

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 635**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08L 67/02** (2006.01)

**C08L 67/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2004 PCT/US2004/042775**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2005 WO05063883**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2004 E 04814907 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 1697462**

54 Título: **Combinaciones de polímeros con reología mejorada y resistencia al impacto sin entalla mejorada**

30 Prioridad:

**22.12.2003 US 531599 P**

**22.12.2003 US 531723 P**

**06.12.2004 US 5266**

**06.12.2004 US 5587**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.07.2019**

73 Titular/es:

**NOVAMONT SPA (100.0%)**

**Via Giacomo Fauser 8**

**28100 Novara, IT**

72 Inventor/es:

**HALE, WESLEY, RAYMOND y  
TANNER, CANDACE, MICHELE**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

ES 2 718 635 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Combinaciones de polímeros con reología mejorada y resistencia al impacto sin entalla mejorada

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección que comprende una combinación de polímeros con reología y resistencia al impacto Izod sin entalla mejoradas.

10 **Antecedentes de la invención**

Los materiales biodegradables están compuestos por componentes que, mediante degradación catalizada por microbios, tienen resistencia reducida mediante reducción del tamaño de polímero a monómeros o cadenas cortas que luego las asimilan los microbios. En un entorno aerobio, estos monómeros o cadenas cortas se oxidan en última instancia a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y nueva biomasa celular. En un entorno anaerobio los monómeros o cadenas cortas se oxidan en última instancia a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, acetato, metano y biomasa celular. Una biodegradación satisfactoria requiere que se establezca contacto físico directo entre el material biodegradable y la población microbiana activa o las enzimas producidas por la población microbiana activa. Una población microbiana activa útil para degradar las películas y combinaciones de la invención puede obtenerse generalmente a partir de cualquier planta de tratamiento de aguas residuales municipales o industriales en la que los afluentes (corriente residual) son materiales con alto contenido en celulosa. Además, la biodegradación satisfactoria requiere que se cumplan determinados requisitos físicos y químicos mínimos tales como pH, temperatura, concentración de oxígeno, nutrientes apropiados y nivel de humedad adecuados.

25 En respuesta a la demanda de biopolímeros, se han desarrollado varios biopolímeros nuevos que han demostrado ser biodegradables cuando se desechan al medio ambiente.

Los biopolímeros conocidos actualmente tienen propiedades, beneficios y debilidades únicos. Por ejemplo, algunos de los biopolímeros tienden a ser fuertes pero también bastante rígidos y quebradizos. Esto los convierte en malos candidatos cuando se desean láminas o películas flexibles, tales como para su uso en la elaboración de envoltorios, bolsas y otros materiales de envasado que requieren buena flexión y capacidad de plegamiento. Para otros biopolímeros, no se cree que puedan soplar películas a partir de los mismos.

35 Por otro lado, biopolímeros tales como PCL, y determinados poliésteres alifáticos aromáticos disponibles actualmente en el mercado son muchas veces más flexibles en comparación con los biopolímeros más rígidos comentados justo anteriormente. Sin embargo, tienen puntos de fusión relativamente bajos de modo que tienden a adherirse a sí mismos cuando se acaban de procesar y/o exponerse al calor. Aunque se soplan fácilmente para dar películas, tales películas son difíciles de procesar en una escala masiva puesto que tenderán a adherirse a sí mismos cuando se enrollan sobre bobinas, lo que se requiere normalmente para la venta y el transporte a otras ubicaciones y empresas. Para evitar la autoadhesión (o "bloqueo") de tales películas, normalmente es necesario incorporar sílice u otras cargas. Tal como sugiere el ejemplo mencionado anteriormente para soplar películas, el moldeo, la extrusión y la formación de partes más gruesas también es extremadamente difícil.

45 Otro criterio importante para perfiles de extrusión, artículos moldeados por extrusión y soplado y/o película y lámina es la estabilidad a la temperatura. "Estabilidad a la temperatura" es la capacidad de mantener propiedades deseadas incluso cuando se exponen a temperaturas elevadas o bajas, o un amplio intervalo de temperaturas, que puede encontrarse durante el envío o almacenamiento. Por ejemplo, muchos de los biopolímeros más flexibles tienden a volverse blandos y pegajosos si se calientan significativamente por encima de la temperatura ambiente, comprometiendo por tanto su capacidad para mantener sus propiedades de envasado deseadas. Otros polímeros pueden volverse rígidos y quebradizos tras enfriarse significativamente por debajo de la congelación (es decir, 0 °C.). Por tanto, un único homopolímero o copolímero puede no tener por sí mismos suficiente estabilidad dentro de grandes intervalos de temperatura.

55 En vista de los anterior, sería un avance en la técnica proporcionar combinaciones de polímeros biodegradables con resistencia al impacto Izod sin entalla mejorada que puedan formarse fácilmente para dar perfiles de extrusión o moldearse fácilmente por extrusión y soplado, o película soplada o extruida para dar películas y láminas que tienen estabilidad a la temperatura aumentada a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas en comparación con biopolímeros existentes.

60 El documento JP 2002-127343 describe materiales conformados en lámina de termoformado biodegradables hechos de un sustrato base que consiste principalmente en una mezcla de resina. La mezcla de resina se compone de un polímero de poli(ácido láctico) y un poliéster alifático que comparte el 20 % o más en peso cuya temperatura de transición vítrea es igual a o menor de 0 °C y la temperatura de fusión es igual a o mayor de 80 °C. Una capa que consiste en un polímero de poli(ácido láctico) se lamina en al menos una superficie del sustrato base.

65 El documento JP 2002-309074 se refiere a un producto moldeado, que contiene una composición que consiste en el

50-95 % en masa de una resina de ácido láctico cuya razón en masa de ácido L-láctico con respecto a ácido D-láctico es de 100:0 a 90:10, o de 0:100 a 10:90, y el 5-50 % en masa de una resina de poliéster alifático que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 0 °C o menos, y un agente que evita la hidrólisis en una cantidad de 0,1-10 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la composición, como componentes principales.

5 El documento JP 2002-327107 describe una combinación, en la que un poli(ácido láctico) se mezcla con un copoliéster alifático-aromático biodegradable que tiene una temperatura de transición vítrea de 0 °C o menos en el intervalo de (poli(ácido láctico))/(copoliéster alifático-aromático biodegradable) de 95/5-30/70 (% en masa).

10 El documento JP 2003-160675 se refiere a una película o lámina que consiste en una resina a base de poli(ácido láctico) que comprende principalmente una mezcla de (A) un polímero de poli(ácido láctico) que tiene como componente principal ácido L-láctico y/o ácido D-láctico y (B) un poliéster alifático biodegradable distinto del poli(ácido láctico) (A) que tiene una temperatura de transición vítrea Tg de 0 °C o menos medida mediante DSC (norma JIS-K7121) siendo la razón en peso de (A):(B) 90:10-60:40.

15 El documento JP 2003-181919 se refiere a una película que puede encogerse por calor biodegradable que comprende la resina de poli(ácido láctico) (A) y el poliéster alifático biodegradable (B) con una temperatura de transición vítrea de 0 °C o menos distinta de la resina (A).

20 El documento JP 2003-335933 describe un producto moldeado por inyección biodegradable, que se compone de una composición de resina que contiene la resina de ácido láctico y un poliéster alifático aromático. La razón de mezclado de la resina de ácido láctico con respecto al poliéster alifático aromático está dentro del intervalo de (70:30) a (90:10) expresado en cuanto a razón en masa. En la composición de resina, puede estar contenido el 5-30 % en masa de una carga inorgánica y puede estar contenido además un compuesto de carbodiimida.

25 El documento JP 2003-268088 se refiere a un modificador de poli(ácido láctico) que mejora la resistencia al impacto, flexibilidad y elongación por tracción de poli(ácido láctico) mientras se conserva la biodegradabilidad y resistencia al calor del ácido láctico, y sin provocar sangrado de productos moldeados hechos a partir de una composición de poli(ácido láctico) que contiene el modificador.

30 El documento US 5.756.651 se refiere a combinaciones degradables que contienen polilactida, un modificador de impacto degradable y un plastificante degradable para su uso en películas de envasado.

35 Los documentos WO 02/16468 y WO02078944 describen combinaciones de polímeros biodegradables adecuadas para laminar recubrimientos, envoltorios y otros materiales de envasado fabricados a partir de al menos un biopolímero "duro" y al menos un biopolímero "blando". Las combinaciones de polímeros pueden incluir opcionalmente una carga inorgánica.

40 El documento WO 99/23161 se refiere a composiciones de combinación de polímeros biodegradables que contienen ésteres oligoméricos. Los compuestos de oligoéster pueden compatibilizar combinaciones de dos o más polímeros biodegradables que dan como resultado una ductilidad excelente y tendencia reducida a la fragilidad de productos producidos a partir de los mismos. La composición de combinación puede comprender un PHA, policaprolactona (PCL) y uno o más ésteres oligoméricos. Alternativamente, la composición de combinación comprende un PHA, poli(succinato-adipato de butileno) (PBSUA) y uno o más ésteres oligoméricos.

#### 45 **Breve resumen de la invención**

La presente invención se refiere a las siguientes realizaciones (1) a (11):

50 (1) Un artículo moldeado por inyección que comprende una combinación de polímeros, comprendiendo la combinación de polímeros:

(A) el 15-25 % en peso de al menos un polímero biodegradable flexible (A) que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C, y

55 (B) el 50-75 % en peso de al menos un polímero biodegradable rígido (B) que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 10 °C, que es un biopolímero a base de poli(ácido láctico), y

(C) el 5-25 % en peso de carbonato de calcio,

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

en el que dicha combinación de polímeros tiene una resistencia al impacto Izod sin entalla según la norma ASTM D256 de al menos 481 J/m (9 pies-libras/pulgada) a 0 °C.

65 (2) El artículo moldeado por inyección según (1), en el que dicho polímero (A) se selecciona del grupo que consiste

en poliésteres alifáticos-aromáticos, poliésteres alifáticos que comprenden unidades de repetición que tienen al menos 5 átomos de carbono, policaprolactona y polímeros alifáticos a base de succinato.

5 (3) El artículo moldeado por inyección según (1), en el que dicho polímero (A) se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos-aromáticos, polihidroxivaleratos, polihidroxibutirato-hidroxivaleratos, policaprolactona, poli(succinato de butileno), poli(succinato-adipato de butileno) y poli(succinato de etileno).

10 (4) El artículo moldeado por inyección según (1), en el que dicho al menos un polímero (A) es un poliéster alifático-aromático.

(5) El artículo moldeado por inyección según (4), en el que dicho al menos un polímero (A) es un poliéster alifático-aromático que comprende:

15 (1) residuos de diácido que comprenden del 1 al 65 por ciento en moles de uno o más residuos de ácido dicarboxílico aromático; y del 99 al 35 por ciento en moles de uno o más residuos de ácido dicarboxílico no aromático seleccionados del grupo que consiste en residuos de ácido dicarboxílico alifático que contienen desde 4 hasta 14 átomos de carbono y residuos de ácido dicarboxílico cicloalifático que contiene desde 5 hasta 15 átomos de carbono; en el que el porcentaje en moles total de residuos de diácido es igual al 100 por ciento en moles; y

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

25 (6) El artículo moldeado por inyección según (5), en el que los residuos de ácido dicarboxílico aromático se seleccionan del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico, o mezclas de los mismos.

30 (7) El artículo moldeado por inyección según (6), en el que dicho copoliéster alifático-aromático comprende del 25 al 65 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico.

(8) El artículo moldeado por inyección según (5), en el que dichos uno o más residuos de ácido dicarboxílico no aromático se seleccionan del grupo que consiste en ácido adípico, ácido glutárico o mezclas de los mismos.

35 (9) El artículo moldeado por inyección según (8), en el que dichos uno o más copoliésteres alifáticos-aromáticos comprenden del 75 al 35 por ciento en moles de ácido(s) dicarboxílico(s) no aromático(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en ácido adípico o ácido glutárico.

40 (10) El artículo moldeado por inyección según (5), en el que uno o más residuos de diol de poliéster (A) se seleccionan del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, polietilenglicol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, tiodietanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, trietilenglicol o tetraetilenglicol.

45 (11) El artículo moldeado por inyección según (5), en el que los residuos de diol de dicho copoliéster alifático-aromático consisten esencialmente en residuos de diol alifático.

### Descripción detallada

50 La invención logra las mejoras anteriores mediante la combinación de al menos un biopolímero que tiene rigidez relativamente alta (rígido), también denominado a continuación en el presente documento "biopolímero(s) (B)", con al menos un biopolímero (A) que tiene flexibilidad relativamente alta, también denominado a continuación en el presente documento "biopolímero(s) (A)". Las combinaciones novedosas tienen reología y resistencia al impacto Izod sin entalla mejoradas en comparación con los componentes de polímero individuales. Además, tales combinaciones son superiores a los plásticos convencionales, que padecen su incapacidad para degradarse cuando se desechan en el medio ambiente.

La combinación de polímeros usada en el artículo moldeado por inyección de la presente invención comprende:

60 (A) el 15-25 % en peso de al menos un polímero biodegradable flexible (A) que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C, y

(B) el 50-75 % en peso de al menos un polímero biodegradable rígido (B) que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 10 °C, que es un biopolímero a base de poli(ácido láctico), y

65 (C) el 5-25 % en peso de carbonato de calcio,

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

en el que dicha combinación de polímeros tiene una resistencia al impacto Izod sin entalla según la norma ASTM D256 de al menos 481 J/m (9 pies-libras/pulgada) a 0 °C.

En respuesta a la demanda de biopolímeros, se han desarrollado varios biopolímeros nuevos que han demostrado ser biodegradables cuando se desechan al medio ambiente. Algunos de estos son copoliésteres alifáticos-aromáticos, poliésteramidas, un poli(tereftalato de etileno) modificado, polímeros a base de poli(ácido láctico), polímeros conocidos como polihidroxicanoatos (PHA), que incluyen polihidroxibutiratos (PHB), polihidroxivaleratos (PHV) y copolímeros de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHBV), y policaprolactona (PCL).

Las combinaciones de polímeros según la invención incluyen al menos un biopolímero que tiene una rigidez relativamente alta y al menos un biopolímero que tiene flexibilidad relativamente alta. Cuando se combinan juntos en las proporciones correctas, es posible derivar las propiedades beneficiosas de cada polímero mientras se compensan o eliminan las propiedades negativas de cada polímero si se usa por separado para partes moldeadas, extruidas o formadas para una amplia variedad de aplicaciones. Al combinar un polímero relativamente rígido con un polímero relativamente flexible en determinadas proporciones, los inventores han descubierto que la reología y resistencia al impacto Izod sin entalla mejoradas de la combinación superan las propiedades deseables de cada polímero cuando se usa individualmente. Por tanto, se ha demostrado el sorprendente resultado de un efecto sinérgico inesperado.

Los biopolímeros (A) que pueden caracterizarse como generalmente "flexibles" incluyen aquellos polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente 0 °C. En una realización, los biopolímeros flexibles (A) tendrán una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente -10 °C. En otras realizaciones de la invención, los biopolímeros flexibles tendrán una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente -20 °C, e incluso más preferiblemente, menos de aproximadamente -30 °C.

Los ejemplos de biopolímeros blandos o flexibles (A) incluyen pero no se limitan a lo siguiente: copoliésteres alifáticos-aromáticos (tales como los fabricados por BASF y fabricados previamente por Eastman Chemical Company), poliésteres alifáticos que comprenden unidades de repetición que tienen al menos 5 átomos de carbono, por ejemplo, polihidroxivalerato, copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato y policaprolactona (tales como los fabricados por Daicel Chemical, Monsanto, Solvay y Union Carbide), y polímeros alifáticos a base de succinato, por ejemplo, poli(succinato de butileno) (PBS), poli(succinato-adipato de butileno) (PBSA) y poli(succinato de etileno) (PES) (tales como los fabricados por Showa High Polymer).

El término "poliéster", tal como se usa en el presente documento, pretende incluir "copoliésteres" y se entiende que significa un polímero sintético preparado mediante la policondensación de uno o más ácidos carboxílicos difuncionales con uno o más compuestos de hidroxilo difuncionales. Normalmente, el ácido carboxílico difuncional es un ácido dicarboxílico y el compuesto de hidroxilo difuncional es un alcohol dihidroxilado tal como, por ejemplo, glicoles y dioles. El término "residuo", tal como se usa en el presente documento, significa cualquier estructura orgánica incorporada en un polímero o plastificante a través de una reacción de policondensación que implica el monómero correspondiente. El término "unidad de repetición", tal como se usa en el presente documento, significa una estructura orgánica que tiene un residuo de ácido dicarboxílico y un residuo de diol unidos a través de un grupo carbonilo. Por tanto, los residuos de ácido dicarboxílico pueden derivarse de un monómero de ácido dicarboxílico o sus haluros de ácido, ésteres, sales, anhídridos asociados, o mezclas de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, por tanto, el término ácido dicarboxílico pretende incluir ácidos dicarboxílicos y cualquier derivado de un ácido dicarboxílico, incluyendo sus haluros de ácido, ésteres, semiésteres, sales, semisales, anhídridos, anhídridos mixtos asociados, o mezclas de los mismos, útiles en un proceso de policondensación con un diol para elaborar un poliéster de alto peso molecular.

El/los poliéster(es) incluido(s) en la presente invención contiene(n) proporciones molares sustancialmente iguales de residuos de ácido (100 % en moles) y residuos de diol (100 % en moles) que reaccionan en proporciones sustancialmente iguales de modo que los moles totales de unidades de repetición es igual al 100 % en moles. Los porcentajes en moles proporcionados en la presente divulgación, por tanto, pueden basarse en los moles totales de residuos de ácido, los moles totales de residuos de diol o los moles totales de unidades de repetición. Por ejemplo, un copoliéster que contiene el 30 % en moles de ácido adípico, basándose en los residuos de ácido totales, significa que el copoliéster contiene el 30 % en moles de residuos adípicos de un total de un 100 % en moles de residuos de ácido. Por tanto, hay 30 moles de residuos adípicos entre cada 100 moles de residuos de ácido. En otro ejemplo, un copoliéster que contiene el 30 % en moles de 1,6-hexanodiol, basándose en los residuos de diol totales, significa que el copoliéster contiene el 30 % en moles de residuos de 1,6-hexanodiol de un total de un 100 % en moles de residuos de diol. Por tanto, hay 30 moles de residuos de 1,6-hexanodiol entre cada 100 moles de residuos de diol.

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

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

La composición de copoliéster de esta invención puede comprender uno o más AAPE que pueden ser un copoliéster lineal, aleatorio o copoliéster ramificado y/o de cadena extendida que comprende residuos de diol que contienen los residuos de uno o más dioles sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados seleccionados de dioles alifáticos que contienen de 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono, éter de polialquilenglicoles que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y dioles cicloalifáticos que contienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Los dioles sustituidos contendrán normalmente de 1 a aproximadamente 4 sustituyentes seleccionados independientemente de halo, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Los ejemplos de dioles que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, polietilenglicol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, tiodietanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, trietilenglicol y tetraetilenglicol. Se prefieren dioles alifáticos en una realización. En otra realización, los dioles más preferidos comprenden uno o más dioles seleccionados de 1,4-butanodiol; 1,3-propanodiol; etilenglicol; 1,6-hexanodiol; dietilenglicol; y 1,4-ciclohexanodimetanol. En aún otra realización, se prefieren 1,4-butanodiol, etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol, por separado, o en combinación, pero no se requieren.

El AAPE también comprende residuos de diácido que contienen de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 99 % en moles, preferiblemente de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 75 % en moles, más preferiblemente, de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 65 % en moles, e incluso más preferiblemente, de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60 % en moles, basándose en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, no aromáticos seleccionados de ácidos dicarboxílicos alifáticos que contienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos no aromáticos sustituidos contendrán normalmente de 1 a aproximadamente 4 sustituyentes seleccionados de halo, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Los ejemplos no limitantes de ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos incluyen ácido malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, azelaico, sebácico, fumárico, 2,2-dimetilglutárico, subérico, 1,3-ciclopentanodicarboxílico, 1,4-ciclohexanodicarboxílico, 1,3-ciclohexanodicarboxílico, diglicólico, itacónico, maleico y 2,5-norbornanodicarboxílico. Además de los ácidos dicarboxílicos no aromáticos, el AAPE comprende de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 65 por ciento en moles, preferiblemente de aproximadamente el 25 al 65 por ciento en moles, más preferiblemente, de aproximadamente el 35 al 65 por ciento en moles, e incluso más preferiblemente, de aproximadamente el 60 al 40 por ciento en moles, basándose en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos que contienen de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono. En el caso en el que se usan ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos, contendrán normalmente de 1 a aproximadamente 4 sustituyentes seleccionados de halo, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Ejemplos no limitativos de ácidos dicarboxílicos aromáticos que pueden usarse en el AAPE de la invención son ácido tereftálico, ácido isoftálico, sales de ácido 5-sulfoisoftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico. En otra realización, el AAPE comprende residuos de diol que comprenden los residuos de uno o más de: 1,4-butanodiol; 1,3-propanodiol; etilenglicol; 1,6-hexanodiol; dietilenglicol; o 1,4-ciclohexanodimetanol; y residuos de diácido que comprenden (i) de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 99 por ciento en moles, preferiblemente de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 75 por ciento en moles, más preferiblemente de aproximadamente el 40 al 60 por ciento en moles, basándose en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos no aromáticos seleccionados de ácido glutárico, ácido diglicólico, ácido succínico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido adípico (preferiblemente, ácido glutárico y ácido adípico, o bien individualmente o bien en combinación); (ii) de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 65 por ciento en moles, preferiblemente de aproximadamente el 25 al 65 por ciento en moles, más preferiblemente, de aproximadamente el 35 al 65 por ciento en moles, e incluso más preferiblemente, de aproximadamente el 40 al 60 por ciento en moles, basándose en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos seleccionados de ácido tereftálico y ácido isoftálico. Más preferiblemente, el ácido dicarboxílico no aromático puede comprender ácido adípico y el ácido dicarboxílico aromático puede comprender ácido tereftálico. En una realización, el diol comprenderá de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 100 % en moles, preferiblemente el 100 % en moles, de 1,4-butanodiol.

En una realización, se prefiere que el AAPE comprenda ácido tereftálico en la cantidad de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 65 % en moles, preferiblemente de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 65 % en moles, e incluso más preferiblemente, de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60 % en moles. Además, se prefiere que el AAPE comprenda ácido adípico en la cantidad de aproximadamente el 75 a aproximadamente el 35 % en moles, preferiblemente de aproximadamente el 65 a aproximadamente el 35 % en moles, e incluso más preferiblemente, de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 40 % en moles.

Otras composiciones preferidas para los AAPE de la presente invención son aquellas preparadas a partir de los siguientes dioles y ácidos dicarboxílicos (o equivalentes formadores de copoliéster de los mismos tal como diésteres) en el siguiente porcentaje en moles, basándose en el 100 por ciento en moles de un componente de diácido y el 100 por ciento en moles de un componente de diol:

- 5 (1) ácido glutárico (de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 75 %); ácido tereftálico (de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 70 %); 1,4-butanodiol (de aproximadamente el 90 al 100 %); y diol de modificación (del 0 a aproximadamente el 10 %);
- 10 (2) ácido succínico (de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 95 %); ácido tereftálico (de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 70 %); 1,4-butanodiol (de aproximadamente el 90 al 100 %); y diol de modificación (del 0 a aproximadamente el 10 %); y
- 15 (3) ácido adípico (de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 75 %); ácido tereftálico (de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 70 %); 1,4-butanodiol (de aproximadamente el 90 al 100 %); y diol de modificación (del 0 a aproximadamente el 10 %).

En una realización, se seleccionan uno o más dioles de modificación de 1,4-ciclohexanodimetanol, trietilenglicol, polietilenglicol y neopentilglicol. Algunos AAPE pueden ser copoliésteres lineales, ramificados o de cadena extendida que comprenden de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 60 por ciento en moles de residuos de ácido adípico, de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 50 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y al menos el 95 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol. Incluso más preferiblemente, los residuos de ácido adípico están presentes en la cantidad de desde aproximadamente el 55 hasta aproximadamente el 60 por ciento en moles, los residuos de ácido tereftálico están presentes en la cantidad de desde aproximadamente el 40 hasta aproximadamente el 45 por ciento en moles y los residuos de 1,4-butanodiol están presentes en la cantidad de desde aproximadamente el 95 hasta el 100 por ciento en moles. Tales composiciones se han puesto a disposición comercial hace poco con el nombre comercial copoliéster Eastar Bio® de Eastman Chemical Company, Kingsport, TN.

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

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

55 Además, los polímeros "flexibles" (A) tienen una concentración en un intervalo de desde el 15-25 % en peso de la combinación de polímeros biodegradables.

Cualquiera de los biopolímeros, incluyendo pero sin limitarse al AAPE, puede contener opcionalmente, los residuos de un agente de ramificación. En una realización, los intervalos de porcentaje en peso para el agente de ramificación son de desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 2 en peso (% en peso en esta invención se refiere a % en peso), preferiblemente de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1 % en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 0,5 % en peso basándose en el peso total del AAPE. El agente de ramificación tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 50 a aproximadamente 5000, más preferiblemente de aproximadamente 92 a aproximadamente 3000, y una funcionalidad de aproximadamente 3 a aproximadamente 6. Por ejemplo, el agente de ramificación puede ser el residuo esterificado de un polioliol que tiene de 3 a 6 grupos hidroxilo, un ácido policarboxílico que tiene 3 o 4 grupos carboxilo (o grupos equivalentes formadores de éster) o un ácido hidroxilo que tiene un total de 3 a 6 grupos hidroxilo y carboxilo.

Los polioles de bajo peso molecular representativos que pueden emplearse como agentes de ramificación incluyen glicerol, trimetilolpropano, trimetiloetano, polietertrioles, glicerol, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, 1,2,6-hexanotriol, sorbitol, 1,1,4,4,-tetrakis(hidroxiometil)ciclohexano, tris(2-hidroxiethyl)isocianurato y dipentaeritritol. Ejemplos de agente de ramificación particulares de polioles de mayor peso molecular (PM 400-3000) son trioles derivados mediante condensación de óxidos de alquileo que tienen de 2 a 3 carbonos, tales como óxido de etileno y óxido de propileno con iniciadores de polioli. Los ácidos policarboxílicos representativos que pueden usarse como agentes de ramificación incluyen ácido hemimelítico, ácido trimelítico (1,2,4-benzenotricarboxílico) y anhídrido, ácido trimésico (1,3,5-benzenotricarboxílico), ácido piromelítico y anhídrido, ácido benzenotetracarboxílico, ácido benzofononatetracarboxílico, ácido 1,1,2,2-etano-tetracarboxílico, ácido 1,1,2-etanotricarboxílico, ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico y ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico. Aunque los ácidos pueden usarse como tales, preferiblemente se usan en la forma de sus ésteres alquílicos inferiores o sus anhídridos en aquellos casos en los que pueden formarse anhídridos cíclicos. Los hidroxiácidos representativos como agentes de ramificación incluyen ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido 3-hidroxi-glutárico, ácido mícico, ácido trihidroxi-glutárico, anhídrido 4-carboxifáltico, ácido hidroxiisofáltico y ácido 4-(betahidroxiethyl)ftáltico. Tales hidroxiácidos contienen una combinación de 3 o más grupos hidroxilo y carboxilo. Los agentes de ramificación especialmente preferidos incluyen ácido trimelítico, ácido trimésico, pentaeritritol, trimetilolpropano y 1,2,4-butanotriol.

Los poliésteres alifáticos-aromáticos de la invención pueden comprender también uno o más monómeros que contienen iones para aumentar su viscosidad en estado fundido. Se prefiere que el monómero que contiene iones se seleccione de sales de ácido sulfoisofáltico o un derivado del mismo. Un ejemplo típico de este tipo de monómero es el ácido sodiosulfoisofáltico o el éster dimetilico de sodiosulfoisofáltico. El intervalo de concentración preferido para los monómeros que contienen iones es de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 5,0 % en moles, y, más preferiblemente, de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 2,0 % en moles, basándose en los moles totales de residuos ácidos.

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

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

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

Diisocianatos representativos son 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y metilenbis(2-isocianatociclohexano). El diisocianato preferido es diisocianato de hexametileno. Los intervalos de porcentaje en peso son preferiblemente de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 3,5 % en peso, basándose en el porcentaje en peso total del AAPE, y lo más preferiblemente de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 2,5 % en peso. También es posible en principio emplear compuestos de isocianato trifuncional que pueden contener grupos isocianurato y/o biurea con una funcionalidad de no menos de tres, o para reemplazar los compuestos de diisocianato parcialmente por tri- o poliisocianatos.

Los AAPE de la presente invención se preparan fácilmente a partir de los ácidos dicarboxílicos, ésteres, anhídridos o sales apropiados, las mezclas apropiadas de diol o diol, y cualquier agente de ramificación usando condiciones típicas de reacción de policondensación. Pueden elaborarse por medio de modos de operación continua, semicontinua y discontinua y pueden usar una variedad de tipos de reactores. Los ejemplos de tipos de reactor adecuados incluyen, pero no se limitan a, reactores de tanque con agitación, de tanque con agitación continua, de suspensión, tubulares, de película limpia, de película descendente o de extrusión. El término "continuo" tal como se usa en el presente documento significa un proceso en el que se introducen reactivos y los productos se retiran simultáneamente de manera ininterrumpida. Por "continuo" quiere decirse que el proceso es sustancial o completamente continuo en funcionamiento en contraste con un proceso "discontinuo". "Continuo" no pretende de ninguna manera prohibir interrupciones normales en la continuidad del proceso debido, por ejemplo, a la puesta en

marcha, el mantenimiento del reactor o los periodos de apagado programados. El término proceso “discontinuo”, tal como se usa en el presente documento, significa un proceso en el que todos los reactivos se añaden al reactor y luego se procesan de acuerdo con un transcurso de reacción predeterminado durante el cual no se alimenta material o se retira del reactor. El término “semicontinuo” significa un proceso en el que algunos de los reactivos se cargan al comienzo del proceso y los reactivos restantes se alimentan continuamente a medida que avanza la reacción. Alternativamente, un proceso semicontinuo también puede incluir un proceso similar a un proceso discontinuo en el que todos los reactivos se añaden al comienzo del proceso, excepto porque uno o más de los productos se retiran continuamente a medida que avanza la reacción. El proceso funciona ventajosamente como un proceso continuo por razones económicas y para producir una coloración superior del polímero, ya que el aspecto del copoliéster puede deteriorarse si se deja que resida en un reactor a una temperatura elevada durante un período demasiado largo.

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

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

Para garantizar que la reacción del componente de diol y componente de ácido dicarboxílico mediante una reacción de intercambio de éster se conduce hasta su finalización, a veces es deseable emplear de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 2,5 moles de componente de diol con respecto a un mol de componente de ácido dicarboxílico. Los expertos habituales en la técnica entenderán, sin embargo, que la razón de componente de diol con respecto a componente de ácido dicarboxílico se determina generalmente mediante el diseño del reactor en el que se produce el proceso de reacción.

En la preparación de copoliéster mediante esterificación directa, es decir, a partir de la forma de ácido del componente de ácido dicarboxílico, se producen poliésteres haciendo reaccionar el ácido dicarboxílico o una mezcla de ácidos dicarboxílicos con el componente de diol o una mezcla de componentes de diol y el componente de monómero de ramificación. La reacción se lleva a cabo a una presión de desde aproximadamente 7 kPa manométricos (1 psig) hasta aproximadamente 1379 kPa manométricos (200 psig), preferiblemente de menos de 689 kPa (100 psig) para producir un producto de copoliéster de bajo peso molecular que tiene un grado de polimerización promedio de desde aproximadamente 1,4 hasta aproximadamente 10. Las temperaturas empleadas durante la reacción de esterificación directa oscilan normalmente entre aproximadamente 180 °C y aproximadamente 280 °C, más preferiblemente que oscilan entre aproximadamente 220 °C y aproximadamente 270 °C. Este polímero de bajo peso molecular puede entonces polimerizarse mediante una reacción de

policondensación. El polímero comercializado actualmente con el nombre ECOFLEX por BASF tiene una temperatura de transición vítrea de -33 °C y un intervalo de fusión de 105 °C a -115 °C.

La policaprolactona (PCL) también es un poliéster alifático blando biodegradable, polímero (A), útil en la invención que tiene un punto de fusión relativamente bajo y una temperatura de transición vítrea muy baja. Se denomina así porque se forma polimerizando  $\epsilon$ -caprolactona. La temperatura de transición vítrea de PCL es de -60 °C y el punto de fusión es solamente de 60 °C. Debido a esto, la PCL y otros poliésteres alifáticos similares con bajos puntos de fusión son difíciles de procesar mediante técnicas convencionales tales como soplado de película y moldeo por soplado. Las películas hechas de PCL son pegajosas cuando se extruyen y tienen baja resistencia a la fusión a más de 130 °C. Además, la lenta cristalización de este polímero provoca que las propiedades cambien a lo largo del tiempo. Combinar PCL con otros polímeros mejora la procesabilidad de PCL. Una PCL común es TONE, fabricada por Union Carbide. Otros fabricantes de PCL incluyen Daicel Chemical, Ltd. y Solvay.

La  $\epsilon$ -caprolactona es un compuesto de anillo de siete miembros que se caracteriza por su reactividad. La escisión tiene lugar habitualmente en el grupo carbonilo. La  $\epsilon$ -caprolactona se prepara normalmente a partir de ciclohexanona mediante un proceso de peroxidación. La PCL es un poliéster hecho mediante polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona. Puede prepararse PCL de mayor peso molecular bajo la influencia de una amplia variedad de catalizadores, tales como alquilos de aluminio, composiciones organometálicas, tales como alquilos de metales del grupo Ia, IIa, IIb o IIIa, reactivos de Grignard, dialquilos de metales del grupo II, calcio u otras amidas de metal o amidas de alquilo, productos de reacción de hexamoniatos alcalinotérreos, óxidos alcalinos y acetonitrilo, trialcóxidos de aluminio, aluminio alcalinotérreo o hidruros de boro, hidruros de metales alcalinos o alcalinotérreos o metales alcalinos solos. Se prepara normalmente PCL mediante iniciación con un diol alifático (HO--R--OH), que forma un grupo de extremo terminal.

Otro poliéster alifático "flexible", polímero (A), que puede usarse en la fabricación de las combinaciones de polímeros de la invención es copolímero de polihidroxibutirato-hidroxicvalerato (PHBV), que se fabrica usando una fermentación inducida por microbios. Un copoliéster de PHBV de este tipo lo fabrica Monsanto Company y tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 0 °C y un punto de fusión de aproximadamente 170 °C.

En el proceso de fermentación de la fabricación de PHBV, una única especie de bacteria convierte las materias primas de maíz y patata en un copolímero de constituyentes de polihidroxibutirato e hidroxicvalerato. Al manipular las materias primas, las proporciones de los dos segmentos de polímero pueden variarse para elaborar diferentes calidades de material. Todas las calidades son resistentes a la humedad al tiempo que siguen siendo biodegradables. Los productores mundiales de PHBV son Monsanto, con su producto BIOPOL, y METABOLIX, con sus diversas calidades de polihidroxialcanoatos (PHA).

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

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

Se fabrican poliésteres alifáticos a base de ácido succínico según un proceso de dos etapas patentado de preparación de poliésteres alifáticos de succinato con altos pesos moleculares y propiedades físicas útiles. En una primera etapa, se elabora un prepolímero de poliéster alifático terminado en hidroxilo de bajo peso molecular a partir de un glicol y un ácido dicarboxílico alifático. Esta polimerización se cataliza mediante un catalizador de titanio tal como tetraisopropiltitanato, tetraisopropoxititanio, dibutoxidiacetoacetoxititanio o tetrabutiltitanato. En la segunda etapa, se elabora un poliéster de alto peso molecular haciendo reaccionar un diisocianato, tal como diisocianato de hexametileno (HMDI) con un prepolímero de poliéster. Algunos fabricantes fabrican PBS haciendo reaccionar en primer lugar 1,4-butanodiol con ácido succínico en una reacción de condensación para formar un prepolímero y después haciendo reaccionar el prepolímero con HMDI como extensor de cadena.

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

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

En general, los biopolímeros (B) que pueden caracterizarse como que son generalmente “rígidos” o menos flexibles incluyen los polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea mayor de aproximadamente 10 °C. Los biopolímeros rígidos (B) tendrán una temperatura de transición vítrea mayor de aproximadamente 20 °C. En otras realizaciones de la invención, los biopolímeros rígidos (B) tendrán una temperatura de transición vítrea de más de aproximadamente 30 °C, y lo más preferiblemente mayor de más de 40 °C.

Además, los polímeros “rígidos” (B) son generalmente más cristalinos que los polímeros (A). Los polímeros rígidos (B) tienen una concentración en un intervalo desde el 50-75 %, preferiblemente el 50-60 % en peso de la combinación de polímeros biodegradables. El polímero biodegradable rígido (B) se basa en poli(ácido láctico) (PLA) (tal como los fabricados por Cargill-Dow Polymers y Dianippon Ink). PLA es un material termoplástico fuerte que puede moldearse por inyección, extruirse, termoformarse, o usarse como fibras hiladas o sopladas por fusión para producir artículos no tejidos. Estos polímeros de ácido láctico (Mn = 50 000-110 000) son termoplásticos fuertes que pueden fabricarse para dar productos útiles que pueden descomponerse por bacterias del suelo comunes. Las posibles aplicaciones de PLA incluyen recubrimientos de papel para envasado (cajas de alimentos y bebidas), espumas de plástico para comida rápida, recipientes aptos para microondas, y otros productos de consumo tales como pañales desechables o bolsas para desechos del jardín. PLA puede ser un homopolímero o puede copolimerizarse con glicólidas, lactonas u otros monómeros. Una característica particularmente atractiva de polímeros a base de PLA es que se derivan de productos agrícolas renovables.

Debido a que el ácido láctico es difícil de polimerizar directamente a polímeros altos en una sola etapa a escala comercial, la mayoría de las empresas emplean un proceso de dos pasos. El ácido láctico se oligomeriza en primer lugar en una cadena lineal con un peso molecular de menos de 3000 mediante la eliminación del agua. El oligómero se despolimeriza luego a lactida, que es un dímero cíclico que consiste en dos moléculas de ácido láctico condensadas. Este anillo de seis miembros se purifica y se somete a polimerización por apertura de anillo para producir poli(ácido láctico) con un peso molecular de 50 000-110 000.

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

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

Otro polímero rígido (B) que puede usarse dentro de las combinaciones de polímeros de la invención se conoce como CPLA, que es un derivado de PLA y lo comercializa Dianippon Ink. Se comercializan dos clases de CPLA y se denominan “CPLA rígido” y “CPLA flexible”, ambos de los cuales son polímeros “rígidos” tal como ese término se ha definido en el presente documento. CPLA duro tiene una temperatura de transición vítrea de 60 °C, mientras que CPLA blando tiene una temperatura de transición vítrea de 51 °C.

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

Ambos polímeros (A) y polímeros (B) pueden tener una viscosidad inherente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,0 decilitros/gramos tal como se mide a una temperatura de 25 °C para una muestra de 0,5 g en 100 ml de una disolución de 60/40 partes en peso de fenol/tetracloroetano.

La invención también puede comprender compatibilizadores en la cantidad del 0,25 al 10 % en peso. Aunque puede usarse cualquiera de los compatibilizadores conocidos en la técnica, una realización de la invención incluye compatibilizadores que son poliácridatos miscibles con poli(ácido láctico). En otra realización, los compatibilizadores contienen metilmetacrilato y/o metacrilato de glicidilo.

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

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

Los ejemplos de retardantes de la llama que contienen fósforo incluyen fosfato de tributilo, fosfato de trietilo, fosfato

de tri-butoxietilo, fosfato de *t*-butilfenildifenilo, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de etildimetilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de trilaurilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixilenilo, difenilfosfato de *t*-butilfenilo, bis(fosfato de difenilo) de resorcinol, fosfato de tribencilo, fosfato de feniletilo, tionofosfato de trimetilo, tionofosfato de feniletilo, metilfosfonato de dimetilo, metilfosfonato de dietilo, pentilfosfonato de dietilo, metilfosfonato de dilaurilo, metilfosfonato de difenilo, metilfosfonato de dibencilo, cresilfosfonato de difenilo, cresilfosfonato de dimetilo, metiltionofosfonato de dimetilo, difenilfosfinato de fenilo, difenilfosfinato de bencilo, difenilfosfinato de metilo, óxido de trimetilfosfina, óxido de trifenilfosfina, óxido de tribencilfosfina, óxido de 4-metildifenilfosfina, fosfito de trietilo, fosfito de tributilo, fosfito de trilaurilo, fosfito de trifenilo, fosfito de tribencilo, fosfito de fenildietilo, fosfito de fenildimetilo, fosfito de bencildimetilo, metilfosfonito de dimetilo, pentilfosfonito de dietilo, metilfosfonito de difenilo, metilfosfonito de dibencilo, cresilfosfonito de dimetilo, dimetilfosfinito de metilo, dietilfosfinito de metilo, difenilfosfinito de fenilo, difenilfosfinito de metilo, difenilfosfinito de bencilo, trifenilfosfina, tribencilfosfina y metildifenilfosfina.

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

El retardante de la llama puede añadirse a las combinaciones de polímeros a una concentración de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso basándose en el peso total de la composición de copoliéster. Otras realizaciones de los niveles del retardante de la llama son de aproximadamente el 7 % en peso a aproximadamente el 35 % en peso, de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso y de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso. Las composiciones de copoliéster de retardante de la llama de la presente invención dan normalmente una calificación de V2 o mayor en una prueba de quemado UL94. Además, las composiciones de copoliéster de retardante de la llama normalmente dan una velocidad de quemado de 0 en la Norma de seguridad de vehículos de motor federal 302 (normalmente denominada FMVSS 302).

También pueden incluirse estabilizadores oxidativos en las combinaciones de polímeros de la presente invención para evitar la degradación oxidativa durante el procesamiento del material fundido o semifundido sobre los rodillos. Tales estabilizadores incluyen ésteres tales como tiodipropionato de diestearilo o tiodipropionato de dilaurilo; estabilizadores fenólicos tales como IRGANOX® 1010 disponible de Ciba-Geigy AG, ETANOX® 330 disponible de Ethyl Corporation e hidroxitolueno butilado; y estabilizadores que contienen fósforo tales como Irgafos® disponible de Ciba-Geigy AG y estabilizadores WESTON® disponibles de GE Specialty Chemicals. Estos estabilizadores pueden usarse solos o en combinaciones.

Además, las combinaciones de polímeros pueden contener tintes, pigmentos y adyuvantes de procesamiento tales como, por ejemplo, cargas, agentes mateantes, agentes antibloqueo, agentes antiestáticos, agentes de soplado, fibras cortadas, vidrio, modificadores del impacto, negro de carbono, talco, TiO<sub>2</sub> y similares según se desee. Pueden añadirse colorantes, a veces denominados tinturas, para conferir un tono neutro y/o luminosidad al copoliéster y el producto de uso final. La combinación de polímeros también contiene el 5-25 % en peso, preferiblemente el 10-20 % en peso de carbonato de calcio (C), que es un adyuvante del procesamiento para alterar las propiedades de superficie de la composición y/o para potenciar el flujo. En el contexto de la invención, se ha descubierto que el carbonato de calcio también puede funcionar alterando el pH del entorno de compostaje y también puede acelerar el proceso de biodegradación.

Se prefiere que las combinaciones de polímeros de la invención tengan una resistencia al impacto Izod sin entalla según la norma ASTM D256 de al menos 9 pies-libras/pulgada a 0 °C y a 23 °C, y en otra realización, al menos 20 pies-libras/pulgada a 23 °C.

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

concentraciones de diversos aditivos.

Los ejemplos representativos de los aditivos biodegradables que pueden incluirse en las composiciones de copoliéster de esta invención incluyen celulosa microcristalina, poli(ácido láctico), polihidroxibutirato, polihidroxivalerato, poli(alcohol vinílico), almidón termoplástico u otros hidratos de carbono, o combinación de los mismos. Preferiblemente, el aditivo biodegradable es un almidón termoplástico. Un almidón termoplástico es un almidón que se ha gelatinizado mediante coccción por extrusión para conferir una estructura cristalina desorganizada. Tal como se usa en el presente documento, almidón termoplástico pretende incluir "almidón desestructurado" así como "almidón gelatinizado", tal como se describe, por ejemplo, en Bastioli, C. Degradable Polymers, 1995, Chapman & Hall: Londres, páginas 112-137. Por gelatinizado, quiere decirse que los gránulos de almidón están lo suficientemente hinchados y rotos que forman una dispersión viscosa suave en el agua. La gelatinización se efectúa mediante cualquier procedimiento conocido tal como calentamiento en presencia de agua o una disolución acuosa a temperaturas de aproximadamente 60 °C. La presencia de un álcali fuerte se sabe que facilita este proceso. El almidón termoplástico puede prepararse a partir de cualquier almidón no modificado de granos de cereales o tubérculos tales como maíz, trigo, arroz, patata y tapioca, a partir de los componentes amilosa y amilopectina del almidón, a partir de productos de almidón modificados tales como almidones parcialmente despolimerizados y almidones derivatizados, y también a partir de copolímeros de injerto de almidón. Están disponibles comercialmente almidones termoplásticos de National Starch Company.

Los diversos componentes de las composiciones de copoliéster tales como, por ejemplo, el retardante de la llama, aditivo de liberación, otros adyuvantes del procesamiento y tinturas, pueden combinarse en procesos discontinuos, semicontinuos o continuos. Pueden prepararse fácilmente lotes a pequeña escala en cualquier dispositivo de mezclado de alta intensidad bien conocido por los expertos en la técnica, tal como mezcladoras Banbury, antes del calandrado u otro procesamiento térmico. Los componentes también pueden combinarse en disolución en un disolvente apropiado. El método de combinación en estado fundido incluye combinar el copoliéster, aditivo y cualquier componente no polimerizado adicional a una temperatura suficiente para fundir al menos parcialmente el copoliéster. La combinación puede enfriarse y granularse para su uso adicional o la combinación en estado fundido puede procesarse directamente a partir de esta combinación en estado fundido para dar una película o lámina o artículo moldeado, por ejemplo. El término "fusión" tal como se usa en el presente documento incluye, pero no se limita a, solamente ablandar el AAPE. Para métodos de mezclado en estado fundido conocidos generalmente en la técnica de polímeros, véase "Mixing and Compounding of Polymers" (I. Manas-Zloczower & Z. Tadmor editores, Carl Hanser Verlag Publisher, 1994, Nueva York, N. Y.). Cuando se desea un producto coloreado (por ejemplo lámina, artículo moldeado o película) pueden incluirse pigmentos o colorantes en la composición de copoliéster durante la reacción del diol y el ácido dicarboxílico o pueden combinarse en estado fundido con el copoliéster preformado. Un método preferido de incluir colorantes es usar un colorante que tiene compuestos coloreados orgánicos térmicamente estables que tienen grupos reactivos de modo que el colorante se copolimeriza y se incorpora en el copoliéster para mejorar su tono. Por ejemplo, colorantes tales como tintes que presentan grupos hidroxilo y/o carboxilo reactivos, incluyendo pero sin limitarse a, antraquinonas sustituidas azules y rojas, pueden copolimerizarse en la cadena de polímero. Cuando se emplean tintes como colorantes, pueden añadirse al proceso de reacción de copoliéster después de un intercambio de éster o reacción de esterificación directa.

Las composiciones de polímeros de la invención comprenden un plastificante combinado con un polímero tal como se describe en el presente documento. La presencia del plastificante es útil para potenciar la flexibilidad y las buenas propiedades mecánicas de la película o lámina u objeto moldeado resultante. El plastificante también ayuda a reducir la temperatura de procesamiento de los poliésteres. Los plastificantes comprenden normalmente uno o más anillos aromáticos. Los plastificantes preferidos son solubles en el poliéster tal como se indica disolviendo una película de 5 milésimas de pulgada de grosor (0,127 mm) del poliéster para producir una disolución transparente a una temperatura de 160 °C o menos. Más preferiblemente, los plastificantes son solubles en el poliéster tal como se indica disolviendo una película de 5 milésimas de pulgada de grosor (0,127 mm) del poliéster para producir una disolución transparente a una temperatura de 150 °C o menos. La solubilidad del plastificante en el poliéster puede determinarse tal como sigue:

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

Ejemplos de plastificantes potencialmente útiles en la invención son tal como sigue:

Tabla A –Plastificantes

<b>Derivados de ácido adípico</b>
Adipato de dicaprilo
Di-(adipato de 2-etilhexilo)
Adipato de di( <i>n</i> -heptilo, <i>n</i> -nonilo)
Adipato de diisobutilo
Adipato de diisodecilo
Adipato de dinonilo
Adipato de di-(tridecilo)
<b>Derivados de ácido azelaico</b>
Di-(azelato de 2-etilhexilo)
Azelato de diisodecilo
Azelato de diisocilo
Azelato de dimetilo
Azelato de di- <i>n</i> -hexilo
<b>Derivados de ácido benzoico</b>
Dibenzoato de dietilenglicol (DEGDB)
Dibenzoato de dipropilenglicol
Dibenzoato de propilenglicol
Dibenzoato de polietilenglicol 200
Dibenzoato de neopentilglicol
<b>Derivados de ácido cítrico</b>
Citrato de acetil-tri- <i>n</i> -butilo
Citrato de acetiltrietilo
Citrato de tri- <i>n</i> -butilo
Citrato de trietilo
<b>Derivados de ácido de dímero</b>
Bis-(dimerato de 2-hidroxi-etilo)
<b>Derivados de epoxi</b>
Aceite de linaza epoxidado
Aceite de soja epoxidado
Epoxitalato de 2-etilhexilo
<b>Derivados de ácido fumárico</b>
Fumarato de dibutilo
<b>Derivados de glicerol</b>
Tribenzoato de glicerol
Triacetato de glicerol
Diacetato-monolaurato de glicerol
<b>Derivado de isobutirato</b>
2,2,4-Trimetil-1,3-pentanodiol, diisobutirato
Diisobutirato de texanol
<b>Derivados de ácido isoftálico</b>
Isoftalato de dimetilo
Isoftalato de difenilo
Ftalato de di- <i>n</i> -butilo
<b>Derivados de ácido láurico</b>
Laurato de metilo
<b>Derivado de ácido linoleico</b>
Linoleato de metilo, 75 %
<b>Derivados de ácido maleico</b>
Maleato de di-(2-etilhexilo)
Maleato de di- <i>n</i> -butilo
<b>Melitados</b>
Trimelitato de tricaprilo
Trimelitato de triisodecilo
Trimelitato de tri-( <i>n</i> -octilo, <i>n</i> -decilo)
Trimelitato de triisonilo
<b>Derivados de ácido mirístico</b>
Miristato de isopropilo
<b>Derivados de ácido oleico</b>
Oleato de butilo

Monooleato de glicerol
Trioleato de glicerol
Oleato de metilo
Oleato de <i>n</i> -propilo
Oleato de tetrahidrofurfurilo
<b>Derivados de ácido palmítico</b>
Palmitato de isopropilo
Palmitato de metilo
<b>Derivados de parafina</b>
Cloroparafina, cloro al 41 %
Cloroparafina, cloro al 50 %
Cloroparafina, cloro al 60 %
Cloroparafina, cloro al 70 %
<b>Derivados de ácido fosfórico</b>
Fosfato de 2-etilhexildifenilo
Fosfato de isodecildifenilo
Fosfato de <i>t</i> -butilfenildifenilo
Resorcinol bis(fosfato de difenilo) (RDP)
RDP al 100 %
Combinación del 75 % de RDP, el 25 % de DEGDB (en peso)
Combinación del 50 % de RDP, el 50 % de DEGDB (en peso)
Combinación del 25 % de RDP, el 75 % de DEGDB (en peso)
Fosfato de tri-butoxietilo
Fosfato de tributilo
Fosfato de tricresilo
Fosfato de trifenilo
<b>Derivados de ácido ftálico</b>
Ftalato de butilbencilo
Ftalato de texanolbencilo
Ftalato de butiloctilo
Ftalato de dicapriilo
Ftalato de dicitlohexilo
Ftalato de di-(2-etilhexilo)
Ftalato de dietilo
Ftalato de dihexilo
Ftalato de diisobutilo
Ftalato de diisodecilo
Ftalato de diisoheptilo
Ftalato de diisononilo
Ftalato de diisooctilo
Ftalato de dimetilo
Ftalato de ditridecilo
Ftalato de diundecilo
<b>Derivados de ácido ricinoleico</b>
Ricinoleato de butilo
Tri(acetil)ricinoleato de glicerol
Ricinoleato de metilacetilo
Ricinoleato de metilo
Ricinoleato de <i>n</i> -butilacetilo
Ricinoleato de propilenglicol
<b>Derivados de ácido sebácico</b>
Sebacato de dibutilo
Sebacato de di-(2-etilhexilo)
Sebacato de dimetilo
<b>Derivados de ácido esteárico</b>
Monoestearato de etilenglicol
Monoestearato de glicerol
Isoestearato de isopropilo
Estearato de metilo
Estearato <i>n</i> -butilo

Monoestearato de propilenglicol
<b>Derivados de ácido succínico</b>
Succinato de dietilo
<b>Derivados de ácido sulfónico</b>
<i>o,p</i> -Toluenosulfonamida de <i>N</i> -etilo
<i>o,p</i> -Toluenosulfonamida

La solubilidad de los plastificantes también puede predecirse usando determinaciones de parámetros de solubilidad tal como describen Michael M. Coleman, John E. Graf y Paul C. Painter, en su libro, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, se atribuyeron valores de solubilidad a diversos plastificantes en la prueba. Puede atribuirse un valor de solubilidad a EASTAR™ BIO de 10,17 (cal/cc)<sup>1/2</sup>. La evaluación de los datos experimentales por Coleman y colaboradores, con una comparación con valores de solubilidad de cada plastificante sugiere que si un disolvente/plastificante se encuentra dentro de 2 (cal/cc)<sup>1/2</sup> más o menos del valor atribuido para el polímero, el disolvente/plastificante será compatible en cierto nivel con el polímero. Además, cuanto más próximos sean los valores de solubilidad del plastificante a los del copoliéster de AAPE, más compatible será. Sin embargo, los parámetros de solubilidad no son absolutos no son absolutos puesto que muchas fuerzas actúan en conjunto cuando se encuentran dos moléculas, especialmente puesto que el plastificante/disolvente es extremadamente pequeño en comparación con la macromolécula de un polímero y simplemente que hay algunos que no son meramente el material denominado. Por ejemplo, en el caso de dibenzoato de dipropilenglicol, el material preparado comercialmente puede incluir niveles de monobenzoato de dipropilenglicol, dibenzoato de propilenglicol y su monobenzoato así como el potencial de múltiples grupos polipropilenglicol.

Una prueba similar a la anterior se describe en *The Technology Of Plasticizers*, de J. Kern Sears y Joseph R. Darby, publicado por la Society Of Plastic Engineers/Wiley & Sons, Nueva York, 1982, págs. 136-137. En esta prueba, se coloca un grano del polímero en una gota de plastificante sobre una platina de microscopio calentada. Si el polímero desaparece, entonces se solubiliza. Los plastificantes también pueden clasificarse según su parámetro de solubilidad. El parámetro de solubilidad, o raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva, de un plastificante puede calcularse mediante el método descrito por Coleman *et al.*, *Polymer* 31, 1187 (1990). Los plastificantes más preferido tendrán un parámetro de solubilidad ( $\delta$ ) en el intervalo de aproximadamente 8,17 a aproximadamente 12,17 (cal/cc)<sup>1/2</sup>. Se entiende generalmente que el parámetro de solubilidad del plastificante debe estar dentro de 2,0 unidades del parámetro de solubilidad del poliéster, preferiblemente menos de 1,5 unidades del parámetro de solubilidad del poliéster, y más preferiblemente, menos de 1,0 unidades del parámetro de solubilidad del poliéster.

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

En una realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en *N*-etil-*o,p*-toluenosulfonamida, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de tributilo, fosfato de *t*-butilfenildifenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (cloro al 60 %), cloroparafina (cloro al 50 %), succinato de dietilo, maleato de di-*n*-butilo, maleato de di-(2-etilhexilo), estearato de *n*-butilo, citrato de acetiltriétilo, citrato de triétilo, citrato de tri-*n*-butilo, citrato de acetil-tri-*n*-butilo, oleato de metilo, fumarato de dibutilo, adipato de diisobutilo, azelato de dimetilo, aceite de linaza epoxidado, monooleato de glicerol, ricinoleato de metilacetilo, ricinoleato de *n*-butilacetilo; ricinoleato de propilenglicol, dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-*n*-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de butilbencilo o triacetato de glicerol.

En una segunda realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en *N*-etil-*o,p*-toluenosulfonamida, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de tributilo, fosfato de *t*-butilfenildifenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (cloro al 60 %), cloroparafina (cloro al 50 %), succinato de dietilo, maleato de di-*n*-butilo, maleato de di-(2-etilhexilo), estearato de *n*-butilo, citrato de acetiltriétilo, citrato de triétilo, citrato de tri-*n*-butilo, azelato de dimetilo, dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-*n*-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de butilbencilo o triacetato de glicerol.

En una tercera realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en *N*-etil-*o,p*-toluenosulfonamida, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de *t*-butilfenildifenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (cloro al 60 %), cloroparafina (cloro al 50 %), succinato de dietilo, maleato de di-*n*-butilo, estearato de *n*-butilo, dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-*n*-butilo, ftalato de diisobutilo o ftalato de butilbencilo.

En una cuarta realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en *N*-etil-*o,p*-toluenosulfonamida, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de *t*-butilfenildifenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (cloro al 60 %), dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-*n*-butilo o ftalato de butilbencilo.

En una quinta realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en *N*-etil-*o,p*-toluenosulfonamida, fosfato de *t*-butilfenildifenilo, fosfato de tricresilo, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo o ftalato de butilbencilo.

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

En una séptima realización, dibenzoato de dietilenglicol es el plastificante preferido.

Por el término “biodegradable”, tal como se usa en el presente documento en referencia a los AAPE, polímeros (A) y (B), combinaciones de polímeros, película y lámina, retardantes de la llama y aditivos de la presente invención, significa que las composiciones, película y lámina de poliéster de esta invención se degradan bajo influencias medioambientales en un lapso de tiempo apropiado y demostrable tal como se define, por ejemplo, por el método de la norma ASTM D6340-98, titulado “Standard Test Methods for Determining Aerobic Biodegradation of Radiolabeled Plastic Materials in an Aqueous or Compost Environment”. Los AAPE, polímeros (A) y (B), película y lámina, retardantes de la llama y aditivos de la presente invención también pueden ser “biodesintegrables”, lo que significa que estos materiales se fragmentan fácilmente en un entorno de compostaje tal como se determina mediante el método DIN 54900. El peso molecular del AAPE, composición, película y lámina se reducen inicialmente en el entorno mediante la acción del calor, agua, aire, microbios y otros factores. Esta reducción de peso molecular da como resultado una pérdida de propiedades físicas (resistencia de película) y a menudo rotura de la película. Una vez que el peso molecular del AAPE es lo suficientemente bajo, los microbios asimilan entonces los monómeros u oligómeros. En un entorno aerobio, estos monómeros u oligómeros se oxidan en última instancia a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y nueva biomasa celular. En un medio anaerobio, los monómeros u oligómeros se oxidan en última instancia a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, acetato, metano y biomasa celular. La biodegradación satisfactoria requiere que se establezca contacto físico directo entre el material biodegradable y la población microbiana activa o las enzimas producidas por la población microbiana activa. Una población microbiana activa útil para degradar las películas, copoliésteres y composiciones de copoliéster de la invención puede obtenerse generalmente de cualquier planta de tratamiento de aguas residuales municipales o industriales o planta de compostaje. Además, la biodegradación satisfactoria requiere que se cumplan determinados requisitos físicos y químicos mínimos tales como pH, temperatura, concentración de oxígeno, nutrientes apropiados y nivel de humedad adecuado.

El compostaje puede definirse como la degradación y conversión microbianas de residuos orgánicos sólidos en el suelo. Una de las características clave de las pilas de compostaje es que se calientan ellas mismas; el calor es un subproducto natural de la descomposición metabólica de la materia orgánica. Dependiendo del tamaño de la pila, o de su capacidad para aislar, el calor puede quedar atrapado y hacer que la temperatura interna aumente. La degradación eficaz dentro de las pilas de compostaje depende de que se produzca una progresión o sucesión natural de poblaciones microbianas. Inicialmente, la población microbiana del compostaje está dominada por especies mesófilas (temperaturas de crecimiento óptimas entre 20 °C y 45 °C).

El proceso comienza con la proliferación de la microflora mesófila indígena y el metabolismo de la materia orgánica. Esto da como resultado la producción de grandes cantidades de calor metabólico que elevan las temperaturas internas de la pila hasta aproximadamente 55 °C-65 °C. La temperatura más alta actúa como una presión selectiva que favorece el crecimiento de las especies termófilas por un lado (intervalo de crecimiento óptimo entre 45 °C-60 °C), mientras que inhibe a las mesófilas por el otro.

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

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

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

Los términos “partícula” o “carga particulada” deben interpretarse de manera amplia para incluir partículas de carga que tienen cualquiera de una variedad de diferentes formas y razones de aspecto. En general, las “partículas” son aquellos sólidos que tienen una razón de aspecto (es decir, la razón de longitud con respecto a grosor) de menos de 10:1. Los sólidos que tienen una razón de aspecto mayor de aproximadamente 10:1 pueden entenderse mejor como “fibras”, tal como ese término se definirá y comentará a continuación en el presente documento.

Prácticamente cualquier carga conocida, ya sea inerte o reactiva, puede incorporarse en las combinaciones de polímeros biodegradables. En general, añadir una carga inorgánica tenderá a reducir en gran medida el coste de la combinación de polímeros resultante. Si se usa una cantidad relativamente pequeña de carga inorgánica, los efectos sobre la resistencia de la composición final se minimizan, mientras que la adición de una cantidad relativamente grande de carga inorgánica tenderá a maximizar esos efectos. En aquellos casos en los que la adición de la carga inorgánica tenderá a restar valor a un parámetro físico crítico, tal como la resistencia a la tracción o la flexibilidad, solo debe añadirse una determinada cantidad de la carga con el fin de reducir el coste de la composición resultante y al mismo tiempo conservar las propiedades mecánicas adecuadas requeridas para el uso previsto. Sin embargo, en aquellos casos en los que añadir la carga inorgánica mejorará una o más propiedades físicas deseadas de una aplicación dada, tal como la rigidez, la resistencia a la compresión, puede ser deseable maximizar la cantidad de carga añadida para proporcionar esta propiedad deseada mientras que también se demuestra un coste reducido en gran medida.

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

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

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

En aquellos casos en los que se desea que las propiedades de la fase termoplástica predominen debido a los criterios de rendimiento requeridos de los artículos que están fabricándose, la carga inorgánica se incluirá preferiblemente en una cantidad en un intervalo de desde aproximadamente el 5 % hasta aproximadamente el 50 % en volumen de la combinación de polímeros. Por otro lado, cuando se desea crear sistemas cargados altamente inorgánicos, la carga inorgánica se incluirá preferiblemente en una cantidad en un intervalo de desde aproximadamente el 50 % hasta aproximadamente el 90 % en volumen.

A la luz de estos objetivos perseguidos, la cantidad preferida real de carga inorgánica puede variar ampliamente. Sin embargo, en términos generales, con el fin de disminuir apreciablemente el coste de la combinación de polímeros resultante, el componente de carga inorgánica se incluirá preferiblemente en una cantidad mayor de aproximadamente el 15 % en peso de la combinación de polímeros, más preferiblemente en una cantidad mayor de aproximadamente el 25 % en peso, más especialmente de manera preferible en una cantidad mayor de aproximadamente el 35 % en peso y lo más preferiblemente en una cantidad mayor de aproximadamente el 50 % en

peso de la mezcla de polímeros. Sin embargo, la carga inorgánica puede incluirse en cualquier cantidad, tal como en una cantidad mayor de aproximadamente el 3 % en peso, preferiblemente mayor de aproximadamente el 5 % en peso, y más preferiblemente mayor de aproximadamente el 10 % de la mezcla de polímeros.

- 5 Puede usarse opcionalmente una amplia variedad de fibras con el fin de mejorar las propiedades físicas de las combinaciones de polímeros. Como las cargas mencionadas anteriormente, las fibras constituirán normalmente una fase sólida que está separada y es distinta de la fase termoplástica. Sin embargo, debido a la forma de las fibras, es decir, al tener una razón de aspecto mayor de al menos aproximadamente 10:1, pueden conferir mejor resistencia y tenacidad que las cargas particuladas. Tal como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas,
- 10 los términos “fibras” y “material fibroso” incluyen tanto fibras inorgánicas como fibras orgánicas. Pueden añadirse fibras a la mezcla moldeable para aumentar la flexibilidad, ductilidad, capacidad de flexión, cohesión, capacidad de elongación, capacidad de deflexión, tenacidad, pliegue muerto y energía de rotura, así como las resistencias a la tensión y a la tracción de las láminas y artículos resultantes.
- 15 Las fibras que pueden incorporarse en las combinaciones de polímeros incluyen fibras orgánicas que se producen de manera natural, tales como fibras celulósicas extraídas de madera, hojas de plantas y tallos de plantas. Además, también pueden usarse fibras inorgánicas hechas de vidrio, grafito, sílice, cerámica, roca, lana o materiales metálicos. Las fibras preferidas incluyen algodón, fibras de madera (tanto fibras de madera dura como de madera blanda, cuyos ejemplos incluyen madera dura del sur y pino del sur), lino, abacá, sisal, ramio, cáñamo y bagazo
- 20 porque se descomponen fácilmente en condiciones normales. Incluso pueden usarse fibras de papel reciclado en muchos casos y son extremadamente económicas y abundantes. Las fibras pueden incluir uno o más filamentos, tejidos, mallas o esteras, y que pueden coextruirse, o mezclarse de otro modo o impregnarse con las combinaciones de polímeros de la presente invención.
- 25 Las fibras usadas en la elaboración de los artículos de la presente invención tienen preferiblemente una elevada razón de longitud con respecto a anchura (o “razón de aspecto”) porque fibras más largas y más estrechas pueden conferir más resistencia a la combinación de polímeros al tiempo que añaden significativamente menos volumen y masa a la matriz que fibras más gruesas. Las fibras tendrán una razón de aspecto de al menos aproximadamente 10:1, preferiblemente mayor de aproximadamente 25:1, más preferiblemente mayor de aproximadamente 100:1 y lo
- 30 más preferiblemente mayor de aproximadamente 250:1.

La cantidad de fibras añadidas a las combinaciones de polímeros variará según las propiedades deseadas del artículo moldeado final, siendo la resistencia a la tracción, tenacidad, flexibilidad y coste los criterios principales para determinar la cantidad de fibra que va a añadirse en cualquier diseño de mezcla. Por consiguiente, la concentración

35 de fibras dentro de las combinaciones de polímeros de la presente invención puede incluirse en un amplio intervalo desde el 0 % hasta aproximadamente el 90 % en peso de la combinación de polímeros. Preferiblemente, se incluirán fibras en una cantidad en un intervalo de desde aproximadamente el 3 % hasta aproximadamente el 80 % en peso de la combinación de polímeros, más preferiblemente en un intervalo de desde aproximadamente el 5 % hasta aproximadamente el 60 % en peso y lo más preferiblemente en un intervalo de desde aproximadamente el 10 %

40 hasta aproximadamente el 30 % en peso de la combinación de polímeros.

Las combinaciones de polímeros de la presente invención también pueden incluir una amplia variedad de cargas orgánicas. Según los puntos de fusión de la combinación de polímeros y carga orgánica que está añadiéndose, la carga orgánica puede permanecer como partícula diferenciada y constituir una fase sólida separada de la fase

45 termoplástica, o puede fundirse parcial o completamente y volverse parcial o completamente asociada con la fase termoplástica.

Las cargas orgánicas pueden comprender una amplia variedad de cargas orgánicas que se producen de manera natural tales como, por ejemplo, seagel, corcho, semillas, gelatinas, harina de madera, polvo de sierra, materiales

50 poliméricos molidos, materiales a base de agar y similares. Las cargas orgánicas también pueden incluir uno o más polímeros sintéticos de los cuales existe una variedad prácticamente infinita. Debido a la naturaleza diversa de las cargas orgánicas, generalmente no habrá un intervalo de concentración preferido para el componente de carga orgánica opcional.

55 Pueden usarse polímeros naturales dentro de las combinaciones de polímeros de la presente invención incluyendo derivados de almidón y celulosa, proteínas y derivados de los mismos, y otros polisacáridos tales como gomas de polisacárido y derivados de los mismos, algunos de los cuales se describen en esta solicitud como aditivos biodegradables.

60 Los ejemplos de derivados de almidón incluyen, pero no se limitan a, almidones modificados, almidones catiónicos y aniónicos y ésteres de almidón tales como acetato de almidón, hidroxietil éter de almidón, almidones de alquilo, dextrinas, almidones de amina, almidones de fosfato y almidones de dialdehído.

65 Los ejemplos de derivados de celulosa incluyen, pero no se limitan a, ésteres celulósicos (por ejemplo, formiato de celulosa, acetato de celulosa, diacetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, valerato de celulosa, ésteres mixtos y mezclas de los mismos) y éteres celulósicos (por ejemplo, metilhidroxietilcelulosa,

hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxietilpropilcelulosa y mezclas de los mismos).

5 Otros polímeros a base de polisacáridos que pueden incorporarse en las combinaciones de polímeros de la invención incluyen ácido algínico, alginatos, ficocoloides, agar, goma arábica, goma guar, goma acacia, goma de carragenano, goma de furcellarón, goma de ghatti, goma de psyllium, goma de membrillo, goma de tamarindo, goma de algarrobo, goma karaya, goma xantana y goma de tragacanto, y mezclas o derivados de los mismos.

10 Los polímeros a base de proteínas adecuados incluyen, por ejemplo, Zein.RTM. (una prolamina derivada de maíz), colágeno (extraído de tejido conjuntivo animal y huesos) y derivados del mismo tal como gelatina y pegamento, caseína (la proteína principal en la leche de vaca), proteína de girasol, proteína de huevo, proteína de soja, gelatinas vegetales, gluten y mezclas o derivados de los mismos.

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

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

30 Para esta invención, incluyendo los ejemplos, se aplican las siguientes mediciones: la resistencia al impacto Izod se mide mediante el método D256 de la norma ASTM. Las viscosidades inherentes (IV) se miden en dl/g a una temperatura de 25 °C para una muestra de 0,5 gramos en 100 ml de una disolución 60/40 en peso de fenol/tetracloroetano (PM95). La viscosidad de cizallamiento cero se mide por reometría de torsión y se notifica en Poise. Las temperaturas de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y de fusión T<sub>m</sub> se miden mediante DSC a una velocidad de barrido de 20 °C/min. Las abreviaturas usadas en el presente documento son las siguientes: "IV" es viscosidad inherente; "g" es gramo; "psi" es libras por pulgada cuadrada; "cc" es centímetro cúbico; "m" es metro; "rpm" es revoluciones por minuto; "AAPE" es copoliéster alifático-aromático y, tal como se usa en los ejemplos, se refiere a poli(adipato-co-tereftalato de tetrametileno) donde el porcentaje en moles de adipato con respecto a tereftalato es de 55/45. PLA es poli(ácido láctico). Se determinó la temperatura de deflexión térmica (HDT), a 455 kilopascales (aproximadamente 66 psi), según la norma ASTM D648 y se mide en psi. Se determinó la resistencia al impacto Izod sin entalla y con entalla a 23 °C según la norma ASTM D256. Se determinó el módulo flexural (módulo de flexión), la deformación elástica y el límite elástico según la norma ASTM D790. Se determinaron las propiedades de tracción según la norma ASTM D638. Los valores Izod con entalla y sin entalla se proporcionan en pies-libras por pulgada (53 julios por metro = 1 pie-libra por pulgada).

### Ejemplos

45 Las combinaciones de polímeros y la preparación de las mismas, incluyendo la preparación de poliésteres representativos, se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. Las temperaturas de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de las combinaciones se determinaron usando un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments 2950 (DSC) a una velocidad de barrido de 20 °C/minuto.

50 En los siguientes ejemplos, se prepararon las combinaciones mediante el método general: se prepararon combinaciones de PLA y AAPE mediante elaboración en una extrusora de un solo husillo Sterling de 1,25 pulgadas. El procedimiento típico es tal como sigue a continuación: se secaron los materiales durante la noche a temperaturas de entre 60 °C y 70 °C hasta menos de 50 ppm de contenido en humedad. Los componentes se combinaron en una bolsa y después se añadieron a la velocidad deseada usando un alimentador AccuRate a través de una tolva en el barril de la extrusora.

60 Se moldearon las combinaciones preparadas en una máquina de moldeo por inyección Toyo 90 con las siguientes condiciones. Estas condiciones no deben considerarse las condiciones ideales, sino que son típicas de las que pueden usarse en combinaciones de este tipo: temperatura de boquilla = 200 °C; temperatura de la zona 1 = 200 °C; temperatura de la zona 2 = 200 °C; temperatura de la zona 3 = 200 °C; temperatura de la zona 4 = 200 °C; temperatura de fusión = 200 °C; presiones de inyección y retención – 900 psig; temperaturas de moldeo - 25 °C; velocidad del husillo – 150 rpm.

65 La presión de fusión y amperios de la extrusora variaron según la composición, pero oscilaron entre 100 y 150 psi y entre 4 y 10, respectivamente.

Después de eso, la hebra de material que salía de la extrusora se extinguió en agua y se cortó con un granulador.

TABLA I

5 Caracterización de los materiales de partida

Material	Calidad	IV en PM95	DSC (°C)				Viscosidad de cizalladura cero a 190 °C Poise	
			1.º calentamiento Tg	Tm	Enfriamiento Tcc	2.º calentamiento Tg		Tm
	POLÍMERO	1,061						
AAPE	Eastar Bio		-31	50,111	25	-31	113	4323
AAPE	Ecoflex	1,155	-33	104	16	-30	108	21110
PLA	PLA 5429B	1,388	63	151		58		36460
PLA	PLA TE4000	1,105	66	167		62	165	10784
Concentrado de carga	BI008-A		-33	77,112	64	-34	114	

Nota: el concentrado de carga es POLÍMERO Eastar Bio elaborado como un concentrado con el 50 % en peso carbonato de calcio

10 (El polímero Eastar Bio se define como que contiene el 55 por ciento en moles de ácido adipico, el 45 por ciento en moles de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de 1,4-butanodiol, en el que los porcentajes en moles totales para los componentes de diácido son iguales al 100 por ciento en moles y los porcentajes en moles para los componentes de diol son iguales al 100 por ciento en moles. El polímero Ecoflex comercializado por BASF contiene los mismos componentes que Eastar Bio pero también se cree que contiene una pequeña cantidad de agente de ramificación. PLA 5429B y PLA TE -4000 son ambos poli(ácido láctico) pero tienen diferentes viscosidades tal como se muestra en la tabla I. B1008A es el 50 % en peso de Eastar Bio y el 50 % en peso de carbonato de calcio.)

Tabla II

20 Caracterización de la combinación

Ej.	AAPE	% de PLA	% de BI008A	Izod			
				0 °C, con entalla Energía promedio para todos los modos [pies-libras/pulgada]	0 °C, sin entalla Energía promedio para todos los modos [pies-libras/pulgadas]	23 °C, con entalla Energía promedio para todos los modos [pies-libras/pulgadas]	23 °C, sin entalla Energía promedio para todos los modos [pies-libras/pulgadas]
1*	65	25	10	10,73	14,06	8,45	11,62
2	15	75	10	0,88	11,77	1	15,49
3*	75	25	0	9,92	12,51	8,46	8,76
4*	50	50	0	2,81	31,75	4,31	21,54
5*	25	75	0	1,67	9,27	1,93	20,71
6*	15	85	0	0,58	5,36	0,58	5,18
7*	65	25	10	10,13	11,82	7,95	8,97
8	15	75	10	0,74	13,39	0,88	16,54
9*	75	25	0	8,05	13,11	6,16	8,76
10*	50	50	0	2,25	21,42	3,12	22,13
11*	25	75	0	1,07	10,65	1,19	22,7
12*	15	85	0	0,58	6,03	0,56	5,12
13*	65	25	10	11,74	14,38	10,09	11,65
14	15	75	10	0,68	14,69	0,64	17,7
15*	75	25	0	11,24	16,93	9,05	12,81
16*	25	75	0	0,97	9,91	1,08	12,73
17*	15	85	0	0,58	5,8	0,57	5,32

AAPE de los ejemplos 1-6 es Eastar Bio y PLA es Cargill-Dow 5429B

AAPE de los ejemplos 7-12 es Eastar Bio y PLA es Unitika TE4000

AAPE de los ejemplos 13-17 es ECOFLEX y PLA es Cargill-Dow 5429B

5

\* Ejemplos de referencia

10

(El polímero Eastar Bio es una composición que comprende ácido tereftálico en la cantidad del 45 por ciento en moles, ácido adípico en la cantidad del 55 por ciento en moles y 1,4-butanodiol en la cantidad del 100 por ciento en moles, en el que los porcentajes en moles de diol son iguales a un total del 100 por ciento en moles y los porcentajes en moles de diácido son iguales a un total del 100 por ciento en moles; B1008A es el 50 % en peso de Eastar Bio y el 50 % en peso de carbonato de calcio).

15

Tabla III – Barras moldeadas – Propiedades mecánicas generales

Comb.	Bio %	PL A %	BI008 A %	Temp. estab. (°C)	FlexProp 23°C, norma ASTM D790				Propiedades de tracción – norma ASTM D638 23°C,				HDT			Resistencia al impacto Izod – Energía promedio para todos los modos [pies-libras/pulgadas]					
					Módulo de flexión [psi]	Defor. elástica [%]	Límite elástico [psi]	Energía/vol a Brk [libras/pulgadas <sup>3</sup> ]	Defor. elástica [%]	Límite elástico [psi]	264psi	66psi	T [°C]	0°C		23°C		0°C		23°C	
														Con entalla	Sin entalla	Con entalla	Sin entalla	Con entalla	Sin entalla		
18*	90	0	10	160	15,636	9	938		22,5	1,077	41	43	41	43	6,2	7,0	6,2	7,0	4,7	6,0	
20*	90	0	10	200	14,542	10	993		26,1	1,119	38	44	38	44	6,3	6,4	6,3	6,4	4,6	5,4	
21*	65	25	10	160	42,540	8	1,768		19,0	1,408	40	47	40	47	10,1	14,5	10,1	14,5	7,9	12,0	
22*	65	25	10	200	43,389	9	1,787	3,114	17,2	1,456	41	48	41	48	10,7	14,1	10,7	14,1	8,5	11,6	
23*	40	50	10	160	164,081	6	4,781	2,115	7,5	3,104	49	52	49	52	2,3	32,5	2,3	32,5	3,2	31,2	
24*	40	50	10	200	159,784	6	4,777	2,077	7,1	3,218	51	54	51	54	2,5	30,6	2,5	30,6	3,6	31,3	
25	15	75	10	170	375,847	4	9,709	715	3,4	7,068	50	52	50	52	1,0	11,5	1,0	11,5	1,1	15,5	
26	15	75	10	200	404,006	4	10,431	723	3,4	7,343	52	53	52	53	0,9	11,8	0,9	11,8	1,0	15,5	
27*	0	90	10	170	492,017	4	12,649	372	3,2	8,519	51	52	51	52	0,7	8,5	0,7	8,5	0,8	8,8	
28*	0	90	10	200	490,769	4	12,551	660	3,1	8,486	52	54	52	54	0,6	8,5	0,6	8,5	0,8	9,5	
29*	75	25	0	170	39,575	9	1,779		17,9	1,410	40	47	40	47	9,8	11,9	9,8	11,9	7,6	10,4	
30*	75	25	0	200	43,321	9	1,810	4,263	17,9	1,418	42	51	42	51	9,9	12,5	9,9	12,5	8,5	8,8	
31*	50	50	0	170	145,572	6	4,747	1,994	6,3	3,165	49	53	49	53	2,7	33,0	2,7	33,0	3,8	25,7	
32*	50	50	0	200	149,530	6	4,665	1,064	6,3	3,048	51	53	51	53	2,8	31,0	2,8	31,0	4,3	21,5	
33*	25	75	0	170	335,923	4	8,895	604	3,4	6,819	50	53	50	53	1,6	16,6	1,6	16,6	1,6	28,2	
34*	25	75	0	200	329,314	4	8,903	554	3,4	6,782	52	53	52	53	1,7	9,3	1,7	9,3	1,9	20,7	
35*	15	85	0	170	419,177	4	11,377	426	3,7	8,746	50	54	50	54	0,6	5,7	0,6	5,7	0,7	4,7	
36*	15	85	0	200	428,006	4	11,882	482	3,6	8,876	52	54	52	54	0,6	5,4	0,6	5,4	0,6	5,2	
37*	0	100	0	170	517,227	4	14,052	650	3,7	10,017	51	54	51	54	0,5	5,0	0,5	5,0	0,6	4,2	
38*	0	100	0	200	510,123	4	13,936	494	3,5	9,876	53	54	53	54	0,6	5,0	0,6	5,0	0,6	4,1	

(Ejemplos 18-38 – el AAPE es Eastar Bio y el PLA es Cargill-Dow 5429B  
B1008A es el 50% en peso de Eastar Bio y el 50% en peso de carbonato de calcio)

\*Ejemplos de referencia

Basándose en los datos anteriores resulta evidente que las composiciones de interés en el presente documento son únicas y dependen de la razón de combinación de AAPE/PLA y no de la naturaleza del propio PLA o AAPE.

5

## REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado por inyección que comprende una combinación de polímeros, comprendiendo la combinación de polímeros:
- 5 (A) el 15-25 % en peso de al menos un polímero biodegradable flexible (A) que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C, y
- 10 (B) el 50-75 % en peso de al menos un polímero biodegradable rígido (B) que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 10 °C, que es un biopolímero a base de poli(ácido láctico), y
- (C) el 5-25 % en peso de carbonato de calcio,
- 15 basándose dichos porcentajes en el peso total de la combinación de polímeros;
- en el que dicha combinación de polímeros tiene una resistencia al impacto Izod sin entalla según la norma ASTM D256 de al menos 481 J/m (9 pies-libras/pulgada) a 0 °C.
2. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 1, en el que dicho polímero (A) se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos-aromáticos, poliésteres alifáticos que comprenden unidades de repetición que tienen al menos 5 átomos de carbono, policaprolactona y polímeros alifáticos a base de succinato.
- 20 3. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 1, en el que dicho polímero (A) se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos-aromáticos, polihidroxicvaleratos, polihidroxitirato-hidroxicvaleratos, policaprolactona, poli(succinato de butileno), poli(succinato-adipato de butileno) y poli(succinato de etileno).
- 25 4. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un polímero (A) es un poliéster alifático-aromático.
- 30 5. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 4, en el que dicho al menos un polímero (A) es un poliéster alifático-aromático que comprende:
- 35 (1) residuos de diácido que comprenden del 1 al 65 por ciento en moles de uno o más residuos de ácido dicarboxílico aromático; y del 99 al 35 por ciento en moles de uno o más residuos de ácido dicarboxílico no aromático seleccionados del grupo que consiste en residuos de ácido dicarboxílico alifático que contienen desde 4 hasta 14 átomos de carbono y residuos de ácido dicarboxílico cicloalifático que contienen desde 5 hasta 15 átomos de carbono; en el que el porcentaje en moles total de residuos de diácido es igual al 100 por ciento en moles; y
- 40 (2) residuos de diol seleccionados del grupo que consiste en uno o más dioles alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, éteres de polialquileno que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y dioles cicloalifáticos que contienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono; en el que el porcentaje en moles total de residuos de diol es igual al 100 por ciento en moles.
- 45 6. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 5, en el que los residuos de ácido dicarboxílico aromático se seleccionan del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico, o mezclas de los mismos.
- 50 7. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 6, en el que dicho copoliéster alifático-aromático comprende del 25 al 65 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico.
8. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 5, en el que dichos uno o más residuos de ácido dicarboxílico no aromático se seleccionan del grupo que consiste en ácido adípico, ácido glutárico o mezclas de los mismos.
- 55 9. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 8, en el que dichos uno o más copoliésteres alifáticos-aromáticos comprenden del 75 al 35 por ciento en moles de ácido(s) dicarboxílico(s) no aromático(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en ácido adípico o ácido glutárico.
- 60 10. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 5, en el que uno o más residuos de diol de poliéster (A) se seleccionan del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, polietilenglicol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, tiodietanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, trietilenglicol o tetraetilenglicol.
- 65

11. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 5, en el que los residuos de diol de dicho copoliéster alifático-aromático consisten esencialmente en residuos de diol alifático.