A continuación se separó 1,4-butanodiol por destilación a presión reducida (< 5 mbar) y una temperatura interior máxima de 250°C. Se vertió el poliéster y, después del enfriamiento, se analizó. El poliéster obtenido exhibía un número de viscosidad de 208 mL/g.

#### Ejemplo 4: (PBSSe (S : Se = 94 : 6)):

Se calentó una mezcla de butanodiol (90,9 g, 130 % molar), ácido succínico (86,1 g, 94 % molar), ácido sebácico (9,4 g, 6 % molar) y glicerina (0,19 g, 0,1 % en peso) en presencia de TBOT (0,2 g) primero a 200 °C. El producto fundido fue mantenido durante 80 minutos a esta temperatura y se separó el agua por destilación. A continuación se separó 1,4-butanodiol por destilación a presión reducida (< 5 mbar) y una temperatura interior máxima de 250°C. Se vertió el poliéster y, después del enfriamiento, se analizó. El poliéster obtenido exhibía un número de viscosidad de 220 mL/g.

#### Ejemplo 5: (PBSSe (S : Se = 92 : 8)):

Se calentó una mezcla de butanodiol (88,7 g, 130 % molar), ácido succínico (82,2 g, 92 % molar), ácido sebácico (12,2 g, 8 % molar) y glicerina (0,19 g, 0,1 % en peso) en presencia de TBOT (0,2 g) primero a 200°C. El producto fundido fue mantenido durante 80 minutos a esta temperatura y se separó el agua por destilación. A continuación se separó 1,4-butanodiol por destilación a presión reducida (< 5 mbar) y una temperatura interior máxima de 250°C. Se vertió el poliéster y, después del enfriamiento, se analizó. El poliéster obtenido exhibía un número de viscosidad de 169 mL/g.

#### Ejemplo 6\*: (PBSSe (S : Se = 90 : 10) no de acuerdo con la invención):

Se calentó una mezcla de butanodiol (87,5 g, 130 % molar), ácido succínico (79,4 g, 90 % molar), ácido sebácico (15,1 g, 10 % molar) y glicerina (0,18g, 0,1 % en peso) en presencia de TBOT (0,2 g) primero a 200°C. El producto fundido fue mantenido durante 80 minutos a esta temperatura y se separó el agua por destilación. A continuación se separó 1,4-butanodiol por destilación a presión reducida (< 5 mbar) y una temperatura interior máxima de 250°C. Se vertió el poliéster y, después del enfriamiento, se analizó. El poliéster obtenido exhibía un número de viscosidad de 252 mL/g.

Tabla 1: Propiedades térmicas (DSC)

Ejemplo	PBSSe (S : Se)	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>d</sub> [°C]	HWB [°C]	· H <sub>1</sub> [J/g]	· H <sub>2</sub> [J/g]
V-1	100 : 0	-35	112,5	64,7	10	85	83
2	98 : 2	-39	111,0	72,5	6	93	82
3	96 : 4	-39	108,4	61,5	8	85	77
4	94 : 6	-41	106,6	57,4	8	79	74
5	92 : 8	-43	103,9	59,8	4	80	72
6*	90 : 10	-45	101,9	57,1	5	77	71

Tabla 2: Estabilidad al moldeo en caliente (Vicat A)

Ejemplo	PBSSe (S : Se)	Vicat A [°C]
V-1	100 : 0	105
2	98 : 2	104
3	96 : 4	102
4	94 : 6	102
5	92 : 8	98
6*	90 : 10	99

5 Tabla 3: Propiedades mecánicas

Ejemplo	PBSSe (S : Se)	Módulo E [MPa]	Tensión de extensión [MPa]	Elongación de ruptura [%]	Fuerza de deterioro [N]
V-1	100 : 0	569	30,6	268	54,1
2	98 : 2	511	511 58,6	511 58,6	58,6
3	96 : 4	459	31,2	271	51,7
4	94 : 6	432	29,1	264	51,2
5	92 : 8	414	28,9	168	47,9
6*	90 : 10	375	25,6	407	47,0

Las ratas de degradación fueron determinadas como se describe al comienzo de la parte experimental. Se obtuvieron velocidades absolutas, comparables mutuamente. Como es evidente a partir de la tabla 4, mediante la incorporación de ácido sebácico aumenta claramente la velocidad de degradación.

10 Tabla 4 - Velocidades de degradación de diferentes copoliésteres PBSSe.

Ejemplo	PBSSe, % molar Se	Rata absoluta de degradación [µg/cm <sup>2</sup> d]	Rata relativa de degradación
V-1	0	31	100%
3	4	81	260%
4	6	110	355%
6*	10	166	535%

**REIVINDICACIONES**

1. Copolímeros obtenibles mediante condensación de
  - i) 92 a 98 % molar, referido a los componentes i a ii, de ácido succínico;
  - ii) 2 a 8 % molar, referido a los componentes i a ii, de ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico
- 5 iii) 98 a 102 % molar, referido a los componentes i a ii, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol y
  - iv) 0,01 a 5 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un agente iva de entrecruzamiento elegido de entre el grupo consistente en: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, trimetilolpropano, trimetiloleano, pentaeritrol, polietertrioles, glicerina, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido piromelítico y/o agente ivb de alargamiento de cadena elegido de entre el grupo consistente
- 10 en: un isocianato, isocianurato difuncional, oxazolina y epóxido.
2. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene
  - iva) 0,05 a 0,5 % en peso, referido al peso total de los componentes i a ii, de un agente de entrecruzamiento.
3. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene
  - ivb) 0,35 a 2 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un agente de alargamiento de cadena.
- 15 4. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene glicerina como agente iva) de entrecruzamiento.
5. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene 1,6-hexametilendiisocianato como agente ivb) de alargamiento de cadena.
6. Mezcla de copolímeros que contiene
  - 5 a 95 % en peso de un copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 y
  - 20 - 95 a 5 % en peso de un polímero elegido de entre el grupo consistente en: ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxialcanoato, policarbonato alifático, quitosano, gluten y un poliéster alifático como polibutilensuccinato o polibulilensuccinato-adipato.
  - 0 a 2 % en peso de un promotor de compatibilidad.
7. Procedimiento para la preparación de copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 3, mediante condensación de los componentes i) a iii) hasta dar un prepoliéster con un número de viscosidad (VZ) de 50 a 100 mL/g y subsiguiente alargamiento de cadena con diisocianatos o con poli(met)acrilatos que contienen epóxido, hasta dar un poliéster con un número de viscosidad de 100 a 450 mL/g.
- 25 8. Uso de los copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 y las mezclas de copolímeros de acuerdo con la reivindicación 6 para la fabricación de adhesivos, dispersiones y partes moldeadas, espumas extrudidas,
- 30 espumas en partículas, redes y láminas.
9. Uso de los copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 y las mezclas de copolímeros de acuerdo con la reivindicación 6 para la fabricación de partes moldeadas fundidas por inyección, como cubiertos para servicios de comida, platos, cacerolas, recipientes para uso repetido y cierres y macetas para plantas.
10. Uso de los copolímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 y las mezclas de copolímero de acuerdo con la reivindicación 6 para la fabricación de partes moldeadas sopladas por extrusión o sopladas por laminación-inyección como frascos, aplicaciones en lámina para recubrimientos internos, sacos para mercancía pesada, bolsas de transporte, bolsas para congelar.
- 35