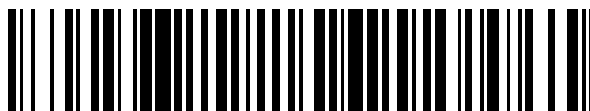


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 476**

51 Int. Cl.:

C08G 63/16 (2006.01)
C08G 63/20 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2009** **PCT/EP2009/062258**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.04.2010** **WO10034710**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2009** **E 09783282 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018** **EP 2331603**

54 Título: **Poliésteres alifáticos-aromáticos**

30 Prioridad:

29.09.2008 EP 08165372

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

01.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DIETRICH, BJÖRN;
SIEGENTHALER, KAI OLIVER;
SKUPIN, GABRIEL;
KÜNKEL, ANDREAS 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 2 702 476 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-aromáticos

La presente invención se refiere a mezclas de poliésteres que contienen:

- 5 a 95 % en peso de un poliéster que contiene:

- 5 i) 52 a 65 % molar, con respecto a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados del grupo que se compone de: ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico;
- ii) 48 a 35 % molar, con respecto a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico;
- iii) 98 a 102 mol %, con respecto a los componentes i a ii, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol y
- 10 iv) 0,01 a 5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iii, de un extensor de cadena y/o agente de reticulación que se selecciona del grupo compuesto por: isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolona, epóxido (principalmente de un poli(met)acrilato que contiene epóxido), anhídrido de ácido carboxílico y/o un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional y
- 15 - 95 a 5 % en peso de uno o de varios polímeros seleccionados del grupo compuesto por: quitosán, gluten, polisuccinato de butileno, polisuccinato-adipato de butileno, polisuccinato-sebacato de butileno, politereftalato-co-adipato de butileno;
- y
- 0 a 2 % en peso de un facilitador de compatibilidad.

Además, la invención se refiere al uso de estas mezclas de poliéster.

- 20 La publicación WO-A 92/09654 describe poliésteres alifáticos-aromáticos que son biodegradables. En general se menciona que también pueden usarse ácido sebácico o ácido azelaico como ácido dicarboxílico alifático.

En las publicaciones WO-A 2006/097353 a 56 se describen politereftalato-sebacatos, -azelatos y -brasílatos de butileno. En todas estas publicaciones se subraya que el contenido de ácido dicarboxílico aromático es de al menos 49 y preferentemente de más de 53% molar, para que puedan realizarse las propiedades mecánicas requeridas. El alto contenido de ácido dicarboxílico aromático conduce, no obstante, a una biodegradabilidad ostensiblemente peor.

- 25 Fue un objetivo de la presente invención sintetizar mezclas de poliéster que contuvieran politereftalato-azelaico, -brasílato y, principalmente, -sebacato de butileno, donde estos últimos dispusieran de buenas propiedades mecánicas a la vez que de una buena biodegradabilidad.

- 30 Las mezclas de poliéster descritas al principio cumplen sorprendentemente el perfil requerido de exigencias. Esto se logra adicionando 0,01 a 5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iii, de un extensor de cadena y/o agente de reticulación seleccionados del grupo compuesto por: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolona, anhídrido de ácido carboxílico, epóxido y/o un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional. Estos poliésteres presentan simultáneamente una sobresaliente biodegradabilidad.

Poliésteres alifáticos-aromáticos adecuados pueden obtenerse mediante condensación de

- 35 i) 52 a 65, preferentemente a 58 % molar, con respecto a los componentes i a ii, de uno o de varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados del grupo compuesto por ácido azelaico, ácido brasílico y principalmente ácido sebácico;
- ii) 48 a 35 preferentemente a 42 % molar, con respecto a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico;
- iii) 98 a 102 % molar, con respecto a los componentes i a ii, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol y
- 40 iv) 0,01 a 5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iii, de un extensor de cadena y/o agente de reticulación seleccionados del grupo compuesto por: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolona, anhídrido de ácido carboxílico, tal como anhídrido de ácido maleico, epóxido (principalmente de un poli(met)acrilato que contiene epóxido) y/o un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional.

- 45 La síntesis de los poliésteres descritos se efectúa por lo regular en una cascada de reacción de dos etapas. Primero se hacen reaccionar los derivados de ácido dicarboxílico, como en los ejemplos de síntesis, conjuntamente con 1,4-butanodiol en presencia de un catalizador de transesterificación para obtener un prepoliéster. Este prepoliéster

- 5 presenta en general un índice de viscosidad (IV) de 50 a 100 mL/g, preferentemente 60 a 90 mL/g. Como catalizadores se emplean habitualmente catalizadores de zinc, de aluminio y principalmente de titanio. Los catalizadores de titanio, tales como ortotitanato de tetra(isopropilo) y principalmente ortotitanato de tetrabutilo (TBOT), en comparación con los catalizadores de estaño, antimonio, cobalto y plomo, como, por ejemplo, dioctanoato de estaño, que se usan habitualmente en la bibliografía, tienen la ventaja de que las cantidades residuales de catalizador, o derivados del catalizador que quedan en el producto, son menos tóxicos. Esta circunstancia es particularmente importante en el caso de poliésteres biodegradables, ya que estos llegan al ambiente directamente, por ejemplo, en forma de bolsas de compostaje o películas de mantillo.
- 10 Se extiende la cadena de poliésteres adecuados a continuación, opcionalmente, según los procedimientos descritos en las publicaciones WO 96/15173 y EP-A 488 617. El prepoliéster se hace reaccionar, por ejemplo, con extensores de cadena vib), como con diisocianatos o polimetacrilatos que contienen epóxido, en una reacción de extensión de cadena, para obtener un poliéster con un IV de 60 a 450 mL/g, preferentemente 80 a 250 mL/g.
- 15 Por lo regular, primero se condensa una mezcla de los ácidos dicarboxílicos en presencia de un exceso de diol conjuntamente con el catalizador. A continuación, la materia fundida del prepoliéster obtenido de esta manera se condensa habitualmente a una temperatura interna de 200 a 250°C en el transcurso de 3 a 6 horas a presión reducida destilando el diol que se va liberando hasta una viscosidad deseada con un índice de viscosidad (IV) de 60 a 450 mL/g y preferentemente 80 a 250 mL/g.
- 20 De modo particularmente preferido, los poliésteres según la invención se preparan según el procedimiento continuo que se describe en la solicitud de patente EP No. 08154541.0. En este caso, a manera de ejemplo, se mezcla una mezcla de 1,4-butanodiol, ácido sebácico, ácido tereftálico y opcionalmente otros comonomeros, sin adición de un catalizador, para obtener una pasta; o de modo alternativo, los ésteres líquidos de los ácidos dicarboxílicos y el compuesto de dihidroxilo y opcionalmente otros comonomeros, sin adición de un catalizador, se alimentan al reactor y
- 25 1. En una primera etapa se esterifica o transesterifica continuamente esta mezcla conjuntamente con la cantidad total o una cantidad parcial del catalizador;
2. En una segunda etapa, opcionalmente con la cantidad residual de catalizador, continuamente se pre-condensa el producto de transesterificación o esterificación obtenido según 1.), preferentemente en un reactor de torre, donde la corriente del producto se conduce en una cascada de película descendente y los vapores de reacción se retiran in situ de la mezcla de reacción, hasta un índice de viscosidad según DIN 53728 de 20 a 60 mL/g;
- 30 3. En una tercera etapa, continuamente, el producto obtenible de 2.) es policondensado preferentemente en un reactor de jaula, hasta un índice de viscosidad según DIN 53728 de 70 a 130 mL/g y
4. En una cuarta etapa, el producto obtenible de 3.) se hace reaccionar hasta un índice de viscosidad según DIN 53728 de 80 a 250 mL/g en una reacción de poliadición con un extensor de cadena en un extrusor, reactor de List o en un mezclador estático.
- 35 Los intervalos antes mencionados del índice de viscosidad sirven solamente como indicadores para variaciones preferidas del procedimiento, aunque no son válidos como limitantes para el objeto de la presente solicitud.
- 40 Además del procedimiento continuo antes descrito, los poliésteres según la invención también pueden prepararse un procedimiento por lotes. Para este propósito, el derivado de ácido dicarboxílico alifático y el aromático y el diol y, opcionalmente un agente de reticulación, se mezclan en cualquier orden de dosificación y se condensan para obtener un prepoliéster. Opcionalmente, recurriendo a un extensor de cadena, puede lograrse un poliéster con el índice de viscosidad deseado.
- 45 Con los procedimientos antes mencionados pueden obtenerse, por ejemplo, politereftalato-azelato, -brasilato y, principalmente, -sebacato de butileno con un índice de ácido que se mide según DIN EN 12634 de menos de 1,0 mg KOH/g y un índice de viscosidad de más de 130 mL/g, así como una MVR según ISO 1133 de menos de 6 cm³/10 min (190°C, 2,16 kg de peso). Estos productos son interesantes principalmente para aplicaciones en películas.
- Para otras aplicaciones pueden ser interesantes poliésteres según la invención con MVR superiores según ISO 1133 hasta de 30 cm³/10 min (190°C, 2,16 kg de peso). Los poliésteres presentan por lo regular una MVR según ISO 1133 de 1 a 30 cm³/10 min y preferentemente 2 a 20 cm³/10 min (190°C, 2,16 kg de peso).
- 50 El ácido dicarboxílico alifático i se emplea en 52 a 65 % molar y de modo principalmente preferido 52 a 58 % molar, con respecto a los componentes de ácido i y ii. El ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico son accesibles a partir de materias primas renovables, principalmente de aceites vegetales como, por ejemplo, aceite de ricino.
- El ácido tereftálico ii se emplea en 48 a 35 % molar y de modo principalmente preferido 48 a 42 % molar, con respecto a los componentes de ácido i y ii.

El ácido tereftálico y el ácido dicarboxílico alifático pueden emplearse como ácido libre o en forma de derivados que forman ésteres. Como derivados que forman ésteres pueden mencionarse principalmente los ésteres de dialquilo de C₁ a C₆, tales como ésteres de dimetilo, dietilo, di-n-propilo, diisopropilo, di-n-butilo, di-iso-butilo, di-t-butilo, di-n-pentilo, di-iso-pentilo o di-n-hexilo. Igualmente pueden emplearse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos.

- 5 En este caso, los ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres pueden emplearse individualmente o en forma de mezcla.

El 1,4-butanodiol es igualmente obtenible a partir de materias primas renovables. La publicación PCT/EP2008/006714 divulga un procedimiento biotecnológico para la preparación de 1,4-butanodiol a partir de carbohidratos diferentes con microorganismos de la clase de las *Pasteurellaceae*.

- 10 Por lo regular, al inicio de la polimerización, se ajusta el diol (componente iii) en relación con los ácidos (componentes i y ii) en una proporción entre diol y diácidos de 1,0 a 2,5 : 1 y preferentemente de 1,3 a 2,2 : 1. Cantidades excesivas de diol se extraen durante la polimerización, de modo que al final de la polimerización se establece una proporción aproximadamente equimolar. Por aproximadamente equimolar se entiende una proporción de diol/diácido de 0,98 a 1,02 : 1.
- 15 Los poliésteres mencionados pueden presentar grupos extremos hidroxilo y/o carboxilo en cualquier proporción. Los poliésteres parcialmente aromáticos mencionados también pueden ser modificados en sus grupos extremos. De esta manera, por ejemplo, pueden modificarse con ácido grupos extremos de OH mediante la reacción con ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico o anhídrido de ácido piromelítico. Se prefieren poliésteres con índices de acidez de menos de 1,5 mg de KOH/g.
- 20 Por lo regular se emplean 0,01 a 5 % en peso, preferentemente 0,02 a 3 % en peso y de modo principalmente preferido 0,05 a 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iii, de un agente de reticulación iv) y/o extensor de cadena ivb) que se seleccionan del grupo compuesto por: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido de ácido carboxílico, un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional.
- 25 Como extensores de cadena ivb) se consideran isocianatos polifuncionales y, principalmente, difuncionales, isocianuratos, oxazolinas, anhídrido de ácido carboxílico o epóxidos. Los agentes de reticulación iv) se emplean por lo regular en una concentración de 0,01 a 5 % en peso, preferentemente 0,02 a 1 % en peso y de modo principalmente preferido 0,05 a 0,5 % en peso con respecto al peso total de los componentes i a iii. Los extensores de cadena ivb) se emplean en general en una concentración de 0,01 a 5 % en peso, preferentemente 0,2 a 4 % en peso y de modo principalmente preferido 0,35 a 2 % en peso con respecto al peso total de los componentes i a iii.
- 30 Extensores de cadena, así como alcoholes o derivados de ácido carboxílico con al menos tres grupos funcionales, también pueden interpretarse como agentes de reticulación. Compuestos particularmente preferidos tienen tres a seis grupos funcionales. A manera de ejemplo pueden mencionarse: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico; trimetilolpropano, trimetiloletano; pentaeritritol; polietertrioles y glicerina, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido de ácido piromelítico. Se prefieren polioles como trimetilolpropano, pentaeritritol y principalmente glicerina. Por medio de los componentes iv) pueden construirse poliésteres biodegradables con una viscosidad estructural. El comportamiento reológico de la materia fundida se mejora; los poliésteres biodegradables pueden tratarse más fácilmente, por ejemplo, se estiran mejor para obtener películas mediante solidificación de la materia fundida. Los compuestos iv tienen un efecto pseudoplástico, es decir que la viscosidad se vuelve más baja bajo carga.
- 35 Por epóxidos se entiende principalmente un copolímero que contiene grupos de epóxido a base de estireno, acrilato y/o metacrilato. Las unidades que portan grupos epóxido son preferentemente (met)acrilatos de glicidilo. Han demostrado ser ventajosos los copolímeros con una fracción de metacrilato de glicidilo de más de 20, de modo particularmente preferido de más de 30 y de modo principalmente preferido de más de 50% en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros es preferentemente de 150 a 3000 y de modo principalmente preferido de 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular medio (promedio de peso) M_w de los polímeros es preferentemente de 2000 a 25.000, principalmente de 3000 a 8.000. El peso molecular medio (promedio de número) M_n de los polímeros es preferentemente de 400 a 6.000, principalmente de 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) se encuentra en general entre 1.5 y 5. Los copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo antes mencionado se venden, por ejemplo, por parte de la compañía BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl® ADR. Como extensor de
- 50 cadena es particularmente adecuado Joncryl® ADR 4368.

Por lo regular es práctico adicionar los compuestos reticulantes (al menos trifuncionales) en un momento más temprano de la polimerización.

En calidad de extensores de cadena bifuncionales son adecuados los siguientes compuestos:

- 55 por diisocianato aromático ivb) se entienden, ante todo, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftaleno o diisocianato de xilileno. Entre estos particularmente se prefieren diisocianato de 2,2'-, 2,4'-

y 4,4'-difenilmetano. En general, estos últimos de isocianatos se emplean en forma de mezclas. En mezclas inferiores, por ejemplo, hasta de 5% en peso, con respecto al peso total, los diisocianatos también pueden contener grupos uretiona, por ejemplo, para cubrir los grupos isocianato.

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

10 Entre los isocianuratos preferidos se cuentan los isocianuratos alifáticos que se derivan de diisocianatos de alquileo o diisocianatos de cicloalquileo con 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, diisocianato de isoforona o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). En tal caso, los diisocianatos de alquileo pueden ser tanto lineales, como también ramificados. Particularmente se prefieren isocianuratos a base de isocianato de n-hexametileno, por ejemplo, trímeros cíclicos, pentámeros u oligómeros superiores del diisocianato de 1,6-hexametileno.

15 2,2'-Bisoxazolininas pueden obtenerse generalmente mediante el procedimiento de Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 11 (1972), páginas 287-288. Bisoxazolininas particularmente preferidas son aquellas en las cuales R¹ significa un enlace sencillo, un grupo alquileo (CH₂)_z, con z = 2, 3 o 4, como metileno, etan-1,2-diilo, propan-1,3-diilo, propan-1,2-diilo, o un grupo fenileno. Como bisoxazolininas particularmente preferidas pueden mencionarse 2,2'-bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano o 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, principalmente
20 1,4-bis(2-oxazolinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benceno o 1,3-bis(2-oxazolinil)benceno.

25 Poliésteres adecuados presentan por lo regular un peso molecular promedio de número (M_n) en el intervalo de 5000 a 100000, principalmente en el intervalo de 10000 a 60000 g/mol, principalmente en el intervalo de 15000 a 38000 g/mol, un peso molecular promedio de peso (M_w) de 30000 a 300000, preferentemente 60000 a 200000 g/mol y una proporción M_w/M_n de 1 a 6, preferentemente 2 a 4. El índice de viscosidad se encuentra entre 30 y 450, preferentemente de 50 a 400 g/mL y de modo principalmente preferido de 80 a 250 mL/g (medido en o-diclorobenceno/fenol (proporción en peso de 50/50). El punto de fusión se encuentra en el intervalo de 85 a 150, preferiblemente en el intervalo de 95 a 140°C.

30 En una forma preferida de realización, se agregan 1 a 80 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iv, de un material de relleno orgánico que se selecciona del grupo compuesto por: almidón nativo o plastificado, fibras naturales, harina de madera, corcho triturado, corteza molida, cáscaras de nuez, tortas prensadas molidas (refinería de aceite vegetal), residuos de producción secados de la fermentación o destilación de bebidas como, por ejemplo, cerveza, limonada elaborada (por ejemplo, Bionade), vino usa aquí y un material de relleno inorgánico que se selecciona del grupo compuesto por: creta, grafito, yeso, negro de humo conductor, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wollastonita, mica,
35 montmorillonita, talco, fibras de vidrio y fibras minerales.

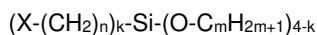
El almidón y la amilosa pueden ser nativos, es decir no termoplastificadas, o termoplastificadas con plastificantes como, por ejemplo, glicerina o sorbitol (publicaciones EP-A 539 541, EP-A 575 349, EP 652 910).

Por fibras naturales se entienden, por ejemplo, fibras de celulosa, fibras de cáñamo, sisal, kenaf, yute, lino, abacá, fibras de coco, o también fibras de celulosa regenerada (rayón) como, por ejemplo, fibras de Cordenka.

40 Como materiales de relleno fibrosos preferidos pueden mencionarse fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de titanato de potasio y fibras naturales, en cuyo caso particularmente se prefieren fibras de vidrio en forma de E-vidrio. Estas pueden emplearse en las formas habituales en el comercio como madejas o principalmente como vidrio cortado. Estas fibras presentan en general un diámetro de 3 a 30 µm, preferiblemente 6 a 20 µm y de modo particularmente preferido de 8 a 15 µm. La longitud de fibra en el compuesto es por lo regular de 20 µm a 1000 µm, preferiblemente
45 180 a 500 µm y de modo particularmente preferido 200 a 400 µm.

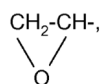
Los materiales de relleno en forma de fibras pueden ser tratados previamente en su superficie para una mejor compatibilidad con el termoplástico, por ejemplo, con un compuesto de silano.

Compuestos de silano adecuados son aquellos de la fórmula general



50 en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X es NH₂-,



HO-,

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

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

5 k es un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1

Compuestos preferidos de silano son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano y los silanos correspondientes que en calidad de sustituyente X contienen un grupo glicidilo, o halosilanos.

10 Los compuestos de silano se emplean en general en cantidades de 0,01 a 2, preferentemente 0,025 a 1,0 y principalmente 0,05 a 0,5 % en peso (con respecto a C) para el recubrimiento superficial. Las mezclas de poliésteres biodegradables según la invención pueden contener otros ingredientes que son conocidos por el especialista, pero que no son esenciales para la invención. Por ejemplo, los aditivos habituales en la tecnología de los plásticos, como estabilizantes; agentes de nucleación; agentes de neutralización, agentes de deslizamiento y de separación como estearatos (principalmente estearato de calcio); plastificantes como, por ejemplo, citratos (principalmente citrato de acetil-tributilo), 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; anti estático, absorbentes de UV; estabilizantes de UV; agentes antiempañamiento o colorantes. Los aditivos se emplean en concentraciones de 0 a 5 % en peso, principalmente 0,1 a 2% en peso con respecto a los poliésteres según la invención. Los plastificantes pueden estar contenidos en 0,1 a 10 % en peso en los poliésteres según la invención.

20 La preparación de las mezclas de poliésteres biodegradables según la invención a partir de los componentes individuales puede efectuarse según procedimientos conocidos (publicaciones EP 792 309 y US 5,883,199). Por ejemplo, todas las partes de la mezcla pueden mezclarse en una etapa procedimental en dispositivos de mezcla conocidos por el especialista, por ejemplo, amasadores o extrusores a temperaturas elevadas, por ejemplo, de 120°C a 250°C, y hacen reaccionar.

25 Mezclas típicas de copolímeros contienen:

- 5 a 95 % en peso, preferentemente 20 a 80 % en peso, de modo principalmente preferido 40 a 70 % en peso de un poliéster previamente descrito, y

30 • 95 a 5 % en peso, preferentemente 80 a 20 % en peso, de modo principalmente preferido 60 a 30 % en peso de uno o varios polímeros seleccionados del grupo compuesto por: quitosán y gluten, polisuccinato de butileno (PBS), polisuccinato-adipato de butileno (PBSA), polisuccinato-sebacato de butileno (PBSSe), politereftalato-co-adipato de butileno (PBTA) y

- 0 a 2 % en peso de un facilitador de compatibilidad.

35 Las mezclas de copolímeros, por su parte, contienen preferentemente 0,05 a 2 % en peso de un facilitador de compatibilidad. Facilitadores de compatibilidad preferidos son anhídridos de ácido carboxílico como anhídrido maleico y principalmente los copolímeros que contienen grupos epóxido previamente descritos a base de estireno, acrilatos y/o metacrilatos. Las unidades que portan grupos epóxido son preferentemente (met)acrilatos de glicidilo. Los copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo antes mencionado se venden, por ejemplo, en la compañía BASF Resins B.V. bajo la marca Joncaryl® ADR. Como facilitadores de compatibilidad particularmente adecuado es, por ejemplo, Joncaryl® ADR 4368.

40 Por los poliésteres parcialmente aromáticos a base de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos/aromáticos también se entienden derivados de poliésteres como poliéter-ésteres, poliéster-amidas o poliéter-esteramidas. A los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados pertenecen poliésteres lineales sin extensión de cadena (publicación WO 92/09654). Se prefieren poliésteres parcialmente aromáticos con cadenas extendida y/o ramificados. Los últimos son conocidos por las publicaciones mencionadas al principio WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o la publicación WO 98/12242, a las cuales se hace referencia expresamente. Igualmente se toman en consideración mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos. Por poliésteres parcialmente aromáticos se entienden principalmente productos como Ecoflex® (BASF SE, Eastar® Bio y Origo-Bi® (Novamont).

50 Los poliésteres y mezclas de poliésteres según la invención presentan, en comparación con los politereftalato-azelatos, -brasilatos y principalmente -sebacatos de butileno divulgados en las publicaciones WO-A 2006/097353 y WO-A 2006/097354, una biodegradabilidad superior, a la vez que buenas propiedades mecánicas.

En el contexto de la presente invención, la característica "biodegradable" se cumple para un material o una mezcla de materiales si este material o esta mezcla de materiales presentan un grado porcentual de la biodegradabilidad de al menos 90% en correspondencia con DIN EN 13432.

En general, la biodegradabilidad conduce a que las mezclas de poliésteres se descompongan en un lapso de tiempo razonable y comprobable. La degradación puede efectuarse de modo enzimático, hidrolítico, oxidativo y/o por acción de radiación electromagnética, por ejemplo, radiación UV y generalmente, en su mayor parte, es causado por la acción de microorganismos como bacterias, levaduras, hongos y algas. La biodegradabilidad puede cuantificarse, por ejemplo, mezclando poliéster con compost y almacenando durante un tiempo determinado. Por ejemplo, según la DIN EN 13432 (que hace referencia a ISO 14855) se hace fluir aire libre de CO₂ a través del compost maduro durante el compostaje y este se somete a un programa definido de temperatura. En este caso, la biodegradabilidad se define mediante la proporción entre la liberación neta de CO₂ de la muestra (después de restar la liberación de CO₂ por el compost sin la muestra) y la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada del contenido de carbono de la muestra) como grado porcentual de la degradación biológica. (Mezclas de) poliésteres biodegradables muestran, por lo regular después de algunos días de compostaje, manifestaciones ostensibles de degradación, tales como crecimiento de hongos, formación de grietas y huecos.

Otros procedimientos para la determinación de la biodegradabilidad se describen, por ejemplo, en las normas ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4.

Debido a la buena biodegradabilidad, son campos de aplicación interesantes: cubertería para servicios de servicio de comidas, platos, macetas para plantas, cacerolas, recipientes reclinables y tapones para aplicaciones no alimenticias como detergentes o productos agrícolas y alimentos (embalajes semiduros para que eso, embutido, etc.), piezas moldeadas mediante soplado por extrusión o soplado por inyección, botellas para bebidas, botellas para otros contenidos, recipientes con tapa rosca para cosméticos, etc. Principalmente se toman en cuenta botellas o pasos para alimentos de lechería como leche o productos de leche, de la industria de la grasa o de la industria de dulces (helados, barritas de chocolate, repostería industrial) e industria de productos congelados.

Las mezclas de poliésteres según la invención son principalmente interesantes/adecuadas para aplicaciones de películas sopladas como, por ejemplo, materiales de revestimiento, sacos para productos pesados, bolsas de compras, bolsas para congelados, bolsas de compostaje, películas para agricultura (películas de mantillo), bolsas de películas para embalar productos alimenticios. Debido a la rápida de gran habilidad ya las propiedades mecánicas excelentes, pueden realizarse aplicaciones de películas que cumplen además las normas de biodegradabilidad incluso en grosores de película más grandes (> 240 µm).

El recubrimiento por extrusión fue desarrollado para aplicar capas de polímeros sobre sustratos flexibles como papel, cartón o películas de varias capas con una capa de metal, con altas velocidades de banda de 100 - 600 m/minuto. Las mezclas de poliésteres según la invención protegen el sustrato de aceite, grasa y humedad y hacen posible, gracias a su capacidad de soldarse consigo mismo y con papel, cartón y metal, la fabricación de, por ejemplo, vasos para café, cajas para bebidas o cajas para productos congelados.

Los poliésteres según la invención pueden tratarse en plantas de recubrimiento por extrusión que ya existen para polietileno (J. Nentwig: Kunststofffolien [Películas plásticas], editorial Hanser Verlag, Múnich 2006, página 195; H. J. Saechtling: Kunststoff Taschenbuch [Libro de bolsillo de plásticos], editorial Hanser Verlag, Múnich 2007, página 256; C. Rauwendaal: L Polymer Extrusion, editorial Hanser Verlag, Múnich 2004, página 547.)

Además de la adhesión elevada sobre papel y cartón, las mezclas de poliésteres según la invención muestran, en comparación con las soluciones conocidas en el recubrimiento por extrusión, una tendencia más baja a la resonancia de fusión, de modo que en el procedimiento de recubrimiento se opera con velocidades elevadas de banda y puede lograrse un ahorro significativo de materiales.

Mediciones técnicas de aplicación:

Los pesos moleculares M_n y M_w de los poliésteres parcialmente aromáticos fueron determinados tal como sigue:

15 mg de los poliésteres parcialmente aromáticos se disolvieron en 10 ml de hexafluoroisopropanol (HFIP). Se analizaron respectivamente 125 µl de esta solución por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente. Para la elución fue usado HFIP + 0,05 % en peso de sal de trifluoroacetato de potasio. La velocidad de elución fue de 0,5 ml/min. En este caso se usó la siguiente combinación de columnas (todas las columnas fueron fabricadas por la firma 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 de IR (refractometría diferencial). La calibración se efectuó con estándares de polimetacrilato de metilo estrechamente distribuidos que tenían pesos moleculares de $M_n = 505$ a $M_n = 2.740.000$. Las zonas de elución que se encontraban fuera de este intervalo fueron determinadas mediante extrapolación.

La determinación de los índices de viscosidad se efectuó según DIN 53728 parte en 3, enero tres de 1985, viscosimetría de capilar. Para el empleo se usó un viscosímetro Micro-Ubbelohde, tipo M-II. Como disolvente fue usada la mezcla: fenol/o-diclorobenceno, en la proporción en peso 50/50.

- 5 El módulo elástico, la resistencia a ruptura y la extensión a ruptura fueron determinados por medio de un ensayo de tracción en películas prensadas con un espesor de aproximadamente 420 μm de acuerdo con ISO 527-3 : 2003.

En un ensayo de resistencia a la función en películas prensadas con un espesor de 420 μm , se midió la fuerza máxima y la energía de fractura de los poliésteres:

- 10 La máquina de ensayos usada fue Zwick 1120 equipada con un punzón esférico que tenía un diámetro de 2,5 mm. La muestra, una pieza circular de la película que va a medirse, fue sujeta en dirección perpendicular al punzón de ensayo y este fue movido con una velocidad de ensayo de 50 mm/minuto a través del plano que se sujeta por el dispositivo de sujeción. Durante el experimento, tanto la fuerza, como también la extensión fueron registrados y de esta manera se determinó la energía de punción.

Las velocidades de degradación de las mezclas de poliésteres biodegradables y de las mezclas preparadas para comparación se determinaron tal como sigue:

- 15 a partir de las mezclas de poliésteres biodegradables y de las mezclas preparadas para comparación se fabricaron respectivamente películas con un espesor de 30 μm prensando a 190 °C. Estas películas fueron cortadas respectivamente en piezas cuadradas con longitudes del borde de 2 x 5 cm. El peso de estas piezas de película fue determinado respectivamente y definido como "100 % en peso". Durante un lapso de tiempo de cuatro semanas, las piezas de película fueron calentadas en una cabina de secado a 58 °C en un recipiente plástico lleno con tierra de compostaje humedecida. El peso restante de las piezas de película fue medido a intervalos semanales y convertido a % en peso (con respecto al peso determinado al inicio del experimento y definido como "100 % en peso").
- 20

Ejemplos:

Ejemplo 1 - politereftalato-sebacato de butileno - experimento comparativo (véase ejemplo 1 de la publicación WO 2006/097353)

- 25 (proporción molar ácido tereftálico: ácido sebácico = 53,5 : 46,5 -sin extensión de cadena)

- 30 48,77 g de tereftalato de dimetilo, 55,00 g de 1,4-butanodiol, 0,12 g de glicerina y 0,09 mL de ortotitanato de tetrabutilo (TBOT) se cargaron inicialmente a un matraz de cuatro cuellos de 250 ml y el aparato fue purgado con nitrógeno. Se retiró el metanol mediante destilación hasta una temperatura interna de 200 °C. A continuación, se enfrió a aproximadamente 160 °C, se agregaron 44,15 g de ácido sebácico y retiró el agua mediante destilación hasta una temperatura interna de 200 °C. Se enfrió a aproximadamente 160 °C y se condensó al vacío (<5 mbar) hasta una temperatura interior de 250 °C. Después de lograr la viscosidad deseada, se enfrió a temperatura ambiente.

IV = 83 mL/g

Ejemplo 2 - politereftalato-adipato de butileno -experimento comparativo (véase ejemplo 3 de la publicación WO 2006/097353) (ácido tereftálico : ácido adípico = 47 : 53 - sin extensión de cadena)

- 35 El politereftalato-adipato de butileno fue preparado tal como en el ejemplo 1, pero con la cantidad correspondiente de ácido adípico en lugar de ácido sebácico. La proporción molar ácido tereftálico : ácido adípico fue de 47 : 53

Índice de viscosidad IV = 96 mL/g

Ejemplo 3 - politereftalato-adipato de butileno -experimento comparativo (véase la publicación WO-A 96/15173) (ácido tereftálico : ácido adípico = 47 : 53 -con extensión de cadena)

- 40 La extensión de cadena fue realizada en un amasador Haake Rheocord 9000 con un aditamento Rheomix 600. El prepoliéster (ejemplo 2) fue fundido a 220 °C y la masa fundida fue mezclada gota a gota con la cantidad deseada de HDI (diisocianato de hexametileno) (3a: 0.3 % en peso, 3b: 0.6 % en peso, 3c: 0.9 % en peso, 3d: 1.2 % en peso). El avance de la reacción fue monitoreado observando el par de torsión. La mezcla de reacción fue enfriada después de alcanzar el par de torsión máximo, el poliéster biodegradable, con extensión de cadena fue retirado y caracterizado.
- 45 Los índices de viscosidad pueden verse en la tabla.

Ejemplo 4 – politereftalato-sebacato de butileno experimento comparativo (véase ejemplo 2 de la publicación WO 2006/097353) (ácido tereftálico : ácido sebácico = 47 : 53 -experimento comparativo)

El prepoliéster fue preparado de manera análoga al ejemplo 1. En este caso se usaron las siguientes materias primas: tereftalato de dimetilo (350.55 g), 1,4-butanodiol (450.00 g), glicerina (1.21 g), TBOT (1.3 g), ácido sebácico (411.73 g).

IV = 80 mL/g

5 Ejemplo 5 - politereftalato-sebacato de butileno

(ácido tereftálico : ácido sebácico = 47 : 53 -con extensión de cadena)

La extensión de cadena fue realizada en un amasador Haake Rheocord 9000 con un aditamento Rheomix 600. El prepoliéster (ejemplo 4) fue fundido a 220 °C y la materia fundida fue mezclada gota a gota con la cantidad deseada de HDI (diisocianato de hexametileno) (5a: 0.3 % en peso, 5b: 0.6 % en peso, 5c: 0.9 % en peso, 5d: 1.2 % en peso). El avance de la reacción fue seguido observando el par de torsión. La mezcla de reacción fue enfriada después de alcanzar el par de torsión máximo; el poliéster biodegradable, con cadena extendida, fue retirado y caracterizado. Los índices de viscosidad pueden verse en la tabla.

Tabla 1: Datos mecánicos

Ejemplo	IV [mL/g]	Módulo elástico [MPa]	Resistencia a fractura [MPa]	Extensión hasta fractura [%]	Fuerza de daño [N]	Energía de punzón [N mm]
V-1	83	87	8.91	414	17,93	89,67
V-2	96	94	17,93	785	18,29	96,54
V-3a	112	94	16,99	733	17,72	94,97
V-3b	123	96	18,58	771	17,39	108,76
V-3c	130	93	19,66	803	18,56	118,79
V-3d	139	91	24,22	920	19,98	124,86
V-4	80	63	5,21	251	12,42	61,5
5a	103	48	7,48	687	12,47	79,42
5b	130	54	12,83	997	13,54	103,61
5c	156	47	20,02	1088	19,11	149,81
5d	253	53	28,71	1196	24,68	218,09

15 Los poliésteres antes mencionados presentan numerosas ventajas:

PBSeT de cadena extendida también muestra una velocidad de degradación ostensiblemente incrementada en comparación con PBAT de cadena extendida. Esto fue evidenciado tanto en un experimento de compostaje controlado de polvo de polímero a 58 °C por medio de la determinación de la cantidad de CO₂ que se libera durante el compostaje, como también mediante ensayos de desintegración según el procedimiento descrito antes en modelos de película con un espesor de 120 o 240 µm.

Mientras que PBAT (ejemplo comparativo V-3c) alcanza 80% de la liberación teórica de CO₂ después de 64 días, en el caso de PBSeT de composición comparable (ejemplo 5c) ya después de apenas 33 días, lo que corresponde a dos veces esta velocidad de degradación. Además, en ensayos de desintegración, dentro de los requisitos normativos, se degradan muestras ostensiblemente más gruesas de PBSeT (ejemplo 5c) que PBAT (ejemplo comparativo V-3c): mientras que una película de PBAT de 120 µm de espesor se desintegra en el transcurso de 6 semanas, en el mismo lapso de tiempo puede realizarse la desintegración completa de una película de PBSeT con un espesor de 240 µm.

PBSeT sin cadena extendida (ejemplo V-4) y PBSeT con cadena extendida (ejemplo 5c) muestran una velocidad comparable en la degradación biológica (véase tabla 2).

Tabla 2: Pérdidas porcentuales de peso del ejemplo comparativo 4 y del ejemplo inventivo 5c

Tiempo [semanas]	Ejemplo comparativo 4: pérdida de peso en [%]	Ejemplo 5c: Pérdida de peso en [%]
1	37	27
2	67	56
3	71	63
4	83	68

Los resultados en la tabla 2 muestran que la extensión de cadena de prepoliésteres de PBSeT para obtener PBSeT de cadena larga – poliéster-uretanos no conduce a una modificación esencial en la velocidad de degradación. Ambos materiales se desintegran completamente después de 5 semanas. Si se compara con los resultados que fueron

publicados en las publicaciones WO-A 2006/097353 y WO-A 2006/097354, se hace evidente que la extensión de cadena de los copoliésteres alifáticos-aromáticos que se describe en la presente invención no conduce solamente a mejores propiedades mecánicas, sino que además se garantiza la propiedad ventajosa de una biodegradabilidad ostensiblemente más rápida.

- 5 PBSeT con cadena extendida que tiene un contenido más bajo de ácido tereftálico (ejemplo 5c) se degrada mucho más rápido que el material comparativo PBSeT (ejemplo V-1) de la publicación WO 2006/097353 A1.

Debido a la rápida de gran habilidad ya las propiedades mecánicas sobresalientes, pueden realizarse aplicaciones de películas que cumplen las normas de degradabilidad incluso en espesores de película más grandes ($> 240 \mu\text{m}$).

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de poliésteres que contienen:

- 5 a 95 % en peso de un poliéster que contiene:

5 i) 52 a 65 % molar, con respecto a los componentes i a ii, de uno o de varios derivados de ácido dicarboxílico o ácidos dicarboxílicos seleccionados del grupo compuesto por: ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico;

ii) 48 a 35 % molar, con respecto a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico;

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

10 iv) 0,01 a 5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes i a iii, de un extensor de cadena y/o agente de reticulación seleccionados del grupo compuesto por: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolona, epóxido (principalmente un poli (met)acrilato que contiene epóxido), anhídrido de ácido carboxílico y/o un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional, y

- 95 a 5 % en peso de uno o de varios polímeros seleccionados del grupo compuesto por: quitosán, gluten, polisuccinato de butileno, polisuccinato-adipato de butileno, polisuccinato-sebacato de butileno, politereftalato-co-adipato de butileno;

15 y

- 0 a 2 % en peso de un facilitador de compatibilidad.

2. Mezclas de poliésteres según la reivindicación 1, que contienen

- 40 a 70 % en peso de un poliéster según la reivindicación 1 y

20 - 60 a 30 % en peso de uno o de varios polímeros seleccionados del grupo compuesto por: quitosán, gluten, poli succinato de butileno, polisuccinato-adipato de butileno, polisuccinato-sebacato de butileno, politereftalato-co-adipato de butileno

y

- 0 a 2 % en peso de un facilitador de compatibilidad.

25 3. Uso de las mezclas de poliésteres según la reivindicación 1 o 2 para la fabricación de pegamentos, dispersiones, piezas moldeadas, espumas extrudidas, espumas de partículas, películas y cintas de películas para redes y tejidos.

4. Uso de las mezclas de poliésteres según la reivindicación 1 o 2 para el recubrimiento de papel.

5. Uso de las mezclas de poliésteres según la reivindicación 1 o 2 para el recubrimiento de extrusión o la aminación o combinación de los procedimientos.

30 6. Uso de las mezclas de poliésteres según la reivindicación 1 o 2 para botellas sopladas por extrusión o moldeadas por inyección y aplicaciones de películas como materiales de revestimiento, sacos de gran carga, películas de mantillo, bolsas de compras, bolsas para congelador, redes para embalar y sacos tejidos.