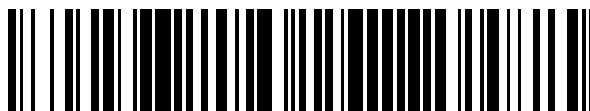


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 017**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/16** (2006.01)

**C08L 67/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2006 E 10185532 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2287224**

54 Título: **Poliésteres alifático-aromáticos biodegradables**

30 Prioridad:

**18.03.2005 IT MI20050452**

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

**05.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BASTIOLI, CATIA;  
MILIZIA, TIZIANA;  
FLORIDI, GIOVANNI;  
SCAFFIDI LALLARO, ANDREA;  
CELLA, GIANDOMENICO y  
TOSIN, MAURIZIO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

Observaciones :

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

**ES 2 662 017 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).

## DESCRIPCION

Poliésteres alifático-aromáticos biodegradables

5 La presente invención se refiere a poliésteres alifático-aromáticos (AAPE) biodegradables obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena larga, a ácidos y dioles aromáticos polifuncionales, así como a mezclas de dichos poliésteres con otros polímeros biodegradables de origen natural o sintético.

Los poliésteres alifático-aromáticos biodegradables obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos y dioles son conocidos en la bibliografía y están disponibles en el mercado. La presencia del componente aromático en la cadena de poliéster es importante para obtener polímeros con punto de fusión suficientemente alto y velocidad de cristalización aceptable.

10 Aunque los poliésteres de este tipo están actualmente disponibles en el mercado, la cantidad de ácido aromático en la cadena es, por lo general, inferior al 49 %, ya que el porcentaje de biodegradación de los poliésteres disminuye de manera significativa por encima de dicho umbral.

15 Se indica en la bibliografía (Muller *et al.*, Angew. Chem., Int., Ed. (1999), 38, páginas 1438 a 1441) que los copolímeros del tipo adipato-co-tereftalato de polibutileno con una fracción molar de tereftalato del 42 % molar, se biodegradan completamente hasta formar compost en doce semanas, mientras que los productos con el 51 % molar de fracción molar de tereftalato presentan un porcentaje de biodegradación inferior al 40 %. Este comportamiento diferente se atribuyó a la formación de un número mayor de secuencias de tereftalato de butileno con una longitud mayor o igual a 3, que se biodegradan con menos facilidad.

20 Si fuera posible mantener las propiedades de biodegradación adecuadas, sería deseable, sin embargo, un aumento en el porcentaje de ácido aromático en la cadena, siempre que se produjese un aumento en el punto de fusión de poliéster, un aumento en las propiedades mecánicas importantes, o al menos un mantenimiento de las mismas, tales como la resistencia final y el módulo elástico y, además, se produjese un aumento en la velocidad de cristalización del poliéster, mejorando con ello su procesabilidad industrial.

25 Un inconveniente más de los poliésteres alifático-aromáticos biodegradables que están actualmente disponibles en el mercado está representado por el hecho de que los monómeros de los que están constituidos proceden de fuentes no renovables, manteniendo de este modo un impacto medioambiental significativo asociado a la producción de dichos poliésteres, a pesar de su biodegradabilidad. Estos presentan mucho más contenido energético que LDPE y HDPE, particularmente, en presencia de ácido adipico. Por otra parte, el uso de monómeros de origen vegetal contribuiría a la reducción de la emisión de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y a la reducción en el uso de monómeros procedentes de recursos no renovables.

30 La patente estadounidense n.º 4.966.959 describe determinados copoliésteres que comprenden del 60 al 75 % molar de ácido tereftálico, del 25 al 40 % molar de ácido alifático o cicloalifático carboxílico y un componente glicólico. La viscosidad intrínseca de tales poliésteres está comprendida entre aproximadamente 0,4 y 0,6, haciendo los poliésteres útiles como adhesivos, pero inadecuados para muchas otras aplicaciones.

35 La patente estadounidense n.º 4.398.022 describe copoliésteres que comprenden ácido tereftálico y ácido 1,12-dodecanodiico y un componente glicólico que comprende 1,4-ciclohexanodimetanol. El componente ácido puede incluir, opcionalmente, uno o más ácidos convencionalmente usados en la producción de poliésteres, pero los ejemplos muestran que el ácido 1,12-dodecanodiico debe estar presente para que los poliésteres tengan la resistencia de fusión deseada.

40 La patente estadounidense n.º 5.559.171 describe mezclas binarias de ésteres de celulosa y copoliésteres alifático-aromáticos. El componente de AAPE de tales mezclas comprende un resto procedente de un diácido alifático C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> que puede oscilar entre el 30 y el 95 % molar en el copolímero, un resto procedente de un ácido aromático que puede oscilar entre el 70 y el 5 % molar en el copolímero. Determinados AAPE descritos en el presente documento no requieren mezclado y son útiles en la aplicación de la película. Estos comprenden un resto procedente de un diácido alifático C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> que puede oscilar entre el 95 y el 35 % molar en el copolímero, y un resto procedente de un ácido aromático que puede oscilar entre el 5 y el 65 % molar en el copolímero.

45 El documento DE-A-195 08 737 describe AAPE biodegradables que comprenden ácido tereftálico, un ácido alifático y un componente de diol. El peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> de tales AAPE es siempre muy bajo (máximo 51.000 g/mol), así que su aplicabilidad industrial está limitada.

50 Por lo tanto, el objetivo global de la presente invención consiste en describir AAPE mejorados y las mezclas que contienen los mismos.

De hecho, la presente invención considera un copoliéster alifático/aromático biodegradable (AAPE) que comprende:

A) un componente ácido que comprende unidades repetitivas de:

1) del 50 al 60 % molar de un ácido aromático polifuncional;

2) del 40 al 50 % molar de un ácido alifático, al menos el 90 % de este es un ácido dicarboxílico de cadena larga (LCDA) de origen natural seleccionado de ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o mezclas de los mismos;

B) al menos un componente de diol;

5 teniendo dicho ácido dicarboxílico alifático de cadena larga (LCDA) y dicho componente de diol (B) un número de átomos de carbono según la fórmula siguiente:

$$(C_{LCDA} \cdot Y_{LCDA}) / 2 + C_B \cdot Y_B > 7,5$$

en donde:

-  $C_{LCDA}$  es el número de átomos de carbono del LCDA y puede ser 9, 10 o 13;

10 -  $Y_{LCDA}$  es la fracción molar de cada LCDA sobre el número total de moles de LCDA;

-  $C_B$  es el número de átomos de carbono de cada componente de diol;

-  $Y_B$  es la fracción molar de cada diol sobre el número total de moles del componente de diol (B)

teniendo dicho AAPE:

15 - una biodegradabilidad después de 90 días superior al 70 %, con respecto a la celulosa pura según la Norma ISO 14855 Modificación 1;

- una densidad igual o inferior a 1,20 g/cc;

- un peso molecular promedio en número  $M_n$  entre 40.000 y 140.000;

- una viscosidad intrínseca entre 0,8 y 1,5.

Preferiblemente, la biodegradabilidad después de 90 días, como se ha definido anteriormente, es superior al 80 %.

20 El AAPE según la invención cristaliza rápidamente.

Preferiblemente, los poliésteres biodegradables de la invención se caracterizan por que dicho ácido dicarboxílico alifático de cadena larga (LCDA) y dicho componente de diol (B) tienen un número de átomos de carbono según la fórmula siguiente:

$$(C_{LCDA} \cdot Y_{LCDA}/2) + C_B \cdot Y_B > 8$$

25 La expresión "ácidos aromáticos polifuncionales" para los fines de la presente invención hace referencia preferiblemente a compuestos dicarboxílicos aromáticos del tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferiblemente ácido tereftálico.

El contenido de ácido dicarboxílico aromático en los poliésteres biodegradables según la presente invención está comprendido entre el 50 % molar y el 60 % molar con respecto al contenido molar total de los ácidos dicarboxílicos.

30 El peso molecular promedio en número  $M_n$  del poliéster según la presente invención está comprendido entre 40.000 y 140.000. El índice de polidispersión  $M_w/M_n$  determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) está comprendido entre 1,7 y 2,6, preferiblemente entre 1,8 y 2,5.

35 Los ejemplos de dioles según la presente 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, neo-pentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, ciclohexanodiol y ciclohexano-metanodiol.

Resultan particularmente preferidos los dioles del tipo  $C_2$ - $C_{10}$ . Aún más particularmente preferidos son los dioles  $C_2$ - $C_4$ . El butanodiol es el más preferido.

40 Los poliésteres según la invención tienen una viscosidad intrínseca (medida con el viscosímetro Ubbelohde para las soluciones en  $CHCl_3$  de una concentración de 0,2 g/dl a 25 °C) de entre 0,8 dl/g y 1,5 dl/g, preferiblemente entre 0,83 dl/g y 1,3 dl/g y aún más preferiblemente entre 0,85 dl/g y 1,2 dl/g.

45 El caudal de fusión (MFR) de los poliésteres según la invención, en caso de uso en aplicaciones típicas de materiales plásticos (tales como, por ejemplo, revestimiento con película de burbujas, moldeo por inyección, espumas, etc.), está comprendido entre 0,5 y 100 g/10 min, preferiblemente entre 1,5 y 70 g/10 min, más preferiblemente entre 2,0 y 50 g/10 min, (medición hecha a 190 °C/2,16 kg según la norma ASTM D1238).

Los poliésteres según la invención tienen una temperatura de cristalización  $T_c$  superior a 25 °C, preferiblemente superior a 30°C y aún más preferiblemente superior a 40 °C.

Los poliésteres tienen una densidad medida con una máquina para el pesado Mohr-Westphal igual o inferior a 1,20 g/cm<sup>3</sup>.

- 5 El ácido alifático A2 que puede ser diferente de LCDA puede comprender o consistir en al menos un hidroxiaácido en una cantidad de hasta el 10 % molar con respecto al contenido molar total del ácido alifático. Los ejemplos de hidroxiaácidos adecuados son el ácido glicólico, el ácido hidroxibutírico, el ácido hidroxicaproico, el ácido hidroxivalérico, el ácido 7-hidroxihexanoico, el ácido 8-hidroxicaproico, el ácido 9-hidroxinonanoico, el ácido láctico o la lactida. Los hidroxiaácidos pueden insertarse en la cadena como tales o, además, pueden también hacerse reaccionar previamente con diácidos o dialcoholes. Las unidades de hidroxiaácido pueden insertarse al azar en la cadena o pueden formar bloques de unidades adyacentes.

- 15 En el proceso de preparación del copoliéster según la invención, una o más moléculas polifuncionales en cantidades comprendidas en el 0,02 y el 3,0 % molar, preferiblemente entre el 0,1 % molar y el 2,5 % molar con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (así como a los posibles hidroxiaácidos), pueden añadirse ventajosamente con el fin de obtener productos ramificados. Los ejemplos de estas moléculas son glicerol, pentaeritritol, trimetilol-propano, ácido cítrico, dipentaeritritol, monoanhidrosorbitol, monohidro-manitol, aceites epoxidados, tales como el aceite epoxidado de soja, el aceite epoxidado de linaza, etcétera, ácido dihidroxiesteárico, ácido itacónico, etcétera.

- 20 Aunque los polímeros según la presente invención alcanzan altos niveles de rendimiento sin necesidad de añadir extensores de cadena, tales como di y/o poliisocianatos e isocianuratos, di y/o poliepóxidos, bis-oxazolininas, policarbodiimidas o éteres de divinilo, en cualquier caso, resulta posible modificar propiedades de los mismos a medida que el caso lo requiera.

Generalmente, tales aditivos se usan en porcentajes comprendidos entre el 0,05 y el 2,5 %, preferiblemente entre el 0,1 y el 2,0 %. Con el fin de mejorar la reactividad de tales aditivos, pueden usarse catalizadores específicos, tales como, por ejemplo, estearatos de zinc (sales metálicas de ácidos grasos) para poliepóxidos.

- 25 El aumento en el peso molecular de los poliésteres puede obtenerse ventajosamente, por ejemplo, mediante la adición de varios peróxidos orgánicos durante el proceso de extrusión. El aumento en el peso molecular de los poliésteres biodegradables puede detectarse fácilmente observando el aumento en los valores de la viscosidad después del tratamiento de los poliésteres con peróxidos.

- 30 En el caso del uso de los poliésteres según la presente invención para la producción de películas, la adición de los extensores de cadena mencionados anteriormente según la enseñanza del documento EP 1 497 370 da como resultado una producción de una fracción de gel inferior al 4,5 % p/p con respecto al poliéster. En relación con esto, el contenido del documento EP 1 497 370 tiene por finalidad incorporarse como referencia en la presente descripción.

- 35 Los poliésteres según la invención poseen propiedades y valores de viscosidad que los hacen adecuados para su uso, ajustando de manera adecuada el peso molecular, en numerosas aplicaciones prácticas, tales como películas, productos moldeados por inyección, productos de revestimiento por extrusión, fibras, espumas, productos termoformados, perfiles y láminas extruidos, moldeo por soplado con extrusión, moldeo por soplado con inyección, rotomoldeo, moldeo por soplado con estiramiento, etc.

- 40 En el caso de las películas, pueden usarse tecnologías de producción como el soplado de película, la fundición y la coextrusión. Además, tales películas pueden estar sometidas a bioorientación en línea o después de la producción de la película. Las películas pueden estar orientadas también por estiramiento en una dirección con una relación de estiramiento de 1:2 a 1:15, más preferiblemente de 1:2,2 a 1:8. Es posible también que el estiramiento se obtenga en presencia de un material altamente cargado con cargas inorgánicas. En tal caso, el estiramiento puede generar microorificios y la película obtenida de este modo puede ser particularmente adecuada para aplicaciones de higiene.

- 45 En particular, los poliésteres según la invención son adecuados para la producción de:
- películas, ya sean unidireccionales o bidireccionales, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
  - películas para su uso en el sector agrícola como películas para acolchado;
  - películas adhesivas (películas extensibles) para productos alimenticios, para pacas en el sector agrícola y para bolsas de desechos;
- 50 - película de contracción, tal como, por ejemplo, para jergones, agua mineral, anillos de paquetes de seis, etcétera;
- bolsas y fundas para la recogida de materia orgánica, tales como para la recogida de desechos de productos alimenticios y para la recogida de hierba segada y residuos de jardinería;

- envasado monocapa y multicapa termoformada para productos alimenticios, tales como, por ejemplo, recipientes para leche, yogur, carne, bebidas, etc.;
- revestimientos obtenidos con la técnica de revestimiento por extrusión;
- laminados multicapa con capas de papel, materiales plásticos, aluminio, películas metalizadas;
- 5 - perlas espumadas o espumables para la producción de piezas formadas por sinterización;
- productos espumados y semiespumados, incluyendo los bloques espumados constituidos por partículas preespumadas;
- láminas espumadas, láminas espumadas termoformadas, recipientes obtenidos a partir de estas para el envasado de productos alimenticios;
- 10 - recipientes, en general, para frutas y verduras;
- materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, esencias, otras cargas de origen natural, vegetal o inorgánico;
- fibras, microfibras, fibras compuestas con un núcleo constituido por polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, etc. y una carcasa externa preparada con el material según la invención, fibras compuestas, fibras con varias secciones (desde circulares a multilobuladas), fibras en copos, tejidos y tejidos no tejidos o tejidos de filamentos fusionados o termofusionados para el sector sanitario, el sector de higiene, el sector agrícola, rehabilitación del suelo, ordenación paisajística y el sector de la ropa.
- 15

Los poliésteres según la invención pueden usarse, además, en mezclas, obtenidas también por extrusión reactiva, ya sea con poliésteres del mismo tipo (tales como copoliéster alifático/aromático como, por ejemplo, tereftalato adipato de polibutileno PBTA, tereftalato-succinato de polibutileno PBTS y tereftalato-glutarato de polibutileno PBTG) o con otros poliésteres biodegradables (por ejemplo, ácido poliláctico, poli-ε-caprolactona, polihidroxitiratos, tales como poli-3-hidroxitiratos, poli-4-hidroxitiratos y polihidroxitirato-valerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitirato-hexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato y succinatos de polialquileño y sus copolímeros con ácido adípico, ácido láctico o lactida y caprolactona y sus combinaciones), u otros polímeros distintos de los poliésteres.

Las mezclas de poliéster con ácido poliláctico son particularmente preferidas.

Según otro objetivo de la invención, los poliésteres según la invención pueden usarse también en mezclas con polímeros de origen natural, tales como, por ejemplo, almidón, celulosa, quitosano, alginatos, cauchos naturales o fibras naturales (tales como, por ejemplo, yute, kenaf, cáñamo). Los almidones y las celulosas pueden estar modificados y, entre éstos, pueden mencionarse, por ejemplo, los ésteres de almidón o celulosa con un grado de sustitución de entre 0,2 y 2,5, los almidones hidroxipropilados y los almidones modificados con cadenas grasas. Los ésteres preferidos son los acetatos, propionatos, butiratos y sus combinaciones. El almidón puede usarse, además, tanto en su forma desestructurada como en su forma gelatinizada o como carga.

Resultan particularmente preferidas las mezclas de poliésteres con almidón.

Las mezclas de poliésteres según la invención con almidón pueden formar composiciones poliméricas biodegradables con buena resistencia al envejecimiento y a la humedad. En estas composiciones, que comprenden un almidón termoplástico y un polímero termoplástico incompatible con el almidón, el almidón constituye la fase dispersa y el polímero termoplástico constituye la fase continua. En relación con esto, el contenido del documento EP 947 559 tiene la finalidad de incorporarse como referencia en la presente descripción.

Las composiciones poliméricas pueden mantener una resistencia al desgarro alta, incluso en condiciones de baja humedad. Tal característica se obtiene cuando el almidón está en forma de una fase dispersa con una dispersión promedio inferior a 1 µm. El tamaño en número promedio preferido de las partículas de almidón está comprendido entre 0,1 y 0,5 micrómetros y más del 80 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 1 micrómetro.

Tales características pueden conseguirse cuando el contenido en agua de la composición durante el mezclado de los componentes se mantiene preferiblemente entre el 1 y el 15 %. Sin embargo, es posible también operar con un contenido inferior al 1 % en peso, en este caso, partiendo de almidón presecado y preplastificado.

Podría ser útil también degradar el almidón a un peso molecular bajo antes o durante la preparación de compuestos con los poliésteres de la presente invención con el fin de tener en el material final o en el producto acabado una viscosidad intrínseca del almidón entre 1 y 0,2 dl/g, preferiblemente entre 0,6 y 0,25 dl/g, más preferiblemente entre 0,55 y 0,3 dl/g.

El almidón desestructurado puede obtenerse antes o durante el mezclado con los poliésteres de la presente invención en presencia de plastificantes, tales como agua, glicerol, di y poligliceroles, etilenglicol o propilenglicol,

5 etilendiglicol y propilendiglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 1,2-propanodiol, trimetilol-etano, trimetilol-propano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, eritritol, xilitol, manitol, sacarosa, 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-, 1,5-hexanodiol, 1,2,6-, 1,3,5-hexanotriol, neopentilglicol y prepolímeros y polímeros de alcohol polivinílico, acetatos de polioles, etoxilatos y propoxilatos, particularmente etoxilato de sorbitol, acetato de sorbitol y acetato de pentaeritritol. La cantidad de plastificantes de alto punto de ebullición (plastificantes distintos de agua) usada está comprendida, generalmente, entre el 0 y el 50 %, preferiblemente entre el 10 y el 30 % en peso, con relación al almidón.

10 El agua puede usarse como plastificante en combinación con plastificantes de alto punto de ebullición o sola durante la fase de plastificación del almidón antes o durante el mezclado de la composición y puede retirarse al nivel deseado desgasificando en una o más etapas durante la extrusión. Tras la terminación de la plastificación y el mezclado de los componentes, el agua se retira por desgasificación para dar un contenido final de aproximadamente el 0,2 al 3 % en peso.

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

- aditivos, tales como ésteres, que tienen valores del índice de equilibrio hidrófilo/lipófilo (HLB) superiores 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 a la pK del primer grupo carboxilo, en el caso de los ácidos policarboxílicos);
- 20 • ésteres con valores de HLB comprendidos 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 a la pK del primer grupo carboxílico, en el caso de los ácidos policarboxílicos);
- ésteres con valores de HLB inferiores a 5,5, obtenidos a partir de polioles y de ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono.

25 Estas sustancias compatibilizadoras pueden usarse en cantidades comprendidas entre el 0,2 y el 40 % en peso y preferiblemente entre el 1 y el 20 % en peso en relación con el almidón.

Las mezclas de almidón también pueden contener agentes poliméricos compatibilizadores que tienen dos componentes: uno compatible o soluble con el almidón y un segundo soluble o compatible con el poliéster.

30 Son ejemplos los copolímeros de almidón/poliéster a través de los catalizadores de transesterificación. Tales polímeros pueden generarse por mezclado reactivo durante la formación del compuesto o pueden producirse en un proceso independiente y, a continuación, añadirse durante la extrusión. En general, los copolímeros de bloque de una unidad hidrófila y una unidad hidrófoba son particularmente adecuados.

También pueden añadirse aditivos, tales como los di y poliepóxidos, di y poliisocianatos, isocianuratos, policarbodiimidas y peróxidos. Estos pueden actuar como estabilizantes, así como extensores de cadena.

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

También es posible favorecer las reacciones *in situ* para crear enlaces entre el almidón y la matriz polimérica. Además, la cadena de polímeros alifáticos-aromáticos extendida con diisocianatos alifáticos o aromáticos o di y poliepóxidos o isocianuratos o con oxazolininas 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, preferiblemente superior a 12.500 y más preferiblemente superior a 15.000 puede usarse también para conseguir la microestructura necesaria.

Otro método para mejorar la microestructura consiste en conseguir el complejamiento del almidón en la mezcla almidón-poliéster.

45 En relación con esto, el contenido del documento EP 965 615 debe tener como finalidad incorporarse como referencia en la presente descripción. En tal caso, en los espectros de rayos X de las composiciones con el poliéster según la presente invención, la relación Hc/Ha entre el peso del pico (Hc) en el intervalo de 13 ° a 14 ° del complejo y la altura del pico (Ha) del almidón amorfo que aparece a aproximadamente 20,5 ° (habiéndose reconstruido el perfil del pico en fase amorfa) es inferior a 2 y superior a 0,02.

50 La relación almidón/poliéster está comprendida en el intervalo del 5/95 % en peso al 60/40 % en peso, más preferiblemente entre el 10/90 y el 45/55 % en peso.

55 En tales mezclas basadas en almidón en combinación con los poliésteres de la presente invención, resulta posible añadir poliolefinas, alcohol polivinílico en alto y bajo grado de hidrólisis, alcohol etilvinílico y copolímeros de etileno y vinilacetato y sus combinaciones, así como poliésteres alifáticos, tales como polibutilensuccinato, adipato de polibutilensuccinato, adipato-caprolactato de polibutilensuccinato, polibutilensuccinato-lactato, polímeros y copolímeros de policaprolactona, PBT, PET, PTT, poliamidas, tereftalato-adipatos de polibutileno con un contenido

de ácido tereftálico entre el 40 y el 70 % con y sin grupos sulfonados con o sin ramificaciones y, posiblemente, cadena extendida con diisocianatos o isocianuratos, poliuretanos, poliamida-uretanos, ésteres de celulosa y almidón, tales como acetato, propionato y butirato con grados de sustitución entre 1 y 3 y preferiblemente 1,5 y 2,5, polihidroxicanoatos, ácido poli L-láctico, ácido poli D-láctico y lactidas, sus mezclas y copolímeros.

- 5 Las mezclas de almidón de los poliésteres de la presente invención mantienen una mejor capacidad para cristalizar en comparación con la mezclas de almidón compostables donde el copoliéster son adipato-tereftalatos de polibutileno a un contenido tereftálico entre el 45 y el 49 % (intervalo del producto con rendimientos industriales) y pueden ser fácilmente procesables en el soplado de película, incluso a un MFI (170 °C, 5 kg) de 7 g/10 min, debido a la velocidad de cristalización alta de la matriz. Además, tienen una resistencia al impacto superior a 20 kJ/m<sup>2</sup> preferiblemente superior a 30 kJ/m<sup>2</sup> y más preferiblemente superior a 45 kJ/m<sup>2</sup> (medida en película soplada de 30 µm de espesor a 10 °C e inferior al 5 % de humedad relativa).

Particularmente, los compuestos resistentes y fácilmente procesables contienen almidón desestructurado en combinación con los poliésteres de la invención y polímeros y copolímeros de ácido poliláctico con o sin aditivos, tales como poliepoóxidos, carbodiimidas y/o peróxidos.

- 15 Las películas basadas en almidón pueden ser incluso transparentes, en el caso de las nanopartículas de almidón, con dimensiones inferiores a 500 µm y preferiblemente inferiores a 300 µm.

También resulta posible pasar de una dispersión de almidón en forma de gotitas a una dispersión en la que coexisten dos fases co-continuas y la mezcla está caracterizada por permitir un mayor contenido en agua durante el procesamiento.

- 20 En general, para obtener estructuras co-continuas es posible actuar sobre la selección del almidón con alto contenido en amilopectina y/o añadir a las composiciones de almidón-poliéster copolímeros de bloque con unidades hidrófobas e hidrófilas. Los ejemplos posibles son copolímeros de acetato de polivinilo/alcohol polivinílico y de poliéster/poliéter en los que la longitud del bloque, el equilibrio entre la hidrofilia y la hidrofobia de los bloques y la calidad de la sustancia compatibilizadora usada pueden cambiarse de manera adecuada con el fin de ajustar finamente la microestructura de las composiciones de almidón-poliéster.

Los poliésteres según la invención también pueden usarse en mezclas con los polímeros de origen sintético y los polímeros de origen natural mencionados anteriormente. Se prefieren particularmente las mezclas de los poliésteres con almidón y ácido poliláctico.

- 30 Las mezclas de los poliésteres según la presente invención con PLA son de particular interés porque la alta velocidad de cristalización de los poliésteres alifático-aromáticos de la invención y su alta compatibilidad con los polímeros y copolímeros de PLA permite recubrir los materiales con un amplio intervalo de rigideces y alta velocidad de cristalización que hace a estas mezclas particularmente adecuadas para el moldeo por inyección y la extrusión.

- 35 Además, las mezclas de tales poliésteres con ácido poli L-láctico y ácido poli D-láctico o poli L-lactida y D-lactida donde la relación entre el ácido poli-L y poli D-láctico o la lactida está comprendida en el intervalo de 10/90-90/10, preferiblemente 20/80-80/20, y la relación entre el poliéster alifático-aromático y el ácido poliláctico o la mezcla de PLA está comprendida en el intervalo de 5/95-95/5, preferiblemente 10/90-90/10, son de particular interés para la alta velocidad de cristalización y la alta resistencia térmica. Los polímeros o copolímeros de ácido poliláctico o lactida son generalmente de peso molecular Mn en el intervalo entre 30.000 y 300.000, más preferiblemente entre 50.000 y 250.000.

- 40 Para mejorar la transparencia y la tenacidad de tales mezclas y disminuir o evitar una estructura laminar de polímeros de polilactida, resulta posible introducir otros polímeros como agentes compatibilizadores o de tenacidad, tales como: succinato de polibutileno y copolímeros con ácido adipico o ácido láctico y/o ácido hidroxicaproico, policaprolactona, polímeros alifáticos de dioles de C<sub>2</sub> a C<sub>13</sub> y diácidos de C<sub>4</sub> a C<sub>13</sub>, polihidroxicanoatos, alcohol polivinílico en el intervalo de grado de hidrólisis entre el 75 y el 99 % y sus copolímeros, acetato de polivinilo en un intervalo de grado de hidrólisis entre el 0 y el 70 %, preferiblemente entre el 0 y el 60 %. Son particularmente preferidos como dioles el etilenglicol, propanodiol, butanodiol y como ácidos el ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido Brasilico y sus combinaciones.

- 50 Para maximizar la compatibilidad entre los poliésteres de la invención y el ácido poliláctico, resulta muy útil la introducción de copolímeros con bloques que tienen alta afinidad para los copoliésteres alifático-aromáticos de la invención, y bloques con afinidad para los polímeros o copolímeros del ácido láctico. Los ejemplos particularmente preferidos son los copolímeros de bloque de los copolímeros alifático-aromáticos de la invención con ácido poliláctico. Tales copolímeros de bloque pueden obtenerse tomando los dos polímeros originales terminados en grupos hidroxilo y, a continuación, haciendo reaccionar tales polímeros con extensores de cadena capaces de reaccionar con grupos hidroxilo, tales como diisocianatos. Son ejemplos el 1,6-esametildisocianato, isoforondisocianato, metilendifenildisocianato, toluendisocianato o similares. También resulta posible usar extensores de cadena que pueden reaccionar con grupos ácido como los derivados divinílicos de di- y poliepoóxidos (por ejemplo, éteres diglicídicos de bisfenoles, éteres diglicídicos de glicerol) si los polímeros de la mezcla terminan en grupos ácido. También resulta posible usar como extensores de cadena carbodiimidas, bis-oxazolinas,

isocianuratos, etc.

5 La viscosidad intrínseca de tales copolímeros de bloque puede estar comprendida entre 0,3 y 1,5 dl/g, más preferiblemente entre 0,45 y 1,2 dl/g. La cantidad de sustancia compatibilizadora en la mezcla de copoliésteres alifático-aromáticos y ácido poliláctico puede estar comprendida en el intervalo entre el 0,5 y el 50 %, más preferiblemente entre el 1 y el 30 %, más preferiblemente entre el 2 y el 20 % en peso.

Los poliésteres según la presente invención pueden mezclarse ventajosamente también con cargas tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. La cantidad preferida de cargas está comprendida en el intervalo entre el 0,5 y el 70 % en peso, preferiblemente entre el 5 y el 50 % en peso.

10 En cuanto a las cargas orgánicas, pueden mencionarse polvo de madera, proteínas, polvo de celulosa, residuos de uvas, salvado, cáscaras de maíz, compost, otras fibras naturales, polvos de cereales con y sin plastificantes, tales como polioles.

En cuanto a las cargas inorgánicas, pueden mencionarse las sustancias que son capaces de ser dispersadas y/o de ser reducidas a laminillas con dimensiones submicrónicas, preferiblemente inferiores a 500 nm, más preferiblemente inferiores a 300 nm y aún más preferiblemente inferiores a 50 nm.

15 Son particularmente preferidos las zeolitas y los silicatos de varios tipos, tales como wollastonitas, montmorillonitas, hidrotalcitas funcionalizadas también con moléculas capaces de interactuar con el almidón y/o el poliéster específico. El uso de tales cargas puede mejorar la rigidez, la permeabilidad al agua y al gas, la estabilidad dimensional y mantener la transparencia.

20 El proceso de producción de los poliésteres según la presente invención puede realizarse según cualquiera de los procesos conocidos en el estado de la técnica. En particular, los poliésteres pueden obtenerse ventajosamente con una reacción de policondensación.

25 El proceso de polimerización del copoliéster puede ponerse en práctica ventajosamente en presencia de un catalizador adecuado. Como catalizadores adecuados, pueden mencionarse, a modo de ejemplo, compuestos metalo-orgánicos de estaño, por ejemplo, los derivados del ácido estannico, compuestos de titanio, por ejemplo, titanato de ortobutilo y compuestos de aluminio, por ejemplo, aluminio de triisopropilo, compuestos de antimonio y compuestos de zinc.

### Ejemplos

En los ejemplos proporcionados a continuación en el presente documento, se adoptaron los siguientes métodos de ensayo:

30 - MFR se midió en las condiciones previstas en la norma ASTM D 1238-89 a 150 °C y 5 kg o a 190 °C y 2,16 kg;  
- las temperaturas de fusión y cristalización y las entalpías se midieron con un calorímetro de barrido diferencial DSC7 de Perkin Elmer, funcionando con el siguiente perfil de temperatura:

1ª exploración desde -30 °C hasta 200 °C a 20 °C/min

2ª exploración desde 200 °C hasta -30 °C a 10 °C/min

35 3ª exploración desde -30 °C hasta 200 °C a 20 °C/min

-  $T_{m1}$  se midió como valor endotérmico del pico de la 1ª exploración, y  $T_{m2}$  como el de la 3ª exploración;  $T_c$  se midió como valor exotérmico del pico de la 2ª exploración.

- Densidad.

40 La determinación de la densidad según el método Mohr Westphal se realizó con una balanza analítica AC 120S de Sartorius equipada con un kit YDK 01 de Sartorius. El kit estaba provisto de dos cestillas. Una vez montado el kit, se introdujo etanol en el cristalizador. La balanza se mantuvo a temperatura ambiente.

Cada ensayo se realizó con aproximadamente 2 g de polímero (una o más pellas).

La densidad  $d$  se determinó según la fórmula siguiente:

$$D = (W_a/G) \setminus d_{fi}$$

45 en donde:

$W_a$ : peso de la muestra en aire

$W_{fi}$ : peso de la muestra en alcohol



$$G = W_a - W_{\eta}$$

$d_{\eta}$  = densidad del etanol a temperatura ambiente (valores leídos en las tablas proporcionadas por la empresa Sartorius con el kit).

El error experimental de los valores de la densidad está comprendido en el intervalo de  $\pm 2,5 \times 10^{-3}$ .

- 5 -  $\eta_{in}$  se ha determinado según el método de la ASTM 2857-87
- $M_n$  se ha determinado en un sistema GPC de la serie Agilent 1100, con cloroformo como eluyente y niveles de poliestireno para la curva de calibración.

### Ejemplo 1

- 10 Un reactor de acero de 25 l, provisto de un agitador mecánico, una entrada para el flujo de nitrógeno, un condensador y una conexión a una bomba de vacío se cargó con:

- 2.890 g de ácido tereftálico (17,4 mol),
- 3.000 g de ácido sebácico (14,8 mol),
- 3.500 g butanodiol (38,9 mol),
- 6,1 g de ácido butilestanoico.

- 15 El porcentaje molar de ácido tereftálico con respecto a la suma de los moles de los componentes ácidos fue del 54,0 % molar.

La temperatura del reactor se aumentó, a continuación, hasta 200 °C, y se aplicó un flujo de nitrógeno. Después de destilarse aproximadamente el 90 % de la cantidad teórica de agua, la presión se redujo gradualmente hasta que se alcanzó un valor inferior a 3 mm Hg, y la temperatura se aumentó hasta 240 °C.

- 20 Después de aproximadamente 3 horas, el producto fusionado se vertió en el reactor, se enfrió en un baño de agua y se granuló. Durante las últimas operaciones fue posible observar cómo el producto comienza a solidificarse rápidamente y puede ser granulado fácilmente. El producto obtenido tenía una viscosidad intrínseca (medida en cloroformo a 25 °C,  $c = 0,2$  g/dl),  $\eta_{in} = 0,93$  (dl/g), MFR (190 °C; 2,16 kg) = 20 g/10 min,  $M_n = 52.103$  y una densidad de  $1,18$  g/cm<sup>3</sup>.

- 25 A partir del análisis por H-RMN, se halló un porcentaje de unidades aromáticas del  $53,5 \pm 0,5$  %.

### Ejemplo 1A

El reactor, según el Ejemplo 1, se cargó con los mismos ingredientes del Ejemplo 1:

- 2.890 g de ácido tereftálico (17,4 mol),
- 3.000 g de ácido sebácico (14,8 mol),
- 30 - 3.500 g butanodiol (38,9 mol),
- 6,1 g de ácido butilestanoico.

El porcentaje molar de ácido tereftálico con respecto a la suma de los moles de los componentes ácidos fue del 54,0 % molar.

- 35 La reacción se ha realizado en el tiempo necesario para obtener un producto que tiene una viscosidad intrínseca (medida en cloroformo a 25 °C,  $c = 0,2$  g/dl),  $\eta_{in} = 1,03$  (dl/g), MFR (190 °C; 2,16 kg) = 14,8 g/10 min,  $M_n = 58.097$  y una densidad de  $1,18$  g/cm<sup>3</sup>.

### Ejemplo 2 (comparativo)

El reactor, según el Ejemplo 1, se cargó con:

- 2.480 g de ácido tereftálico (14,9 mol),
- 40 - 3.400 g de ácido sebácico (16,8 mol),
- 3.430 g butanodiol (38,1 mol),
- 6,1 g de ácido butilestanoico.

El porcentaje molar de ácido tereftálico con respecto a la suma de los moles de los componentes ácidos fue del 47 % molar.

- 5 La temperatura del reactor se aumentó, a continuación, hasta 200 °C, y se aplicó un flujo de nitrógeno. Después de destilarse aproximadamente el 90 % de la cantidad teórica de agua, la presión se redujo gradualmente hasta que se alcanzó un valor inferior a 3 mm Hg, y la temperatura se aumentó hasta 240 °C.

Después de aproximadamente 3 horas, se obtuvo un producto con viscosidad intrínseca (medida en cloroformo a 25 °C,  $c = 0,2$  g/dl),  $\eta_{in} = 1,00$  (dl/g), MFR (190 °C; 2,16 kg) = 13 g/10 min.

A partir del análisis por H-RMN, se halló un porcentaje de unidades aromáticas del  $47,0 \pm 0,5$  %.

### Ejemplo 3 (comparativo)

- 10 El reactor, según el Ejemplo 1, se cargó con:

- 2.770 g de tereftalato de dimetilo (14,3 mol),
- 3.030 g de adipato de dimetilo (17,4 mol),
- 3.710 g butanodiol (41,2 mol),
- 0,7 g de ortotitanato de tetraisopropilo (disuelto en n-butanol)

- 15 El porcentaje molar de contenido aromático con respecto a la suma de los moles de los componentes ácidos fue del 45 % molar.

La temperatura del reactor se aumentó, a continuación, hasta 200-210 °C.

Después de destilarse al menos el 95 % de la cantidad teórica de metanol, la presión se redujo gradualmente hasta que se alcanzó un valor inferior a 2 mm Hg, y la temperatura se aumentó a 250-260 °C.

- 20 Después de aproximadamente 4 horas, se obtuvo un producto con viscosidad intrínseca (medida en cloroformo a 25 °C,  $c = 0,2$  g/dl),  $\eta_{in} = 0,92$  (dl/g), MFR (190 °C; 2,16 kg) = 20 g/10 min.

A partir del análisis por H-RMN, se halló un porcentaje de unidades aromáticas del  $47,0 \pm 0,5$  %.

### Ejemplo 4 (comparativo)

El proceso del Ejemplo 1 se repitió con:

- 25
- 3.623,9 g de tereftalato de dimetilo (18,68 mol),
  - 3.582,5 g butanodiol (39,81 mol),
  - 2.244,7 g de ácido azelaico (11,94 mol).

El porcentaje molar de contenido aromático con respecto a la suma de los moles de los componentes ácidos fue del 61 % molar.

- 30 Se obtuvo un producto con viscosidad intrínseca (medida en cloroformo a 25 °C,  $c = 0,2$  g/dl),  $\eta_{in} = 0,95$  (dl/g), densidad 1,21 g/cc y MFR (190 °C; 2,16 kg) = 5,5 g/10 min.

### Ejemplo 5

El proceso del Ejemplo 1 se repitió con:

- 35
- 3.476,48 g de tereftalato de dimetilo (17,92 mol),
  - 3.493,80 g butanodiol (38,82 mol),
  - 2.411 g de ácido sebáico (11,94 mol).

El porcentaje molar de contenido aromático con respecto a la suma de los moles de los componentes ácidos fue del 60 % molar.

- 40 Se obtuvo un producto con  $M_n = 56.613$ ,  $M_w/M_n = 2,0364$  viscosidad intrínseca (medida en cloroformo a 25 °C,  $c = 0,2$  g/dl),  $\eta_{in} = 0,97$  (dl/g), densidad 120 g/cc y MFR (190 °C; 2,16 kg) = 7,8 g/10 min.

**Ejemplo 6**

El proceso del Ejemplo 1 se repitió con:

- 3.187,4 g de tereftalato de dimetilo (16,43 mol),
- 3.559,1 g butanodiol (39,55 mol),
- 5 - 2.630,1 g de ácido azelaico (14,00 mol).

El porcentaje molar de contenido aromático con respecto a la suma de los moles de los componentes ácidos fue del 54 % molar.

Se obtuvo un producto con viscosidad intrínseca (medida en cloroformo a 25 °C, c = 0,2 g/dl),  $\eta_{in} = 1,04$  (dl/g), densidad = 1,2 g/cc y MFR (190 °C; 2,16 kg) = 7,12 g/10 min.

10 **Ejemplo 7**

El proceso del Ejemplo 1 se repitió con:

- 2.865,4 g de tereftalato de dimetilo (14,77 mol),
- 3.201,1 g butanodiol (35,57 mol),
- 3.072 g de ácido brasílico (12,6 mol).

15 El porcentaje molar de contenido aromático con respecto a la suma de los moles de los componentes ácidos fue del 54 % molar.

Se obtuvo un producto con viscosidad intrínseca (medida en cloroformo a 25 °C, c = 0,2 g/dl),  $\eta_{in} = 0,90$  (dl/g), densidad = 1,16 g/cc y MFR (190 °C; 2,16 kg) = g/10 min.

20 Las muestras de ensayo de los ejemplos anteriores se revistieron con película, a continuación, con la técnica de película por soplado, en un aparato Formac Polyfilm 20, equipado con un tornillo de regulación 20C13, L/D = 25, RC = 1,3; hueco de aire 1 mm; 30-50 rpm; T = 140-180 °C. Las películas obtenidas de este modo tenían un espesor de aproximadamente 30  $\mu$ m.

Una semana después del revestimiento con película, y después del acondicionamiento a 23 (?) °C, con una humedad relativa del 55 %, se midieron las propiedades de la tensión según las normas ASTM D882-88.

25 En la Tabla 1, se presentan las propiedades térmicas de los productos de los ejemplos, mientras que la Tabla 2 presenta las propiedades mecánicas de las películas obtenidas a partir de tales productos.

**TABLA 1. Propiedades térmicas**

Ejemplo	Aromático	T <sub>m1</sub>	$\Delta H_{m1}$	T <sub>c</sub>	$\Delta H_c$	T <sub>m2</sub>
1	53,5%	133	28	58	20	130
1A	53,5	-	-	46	19	129
2 (comp.)	47%	112	19	22	19	113
3 (comp.)	47%	120	19	16	18	114
4 (comp.)	61%	-	-	104	21	154
5	60%	-	-	82	23	145
6	54%	-	-	42	24	130
7	54%	-	-	76	16	133

**TABLA 2. Propiedades mecánicas**

EJEMPLO	1	2 (comp)	3 (comp)	4 (comp)	5	6	7*
<i>Propiedades longitudinales de la tensión</i>							
Límite elástico (MPa)	11	6,5	9	11,5	12	9	6
Resistencia final (MPa)	40	28	40	40,0	45	33,5	23,5
Módulo elástico (MPa)	90	65	105	170	130	120	70
Energía de fallo (MJ/m <sup>3</sup> )	143	135	170	150	154	169	155
* Las propiedades mecánicas del producto del <i>Ejemplo 7</i> se sometieron a prueba en una muestra moderada a compresión con un espesor de aproximadamente 100 µm.							

**ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN**

5 Para los productos de la Tabla 3, se realizó el ensayo de biodegradación en compostaje controlado según la Norma ISO 14855 Modificación 1.

Los ensayos se realizaron en películas de 30 micrómetros molidas en nitrógeno líquido hasta que se fragmentaron hasta un tamaño inferior a 2 mm o en pellas molidas hasta dar partículas con un diámetro < 250 µm. Como referencia positiva, se usó celulosa microcristalina Avicel® para la cromatografía en columna del lote n.º K29865731 202. Tamaño del grano de polvo: 80 % entre 20 µm y 160 µm; 20 % inferior a 20 µm.

10 **TABLA 3. Biodegradación**

Ejemplo	Contenido en aromáticos	LCDA/Diol	Partículas molidas de	Biodegradación relativa tras 90 días
1	53,5%	Sebácico/Butanodiol	Película	107,44
2 (comp.)	47%	Sebácico/Butanodiol	Película	99,6
3 (comp.)	47%	Adípico/Butanodiol	Película	80,71
Celulosa	-	-	Película/pellas	100
4 (comp.)	61%	Azelaico/Butanodiol	pellas	10,39 (fin del ensayo : 49 días)
5	60%	Sebácico/Butanodiol	pellas	104
6	54%	Azelaico/Butanodiol	pellas	82
7	54%	Brasilico/Butanodiol	pellas	73

**TABLA 4. Densidad**

Ejemplo	Contenido en aromáticos	LCDA/Diol	Densidad g/cc
1	53,5%	Sebácico/Butanodiol	1,18
2 (comp.)	47	Sebácico/Butanodiol	1,17
3 (comp.)	47%	Adípico/Butanodiol	1,23
4 (comp.)	61%	Azelaico/Butanodiol	1,21
5	60%	Sebácico/Butanodiol	1,20
6	54%	Azelaico/Butanodiol	1,20
7	54%	Brasilico/Butanodiol	1,15

15 A partir de los ejemplos anteriores, parece que la selección de los AAPE según la presente invención proporciona productos que tienen un excelente equilibrio de biodegradabilidad y propiedades mecánicas.

**Ejemplo 8**

5 Se mezclaron 28 partes en peso del polímero del Ejemplo 6 con 58 partes de polímero poli L-lactida con un Mn de 180.000, MFR a 190 °C, 2,16 kg de 3,5 g/10 min, un residuo de lactida inferior al 0,2 % y un contenido en D de aproximadamente el 6 % y 14 partes de talco. La extrusora usada fue una extrusora Haake Rheocord 90 Rheomex TW-100. El perfil térmico estaba oscilando entre 120 y 190 °C.

10 Las pellas obtenidas se han secado durante 1 hora a 60 °C. La viscosidad de la fusión fue de 600 Pa.s, medida a 190 °C, y la tasa de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$  en un reómetro capilar Goettfert Rheotester 1000 equipado con un reómetro capilar de 1 mm. Las pellas se han moldeado por inyección en una Sandretto Press 60 serie 7 usando un molde de pesa para la producción de muestras para el ensayo mecánico y un molde de cortadora con cavidad 12 para someter a ensayo la moldeabilidad industrial.

Las propiedades mecánicas obtenidas en las muestras de pesa según la norma ASTM D638, después del acondicionamiento a 23 °C, H.R. del 55 %, se indican a continuación:

Tensión a la rotura (MPa) 42

Alargamiento a la rotura (%) 271

15 Módulo de Young (MPa) 2.103

Energía a la rotura ( $\text{Kj/m}^2$ ) 1.642.

Las muestras de pesa se han sometido a ensayo en biodegradación con compostaje controlado obteniendo el 100 % en biodegradación en 50 días.

20 Los ciclos de procesamiento son comparables a los del polipropileno y son de 14 segundos y el sistema de moldeo es perfectamente automático.

Una mezcla diferente de la descrita en este ejemplo solo para el poliéster aromático-alifático, particularmente, el polímero del Ejemplo 6, se sustituye por adipato-tereftalato de polibutileno de MFR 3,4 a 190 °C, 2,16 kg, ácido tereftálico del 47 % molar y densidad de  $1,23 \text{ g/cm}^3$ ; las piezas moldeadas no pudieron desmoldearse automáticamente.

**Ejemplo 9**

Se ha preparado una mezcla mezclando el 70 % en peso del polímero del Ejemplo 5 y el 30 % en peso del mismo PLA descrito en el Ejemplo 8. La mezcla se ha producido en una extrusora de doble tornillo del Ejemplo 8 con el mismo perfil térmico. Las pellas se han secado y se ha soplado con película, como se indicó en los ejemplos anteriores.

30 La película ha mostrado los siguientes rendimientos de tensión en la dirección de la película:

- Tensión a la rotura (MPa) 25

- Alargamiento a la rotura (%) 400

- Módulo de Young (MPa) 590

- Energía a la rotura ( $\text{Kj/m}^2$ ) 3.600.

35 La película tuvo una buena transparencia. La resistencia al desgarro fue diferente en las dos direcciones de soplado con película que tienen una orientación significativa.

40 La adición del 10 % de un copolímero de bloque de PLA y de un bloque alifático-aromático constituido por butanodiol con ácido sebácico y tereftálico en una relación del 46-54 % por mol, que tiene 0,85 dl/g de viscosidad, dio propiedades de tensión similares y mejores que la muestra sin sustancia compatibilizadora (tensión a la rotura (MPa) 28, alargamiento a la rotura (%) 380, módulo de Young (MPa) 840, energía a la rotura ( $\text{Kj/m}^2$ ) 3.600), pero la resistencia al desgarro estaba más equilibrada en las dos direcciones.

## REIVINDICACIONES

1. Película que comprende un copoliéster alifático/aromático (AAPE) biodegradable que comprende:

a) un componente ácido que comprende unidades repetitivas de:

1. del 50 al 60 % molar de un ácido aromático polifuncional;

5 2. del 40 al 50 % molar de un ácido alifático, al menos el 90 % de este es un ácido dicarboxílico de cadena larga (LCDA) de origen natural seleccionado de ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o mezclas de los mismos;

b) al menos un componente de diol;

10 teniendo dicho ácido dicarboxílico alifático de cadena larga (LCDA) y dicho componente de diol (b) un número de átomos de carbono según la fórmula siguiente:

$$(C_{LCDA} \cdot Y_{LCDA}) / 2 + C_b \cdot Y_b > 7,5$$

en donde:

-  $C_{LCDA}$  es el número de átomos de carbono del LCDA y puede ser 9, 10 o 13;

-  $Y_{LCDA}$  es la fracción molar de cada LCDA sobre el número total de moles del LCDA;

15 -  $C_b$  es el número de átomos de carbono de cada componente de diol;

-  $Y_b$  es la fracción molar de cada diol sobre el número total de moles del componente de diol (b)

teniendo dicho AAPE:

- una biodegradabilidad después de 90 días superior al 70 %, con respecto a la celulosa pura según la Norma ISO 14855 Modificación 1;

20 - una densidad, medida con una máquina para el pesado Mohr-Westphal, igual o inferior a 1,20 g/cc;

- un peso molecular promedio en número  $M_n$ , determinado mediante cromatografía de permeación en gel, de 40.000 a 140.000;

- una viscosidad intrínseca, medida con viscosímetro Ubbelohde para disoluciones en  $CHCl_3$ , de una concentración de 0,2 g/dl a 25°C) de 0,8 a 1,5.

25 2. Película según la reivindicación 1, caracterizada por que el ácido aromático polifuncional de dicho copoliéster alifático/aromático biodegradable se selecciona del grupo que consiste en los ácidos ftálicos.

3. Película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que dicho copoliéster alifático/aromático biodegradable tiene un índice de polidispersión  $M_w/M_n$  entre 1,7 y 2,6.

30 4. Película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dicho copoliéster alifático/aromático biodegradable tiene una temperatura de cristalización  $T_c$  superior a 25 °C.

5. Película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el componente diol de dicho copoliéster alifático/aromático biodegradable se selecciona del grupo que consiste en: 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, neo-pentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, ciclohexanodiol y ciclohexano-metanodiol.

6. Película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicho copoliéster alifático/aromático biodegradable comprende una o más moléculas polifuncionales en cantidades de entre el 0,02 y el 3,0 % molar con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos.

40 7. Película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el ácido alifático de dicho copoliéster alifático/aromático comprende al menos un ácido hidroxílico en una cantidad de hasta el 10 % molar con respecto al contenido molar total del ácido alifático.

8. Película según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende ácido poliláctico.

45 9. Película según la reivindicación 8, caracterizada por que la relación entre el copoliéster alifático/aromático biodegradable y el ácido poliláctico se encuentra en el intervalo de 5/95-95/5.

10. Película según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende polímeros de origen natural.

11. Película según la reivindicación 10, caracterizada por que dichos polímeros de origen natural se seleccionan del grupo que consiste en almidón, celulosa, quitosano, alginatos o cauchos naturales.

5 12. Película según la reivindicación 11, caracterizada por que dicho almidón está presente en una forma desestructurada o gelatinizada o en forma de cargas.

13. Películas adhesivas para productos alimenticios, para pacas en el sector agrícola, para bolsas de desechos, que tienen las características indicadas en cualquiera de las reivindicaciones 1-12.

14. Uso de copoliéster alifático/aromático (AAPE) biodegradable que comprende:

a) un componente ácido que comprende unidades repetitivas de:

- 10
1. del 50 al 60 % molar de un ácido aromático polifuncional;
  2. del 40 al 50 % molar de un ácido alifático, al menos el 90 % de este es un ácido dicarboxílico de cadena larga (LCDA) de origen natural seleccionado de ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o mezclas de los mismos;

b) al menos un componente de diol;

15 teniendo dicho ácido dicarboxílico alifático de cadena larga (LCDA) y dicho componente de diol (b) un número de átomos de carbono según la fórmula siguiente:

$$(C_{LCDA} \cdot Y_{LCDA}) / 2 + C_b \cdot Y_b > 7,5$$

en donde:

- 20
- $C_{LCDA}$  es el número de átomos de carbono del LCDA y puede ser 9, 10 o 13;
  - $Y_{LCDA}$  es la fracción molar de cada LCDA sobre el número total de moles del LCDA;
  - $C_b$  es el número de átomos de carbono de cada componente de diol;
  - $Y_b$  es la fracción molar de cada diol sobre el número total de moles del componente de diol (b)

teniendo dicho AAPE:

- 25
- una biodegradabilidad después de 90 días superior al 70 %, con respecto a la celulosa pura según la Norma ISO 14855 Modificación 1;
  - una densidad igual o inferior a 1,20 g/cc;
  - un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 40.000 a 140.000;
  - una viscosidad intrínseca de 0,8 a 1,5.

30 para la producción de películas adhesivas para productos alimenticios, para pacas en el sector agrícola, para bolsas de desechos.