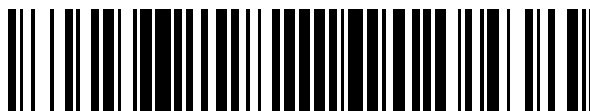


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 481**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2010 E 17190297 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 3284767**

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

30 Prioridad:

05.11.2009 IT MI20091941

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

25.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BASTIOLI, CATIA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 744 481 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

5 La presente invención se refiere a una composición biodegradable que comprende al menos un polímero de origen natural y al menos un copoliéster alifático-aromático obtenido a partir de mezclas que comprenden dioles alifáticos, ácidos aromáticos polifuncionales y al menos dos ácidos dicarboxílicos alifáticos, siendo al menos uno de los mismos de cadena larga.

10 Los poliésteres alifático-aromáticos biodegradables obtenidos a partir de diácidos alifáticos, tales como ácido adípico, diácidos aromáticos, tales como ácido tereftálico, y dioles alifáticos son conocidos en la literatura y en el mercado. La presencia del componente aromático en la cadena es relevante para obtener polímeros con temperaturas de fusión suficientemente altas y velocidades de cristalización adecuadas.

15 Sin embargo, los poliésteres de este tipo comercializados en la actualidad tienen cantidades de ácido aromático inferiores al 48 % en moles, dado que, por encima de este umbral, el porcentaje de biodegradación de estos poliésteres se reduce significativamente.

20 Esto limita notablemente la posibilidad de usar dichos poliésteres para aplicaciones donde resultan necesarias unas propiedades mecánicas altas asociadas a la compostabilidad, tales como, por ejemplo, para la producción de bolsas para recoger desechos orgánicos.

25 El compostaje es el proceso industrial que imita los procesos, reproduciéndolos de una forma controlada y acelerada, que en la naturaleza devuelven las sustancias orgánicas al ciclo biológico. En la naturaleza, la sustancia orgánica producida y que ya no es "útil" para la vida (hojas secas, ramas, restos de animales, etc.) es descompuesta por microorganismos presentes en la tierra que la devuelven al ciclo natural. Los componentes menos degradables que permanecen constituyen el humus que, por lo tanto, representa un suministro de alimento importante para las plantas dada su capacidad para liberar elementos nutritivos (nitrógeno, fósforo, potasio, etc.) lentamente, pero de manera constante, garantizando la fertilidad constante del suelo. El compostaje industrial es, por lo tanto, un proceso en el que se proporcionan estructuras para la gestión racional de las actividades microbiológicas que se producen de manera espontánea en la naturaleza con el objetivo de reducir el tiempo necesario para obtener un tipo de humus, es decir, el compost, y mejora la calidad del producto final con respecto al producto obtenido de manera natural.

35 De hecho, por la literatura (Muller y col., Angew. Chem., Int. Ed. (1999), 38, 1438-1441) se sabe que los copolímeros del tipo poli(adipato-co-tereftalato de butileno) con una fracción molar de tereftalato del 42 % se biodegrada por completo en el compostaje en 12 semanas, mientras que los productos con una fracción molar del 51 % de tereftalato tienen porcentajes de biodegradación por debajo del 40 %.

40 Esta diferencia se atribuyó a la formación de una cantidad superior de secuencias de tereftalato de butileno con una longitud mayor de o igual a 3, que se pueden biodegradar menos fácilmente.

45 Si fuera posible mantener unas propiedades de biodegradación adecuadas, sería deseable, no obstante, un aumento del porcentaje de ácido aromático en la cadena, ya que permitiría un aumento del punto de fusión del poliéster, un aumento de, o al menos el mantenimiento de, las propiedades mecánicas importantes, tales como resistencia a la rotura y módulo de elasticidad, y también consentiría un aumento de la velocidad de cristalización del poliéster, mejorando de este modo su procesabilidad industrial.

50 Las composiciones biodegradables de polímeros naturales con poliésteres alifático-aromáticos son también conocidas en el mercado. Debido a sus propiedades mecánicas y de biodegradabilidad, dichas composiciones son particularmente adecuadas para usarse para la producción de películas para el envasado de alimentos y bolsas, en particular, para la recogida de desechos orgánicos.

55 Aun así, se sabe que estas composiciones experimentan un deterioro en sus propiedades físicas y, en particular, en sus propiedades mecánicas y reológicas con la influencia de uno o más factores medioambientales, tales como calor, luz o productos químicos.

60 El problema que subyace en la presente invención es, por lo tanto, el de hallar una composición biodegradable que comprenda al menos un polímero de origen natural y al menos un poliéster alifático-aromático de tipo diácido-diol con un porcentaje alto de ácido aromático en la cadena y que sea capaz de superar los inconvenientes mencionados anteriormente.

65 Partiendo de este problema, se ha hallado actualmente, sorprendentemente, que mediante el mezclado de cantidades específicas de al menos un polímero de origen natural con al menos un poliéster alifático-aromático que tiene una fracción molar del componente de ácido aromático superior al 48 % y que posee una relación de composición específica de al menos dos ácidos dicarboxílicos alifáticos, siendo uno de los mismos de cadena larga, resulta posible obtener una composición que combine unas propiedades mecánicas excelentes, un nivel alto de

procesabilidad industrial, un impacto medioambiental limitado, así como una estabilidad de las propiedades físicas con la influencia de factores medioambientales sin afectar, pero mejorando bastante, a sus propiedades de biodegradación.

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

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

i del 51 al 95 % en moles de al menos un diácido C₄-C₆;

ii del 5 al 49 % en moles, preferentemente del 30 al 49 % en moles de al menos un diácido de cadena larga que tiene más de 6 átomos de carbono en la cadena principal

(B) al menos un polímero de origen natural;

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

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

De manera ventajosa, la mezcla según la presente invención muestra una alta estabilidad de propiedades físicas, en particular, en relación con su índice de fluidez de fusión (MFI).

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

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

En el contexto de la presente invención, los productos obtenidos de fuentes que, debido a sus características intrínsecas, se regeneran de manera natural o no se pueden agotar en una escala de tiempo de una vida humana y, por extensión, cuyo uso no afecta a los recursos naturales para futuras generaciones, se considera que son de origen renovable. El uso de productos de origen renovable también contribuye a reducir el CO₂ en la atmósfera y a reducir el uso de recursos no renovables. Un ejemplo típico de fuentes renovables lo constituyen los cultivos vegetales.

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

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

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

El copoliéster (A) puede contener, además de los monómeros básicos, al menos un hidroxiaácido en una cantidad comprendida entre el 0 y el 49 %, preferentemente entre el 0 y el 30 % en moles, con respecto a los moles del ácido dicarboxílico alifático. Los ejemplos de hidroxiaácidos adecuados son el ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxihexanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o ácido láctido. Los hidroxiaácidos se pueden insertar en la cadena como tales o también pueden

hacerse reaccionar en primer lugar con diácidos o dioles. Dichos hidroxiácidos pueden estar presentes con una distribución de unidades de repetición o bien aleatoria o bien en bloques.

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

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

15 En el proceso de preparación del copoliéster (A), se pueden añadir, de manera ventajosa, una o más moléculas polifuncionales en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 3 % en moles con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (y cualquier hidroxiácido), con el fin de obtener productos ramificados. Los ejemplos de estas moléculas son glicerol, pentaeritritol, trimetilpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, monoanhidrosorbitol, monohidromanitol, triglicéridos ácidos, ácido undecilénico, trietanolamina, ácido 1,1,2-etanotricarboxílico; ácido 1,1,2,2-etanotetracarboxílico, ácido 1,3,5-pentatricarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclopentatetracarboxílico, ácido málico, ácido tartárico, ácido 3-hidroxi-glutárico, ácido múxico, ácido trihidroxi-glutárico, ácido hidroxi-isoftálico, esantriol, sorbitol, trimetiletano, manitol, 1,2,4-butanotriol, xilitol, 1,2,4,4-tetraquis(hidroximetil)ciclohexano, arabitol, adonitol, iditol.

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

25 Los pesos moleculares M_n y M_w se pueden medir usando cromatografía de permeación en gel (GPC). La determinación se puede realizar con el sistema cromatográfico mantenido a 40 °C, usando un conjunto de tres columnas en serie (un diámetro de partícula de 5 μ y una porosidad, respectivamente, de 500 Å, 1.000 Å y 10.000 Å), un detector del índice de refracción, cloroformo como eluyente (caudal de 1 ml/min) y usando poliestireno como patrón de referencia.

30 El copoliéster (A) tiene una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelohde para soluciones en CHCl_3 con una concentración de 0,2 g/dl a 25 °C) mayor de 0,5 dl/g, preferentemente mayor de 0,6 dl/g e incluso más preferentemente mayor de 0,7 dl/g.

35 El proceso de producción del copoliéster (A) puede tener lugar según uno cualquiera de los procesos conocidos en el estado de la técnica. En particular, el copoliéster se puede obtener, de manera ventajosa, con una reacción de policondensación.

40 De manera ventajosa, el proceso de polimerización del copoliéster (A) se puede realizar en presencia de un catalizador adecuado. A modo de ejemplo, los catalizadores adecuados pueden ser compuestos organometálicos de estaño, es decir, derivados de ácido estannico, compuestos de titanio, tales como titanato de orto-butilo, compuestos de aluminio, tales como Al-triisopropilo, compuestos de antimonio y compuestos de cinc.

45 Preferentemente, el copoliéster (A) se puede obtener mediante la reacción de al menos un poliéster precursor PP que tiene al menos un componente de ácido y al menos un componente de diol con compuestos que llevan grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH, tales como, por ejemplo, poliepóxidos y policarbodiimidias, o con iniciadores de radicales.

50 Dichos compuestos también se pueden usar en mezcla.

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

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

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

60 Entre los iniciadores de radicales se prefieren los peróxidos y entre los peróxidos se prefieren, en particular, los peróxidos orgánicos. Los peróxidos orgánicos se pueden seleccionar, de manera ventajosa, del grupo que consiste en: peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de isononanoílo, di-(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa, alfa'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenzeno, 2,5-dimetil-2,5 di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butil cumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) y mezclas de los mismos.

65 Preferentemente, dichos peróxidos se añaden al, al menos un, poliéster precursor PP en una cantidad inferior al

0,1 %, más preferentemente del 0,05 % e incluso más preferentemente del 0,02 % en peso.

Los ejemplos de poliepóxidos que se pueden usar, de manera ventajosa, son todos los poliepóxidos de aceites epoxidados y/o de estireno-glicidiléter-metacrilato de metilo, tales como los productos distribuidos por BASF Resins B.V. con el nombre comercial Joncryl® ADR, glicidiléter-metacrilato de metilo incluidos en un intervalo de pesos moleculares de entre 1.000 y 10.000 y con una cantidad de epóxidos por molécula que varía de 1 a 30 y preferentemente de 5 a 25, y epóxidos seleccionados del grupo que comprende: dietilenglicoldiglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, glicerolpoliglicidiléter, diglicerolpoliglicidiléter, 1,2-epoxibutano, poliglicerolpoliglicidiléter, diepóxido de isopreno y diepóxido cicloalifático, 1,4-ciclohexanodimetanol-diglicidiléter, glicidil-2-metilfeniléter, propoxilato de glicerol-triglicidiléter, 1,4-butanodiol-diglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, gliceroldiglicidiléter, tetraglicidiléter de metaxilenodiamina y diglicidiléter de bisfenol A, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, dichos poliepóxidos se añaden al, al menos un, poliéster precursor PP en una cantidad inferior al 2 %, más preferentemente del 1 % e incluso más preferentemente del 0,75 % en peso.

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

Los ejemplos de carbodiimidias que se pueden usar, de manera ventajosa, se seleccionan del grupo que comprende: poli(ciclooctilencarbodiimida), poli(1,4-dimetilenciclohexilencarbodiimida), poli(ciclohexilencarbodiimida), poli(etilencarbodiimida), poli(butilencarbodiimida), poli(isobutilencarbodiimida), poli(nonilencarbodiimida), poli(dodecilencarbodiimida), poli(neopentilencarbodiimida), poli(1,4-dimetileno-fenilencarbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetra-isopropil-difenilencarbodiimida) (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P-100), poli(1,3,5-triisopropil-fenileno-2,4-carbodiimida), poli(2,6-diisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolilcarbodiimida), poli(4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenilencarbodiimida), poli(p-fenilencarbodiimida), poli(m-fenilencarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(naftilencarbodiimida), poli(isofofonacarbodiimida), poli(cumenocarbodiimida), p-fenileno-bis(etilcarbodiimida), 1,6-hexametileno-bis(etilcarbodiimida), 1,8-octametileno-bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametileno-bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametileno-bis(etilcarbodiimida) y mezclas de los mismos.

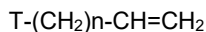
Preferentemente, dichas carbodiimidias se añaden al, al menos un, poliéster precursor PP en una cantidad inferior al 1,5 %, más preferentemente del 0,75 % e incluso más preferentemente del 0,5 % en peso.

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

Dichas insaturaciones se pueden generar *in situ* durante la fase de polimerización o durante el procesamiento del, al menos un, poliéster precursor, a través de la adición de monómeros insaturados adecuados o terminadores de cadena insaturados adecuados.

Se prefieren, en particular, los poliésteres precursores PP con insaturaciones terminales.

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



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

Dichos terminadores de cadena insaturados también se pueden usar en mezcla.

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

El número entero "n" está comprendido preferentemente entre 1 y 13, más preferentemente entre 3 y 13, todavía más preferentemente 8 o 9, prefiriéndose, en particular, ácido omega-undecenoico, alcohol omega-undecilénico y mezclas de los mismos con el fin de maximizar la compatibilidad con el, al menos un, polímero de origen natural.

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

La presencia de las insaturaciones y/o aductos derivados de su reacción con los iniciadores de radicales se puede determinar con diferentes métodos bien conocidos por aquellos expertos en la materia, tales como espectroscopía de RMN, o mediante reacciones de metanólisis de la cadena polimérica acopladas con métodos cromatográficos combinados con espectrometría de masas.

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

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

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

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

- 20 en donde: V_{eq} = ml de solución de KOH/etanol en el punto de equivalencia para la valoración de la muestra;
 V_b = ml de solución de KOH/etanol necesarios para alcanzar un pH= 9,5 durante la valoración de la muestra de ensayo en blanco;
 T = concentración en moles/l de la solución de KOH/etanol;
 P = g de muestra.

25 El copoliéster (A) es biodegradable en compostaje industrial de acuerdo con la norma EN 13432.

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

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

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

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

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

55 En el caso de almidón dispersado, el almidón representa preferentemente una fase homogéneamente dispersada de partículas con dimensiones medias inferiores a 1 μm , preferentemente inferiores a 0,8 μm .

Las dimensiones de partículas de almidón se miden en la sección transversal con respecto a la dirección del flujo de extrusión o, de cualquier modo, con respecto a la dirección de salida del material.

60 Para este fin, una muestra de la mezcla que se va a examinar se sumerge en nitrógeno líquido y, posteriormente, se fractura a fin de obtener una superficie con fractura a lo largo de una sección transversal de la muestra. La parte de la muestra que se va a examinar se somete después a ataque químico selectivo, a secado y se deposita una capa fina de metal sobre la misma, por ejemplo, una mezcla de oro/paladio, usando un "recubrimiento por pulverización catódica". Finalmente, la superficie de la fractura se examina con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Las dimensiones de las partículas de almidón se determinan midiendo las dimensiones de los orificios sobre la

superficie de la fractura, después del ataque químico selectivo del almidón.

Las dimensiones medias de las partículas de almidón, es decir, los orificios detectables sobre la superficie sometida a ataque químico de la fractura, se calculan como el promedio en número (o aritmético) de las dimensiones de las partículas.

En el caso de una partícula esférica, la dimensión de la partícula corresponde al diámetro de un círculo correspondiente a la forma bidimensional resultante de la sección transversal. En el caso de una partícula no esférica, la dimensión (d) de la partícula se calcula según la siguiente Fórmula:

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

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

El ataque químico selectivo de fase dispersada de almidón se puede realizar, de manera ventajosa, con HCl 5 N como solución de ataque con un tiempo de ataque químico de 20 minutos a una temperatura de ataque químico de 25 °C.

Se prefieren las mezclas que contienen almidón desestructurado.

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

Se prefiere, en particular, el uso de almidón de maíz y de patata.

En cuanto al almidón desestructurado, se hace referencia en este caso a las enseñanzas contenidas en los documentos EP-O 118 240 y EP-O 327 505, concibiéndose este como un almidón procesado de tal manera que sustancialmente no tenga "cruces de Malta" con el microscopio óptico en luz polarizada ni "fantasmas" con el microscopio óptico en contraste de fase.

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

Las mezclas según la presente invención en donde el almidón representa la fase dispersada pueden formar composiciones poliméricas biodegradables con buena resistencia al envejecimiento y a la humedad. De hecho, estas composiciones poliméricas pueden mantener una resistencia al desgarrar alta incluso en condiciones de humedad baja.

Tales características se pueden lograr cuando el contenido de agua de la composición durante el mezclado del componente se mantiene preferentemente entre el 1 % y el 15 % en peso. Sin embargo, también resulta posible operar con un contenido inferior al 1 % en peso, en este caso, partiendo de almidón presecado y preplastificado.

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

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

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

El agua, así como los plastificantes de alto punto de ebullición, modifica la viscosidad de la fase de almidón y afecta

a las propiedades reológicas del sistema de almidón/polímero, ayudando a determinar las dimensiones de las partículas dispersadas. También se pueden añadir compatibilizantes a la mezcla. Estos pueden pertenecer a las clases siguientes:

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

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

20 Los ejemplos son copolímeros de almidón/poliéster a través de catalizadores de transesterificación. Tales polímeros se pueden generar a través del mezclado reactivo durante la formación de la composición o se pueden producir en un proceso aparte y, después, añadirse durante la extrusión. En general, resultan particularmente adecuados los copolímeros en bloques de una unidad hidrófila y una hidrófoba. También se pueden añadir aditivos, tales como diepóxidos y poliepóxidos, diisocianatos y poliisocianatos, isocianuratos, policarbodiimidas y peróxidos. Estos pueden funcionar como estabilizantes, así como prolongadores de cadena.

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

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

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

La composición según la presente invención muestra buenas propiedades también en el caso de mezclas de almidón en las que el almidón no está muy complejado. Con respecto a la complejación del almidón, las enseñanzas contenidas en el documento EP-O 965 615 deben concebirse como incorporadas a la presente descripción. La presencia de los complejos de almidón con un polímero hidrófobo incompatible con el almidón se puede demostrar mediante la presencia en los espectros de difracción de rayos X de un pico en el intervalo de 13-14° en la escala 2 theta. Según la presente invención, con las composiciones del texto en las que el almidón no está muy complejado se conciben las composiciones donde la relación de Hc/Ha entre la altura del pico (Hc) en el intervalo de 13-14° del complejo y la altura del pico (Ha) del almidón amorfo que aparece a aproximadamente 20,5° es inferior a 0,15 e incluso inferior a 0,07.

De manera ventajosa, la composición según la presente invención contiene al menos un plastificante para que el almidón proporcione unas propiedades reológicas adecuadas. Este plastificante puede ser simplemente agua (incluso el agua contenida en el almidón nativo sola sin la necesidad de posteriores adiciones) o plastificantes de alto punto de ebullición o poliméricos. También se prefieren las mezclas de diferentes plastificantes.

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

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

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

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

que estos evitan problemas con humos en entornos de procesamiento y no existe la necesidad de paradas frecuentes para la limpieza de las máquinas durante el procesamiento de la composición.

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

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

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

La composición según la invención también se puede usar en mezclas, que también se pueden obtener mediante procesos de extrusión reactiva, con uno o más polímeros que pueden ser biodegradables o no.

20 En el contexto de la presente invención, por polímeros biodegradable se entienden los polímeros biodegradables según la norma EN 13432.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 5 Los poliésteres biodegradables preferidos de hidroxiácidos incluyen: poli(ácido L-láctico), poli(ácido D-láctico) y estereocomplejo de poli(ácido D-L-láctico), poli- ϵ -caprolactona, polihidroxitirato, polihidroxitirato-valerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitirato-hexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato y poli-3-hidroxitirato-4-hidroxitirato. Entre los poliésteres biodegradables de hidroxiácidos, se prefieren, en particular, aquellos de poli(ácido L-láctico), poli(ácido D-láctico) y estereocomplejo de poli(ácido L-láctico) y poli(ácido D-láctico).
- 10 Preferentemente, las mezclas de la composición según la invención con los poliésteres biodegradables de hidroxiácidos descritas anteriormente se caracterizan por un contenido de los dichos poliésteres biodegradables que varía dentro del intervalo de entre el 1 y el 99 % en peso, más preferentemente entre el 5 y el 95 % en peso con respecto a la suma de los pesos de la composición según la invención y los anteriores, respectivamente.
- 15 La composición según la invención también se puede mezclar con poliolefinas, poliésteres no biodegradables, poliéster-uretanos y poliéter-uretanos, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y mezclas de los mismos.
- 20 Entre las poliolefinas, se prefieren el polietileno, polipropileno, sus copolímeros, el poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), poli(acetato de etilvinilo) y poli(alcohol etilvinílico).
- 25 Entre los poliésteres no biodegradables, se prefieren PET, PBT, PTT, en particular, con un contenido de productos renovables del > 30 % y poli(furanodicarboxilato de alquileo). Entre los anteriores, se prefieren el poli(furanodicarboxilato de etileno), poli(furanodicarboxilato de propileno), poli(furanodicarboxilato de butileno) y sus mezclas.
- Los ejemplos de poliamidas son: poliamida 6 y 6.6, poliamida 9 y 9.9, poliamida 10 y 10.10, poliamida 11 y 11.11, poliamida 12 y 12.12 y sus combinaciones de tipo 6/9, 6/10, 6/11 y 6/12.
- 30 Los policarbonatos pueden ser poli(carbonatos de etileno), poli(carbonatos de propileno), poli(carbonatos de butileno) y sus mezclas y copolímeros.
- Los poliéteres pueden ser polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, sus copolímeros y sus mezclas que tienen pesos moleculares entre 70.000 y 500.000.
- 35 Preferentemente, las mezclas de la composición según la invención con los polímeros descritos anteriormente (poliolefinas, poliésteres no biodegradables, poliéster-uretanos y poliéter-uretanos, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y mezclas de los mismos) se caracterizan por un contenido de los dichos polímeros que varía dentro del intervalo del 0,5 al 99 % en peso, más preferentemente del 5 al 50 % en peso con respecto a la suma de los pesos de la composición según la invención y los anteriores, respectivamente.
- 40 La composición según la invención se usa en mezclas con el 5-30 %, preferentemente el 7-25 % en peso de al menos un polímero rígido con un módulo mayor de 1.500 MPa. Dicho al menos un polímero rígido puede estar presente como fase dispersada adicional, así como en estructuras laminares o mezclas de las mismas.
- 45 En lo que se refiere a dicha fase dispersada adicional, dicho al menos un polímero rígido forma una fase homogéneamente dispersada de partículas con dimensiones medias inferiores a 2 μm , preferentemente inferiores a 1 μm .
- 50 Las dimensiones de dichas partículas se miden según el método de medición desvelado anteriormente para las partículas de almidón.
- Entre los polímeros rígidos, se prefieren, en particular, los polihidroxiálcanoatos, tales como poli(ácido láctico) y poli(ácido glicólico), y más preferentemente los polímeros o copolímeros de poli(ácido láctico) que contienen al menos el 75 % de ácido L-láctico o ácido D-láctico o combinaciones de los mismos, de manera ventajosa, con un peso molecular M_w mayor de 70.000. Dichos polímeros rígidos también pueden estar plastificados.
- 55 El ataque químico selectivo de la fase dispersada de poli(ácido láctico) se puede realizar, de manera ventajosa, con acetona como solución de ataque con un tiempo de ataque químico de 5 minutos a una temperatura de ataque químico de 25 °C. La composición según la presente invención se puede preparar por medio de una extrusora o cualquier otra máquina capaz de proporcionar condiciones de temperatura y de cizallamiento que permitan un mezclado homogéneo de los componentes.
- 60 La composición según la presente invención se puede obtener, de manera ventajosa, mediante un proceso de extrusión reactiva con compuestos que llevan grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH, tales como, por ejemplo, poliepóxidos y policarbodiimidas, o enlaces insaturados, tales como, por ejemplo, peróxidos.
- 65

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

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

Los ejemplos de poliepóxidos que se pueden usar, de manera ventajosa, son todos los poliepóxidos de aceites epoxidados y/o de estireno-glicidiléter-metacrilato de metilo, tales como los productos distribuidos por BASF Resins B.V. con el nombre comercial Joncryl® ADR, glicidiléter-metacrilato de metilo incluidos en un intervalo de pesos moleculares de entre 1.000 y 10.000 y con una cantidad de epóxidos por molécula que varía de 1 a 30 y preferentemente de 5 a 25, y epóxidos seleccionados del grupo que comprende: dietilenglicoldiglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, glicerolpoliglicidiléter, diglicerolpoliglicidiléter, 1,2-epoxibutano, poliglicerolpoliglicidiléter, diepóxido de isopreno y diepóxido cicloalifático, 1,4-ciclohexanodimetanol-diglicidiléter, glicidil-2-metilfeniléter, propoxilato de glicerol-triglicidiléter, 1,4-butanodiol-diglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, gliceroldiglicidiléter, tetraglicidiléter de metaxilenodiamina y diglicidiléter de bisfenol A, y mezclas de los mismos.

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

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

Los ejemplos de carbodiimidias que se pueden usar, de manera ventajosa, se seleccionan del grupo que comprende: poli(ciclooctilenocarbodiimida), poli(1,4-dimetilenciclohexilenocarbodiimida), poli(ciclohexilenocarbodiimida), poli(etilenocarbodiimida), poli(butilenocarbodiimida), poli(isobutilenocarbodiimida), poli(nonilenocarbodiimida), poli(dodecilenocarbodiimida), poli(neopentilenocarbodiimida), poli(1,4-dimetileno-fenilenocarbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetra-isopropil-difenilenocarbodiimida) (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3-fenilenocarbodiimida) (Stabaxol® P-100), poli(1,3,5-triisopropil-fenileno-2,4-carbodiimida), poli(2,6-diisopropil-1,3-fenilenocarbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolilcarbodiimida), poli(4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenilenocarbodiimida), poli(p-fenilenocarbodiimida), poli(m-fenilenocarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(naftilenocarbodiimida), poli(iso-foronacarbodiimida), poli(cumenocarbodiimida), p-fenileno-bis(etilcarbodiimida), 1,6-hexametileno-bis(etilcarbodiimida), 1,8-octametileno-bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametileno-bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametileno-bis(etilcarbodiimida) y mezclas de los mismos.

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

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

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

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

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

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

En particular, dicha composición y las mezclas de la misma resultan adecuadas para la producción de:

- películas monoorientadas y biorientadas y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
- películas para su uso en el sector agrícola, tales como películas para su uso en acolchado de suelo;
- 5 - películas adherentes para su uso con productos alimenticios, para balas en agricultura y para envolver desechos;
- bolsas y bolsas de basura para la recogida de desechos orgánicos, tales como la recogida de restos de alimentos y desechos de jardín;
- revestimientos de semillas;
- pegamentos, tales como adhesivos de fusión en caliente;
- 10 - envases para productos alimenticios termoconformados, tanto monocapa como multicapa, tales como recipientes para leche, yogur, carnes, bebidas, etc.;
- recubrimientos obtenidos usando el método de recubrimiento por extrusión;
- laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metalizadas;
- perlas expandidas o expandibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
- 15 - productos expandidos y semiexpandidos, incluyendo bloques de espuma formados usando partículas preexpandidas;
- láminas de espuma, láminas de espuma termoconformada y recipientes obtenidos a partir de las mismas para su uso en el envasado de productos alimenticios;
- recipientes para frutas y verduras en general;
- 20 - materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejo, almidón natural, harinas o cargas naturales vegetales o inorgánicas;
- fibras, microfibras, microfibras compuestas, en donde el núcleo está constituido por polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, y la cubierta está constituida por el poliéster biodegradable según la invención, fibras compuestas mixtas, fibras con diferentes secciones, de circulares a multilobuladas, fibras cortadas, tejidos tejidos
- 25 y no tejidos u obtenidas por hilado directo o unidas térmicamente para su uso en productos sanitarios y para la higiene y en los sectores agrícola y de confección.

Estas también se pueden usar en aplicaciones en lugar del PVC plastificado.

30 La composición según la presente invención es biodegradable de acuerdo con la norma EN 13432.

A continuación, se describe la invención con algunos ejemplos.

Ejemplo 1

35 68 partes en peso de un copoliéster alifático-aromático, obtenido a partir de butanodiol y la siguiente mezcla de ácidos dicarboxílicos:

- 40 50 % en moles de ácido tereftálico
- 26 % en moles de ácido adípico
- 24 % en moles de ácido sebáico
- que tiene un MFR de 3 g/10 min,
- se mezclaron con 10 partes de polímero de poli-L-lactida que tiene un MFR a 190 °C, 2,16 kg, de 3,5 g/10 min,
- un residuo de lactida inferior al 0,2 % y un contenido de D de aproximadamente el 6 %, 16,5 partes de almidón,
- 45 2,5 partes de agua, 3 partes de triglicerol y 0,5 partes de un copolímero de estireno-glicidiléter-metacrilato de metilo. La extrusora usada fue una extrusora de doble husillo Haake Rheocord 90 Rheomex TW-100. El perfil térmico se varió entre 120 y 190 °C. El contenido de agua final de los gránulos fue igual al 0,8 %.

50 Se produjeron películas con los gránulos en una máquina Ghioldi de 40 mm, con un hueco de troquel = 1 mm, caudal de 20 kg/h, para obtener películas con un espesor de 20 µm.

Las películas de 20 µm se sometieron después a caracterización mecánica según la norma ASTM D882 (tracción a 23 °C y el 55 % de humedad relativa y Vo = 50 mm/min), a medición de la resistencia al desgarro de Elmendorf según la norma ASTM D1922 (a 23 °C y el 55 % de H.R.) y según la norma ASTM D5748-95(2001) (sonda con forma de pirámide triangular con lados = 35 mm y ángulos de los vértices = 90°; velocidad del cabezal de 500 mm/min, temperatura de 23 °C, humedad relativa del 55 %, diámetro de la muestra para ensayo de película de 125 mm).

Los resultados se indican, a continuación, en la Tabla 1.

60 TABLA 1. PROPIEDADES MECÁNICAS

Ejemplo	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (MPa)	Resistencia al desgarro Elmendorf (N/mm)		Energía de perforación E_{p0} (J/mm)
1	33	270	400	MD TD	230 151	14

Determinación de las dimensiones de las partículas de almidón

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

10 Finalmente, las superficies de fractura así obtenidas se examinaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) (aumento de 4.000 veces). En cada muestra, se registraron varias microfotografías de las superficies de fractura. La dimensión media de las partículas de almidón se calculó como el promedio en número (o aritmético) de las dimensiones de la partícula.

15 La composición según el Ejemplo 1 mostró un tamaño de partícula promedio de almidón dispersado de 0,25 µm.

Ensayo de biodegradación

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

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

REIVINDICACIONES

1. Composición, que comprende:

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

10 i. del 51 al 95 % en moles de al menos un diácido C₄-C₆;
 ii. del 5 al 49 % en moles de al menos un diácido de cadena larga que tiene más de 6 átomos de carbono en la cadena principal seleccionado del grupo que consiste en ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido octadecanodioico, sus ésteres y mezclas de los mismos;

15 (B) al menos un polímero de origen natural;

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

20 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho ácido aromático polifuncional de dicho al menos un copoliéster alifático-aromático biodegradable (A) se selecciona de ácido tereftálico y sus ésteres y ácido 2,5-furanodicarboxílico y sus ésteres y mezclas de los mismos.

25 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en donde dicho al menos un diol de dicho al menos un copoliéster alifático-aromático biodegradable se selecciona de 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol y mezclas de los mismos.

35 4. Composición según las reivindicaciones 1 o 2, en donde dicho al menos un polímero de origen natural se selecciona de almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas, tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, gomas naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados.

5. Composición según las reivindicaciones 1 o 2, obtenida mediante un proceso de extrusión reactiva con compuestos que llevan grupos que pueden reaccionar con grupos OH y/o COOH o con enlaces insaturados.

40 6. Películas, artículos de moldeo por inyección, recubrimientos por extrusión, fibras, espumas, artículos termoconformados que comprenden la composición según la reivindicación 1 o 2.

7. Uso de la composición según las reivindicaciones 1 o 2 para la producción de:

- 45 - películas monoorientadas y biorientadas y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
 - películas para su uso en el sector agrícola;
 - películas adherentes para su uso con productos alimenticios, para balas en agricultura y para envolver desechos;
 - revestimientos de semillas;
 - pegamentos;
- 50 - bolsas y bolsas de basura para la recogida de desechos orgánicos;
 - envases para productos alimenticios termoconformados, tanto monocapa como multicapa;
 - recubrimientos obtenidos usando el método de recubrimiento por extrusión;
 - laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metalizadas;
 - perlas expandidas o expandibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
- 55 - productos expandidos y semiexpandidos, incluyendo bloques de espuma formados usando partículas preexpandidas;
 - láminas de espuma, láminas de espuma termoconformada y recipientes obtenidos a partir de las mismas para su uso en el envasado de productos alimenticios;
 - recipientes para frutas y verduras;
- 60 - materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas o cargas naturales vegetales o inorgánicas;
 - fibras, microfibras, microfibras compuestas, en donde el núcleo está constituido por polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, fibras compuestas mixtas, fibras con diferentes secciones, de circulares a multilobuladas, fibras cortadas, tejidos tejidos y no tejidos u obtenidas por hilado directo o unidas térmicamente para su uso en
- 65 productos sanitarios y para la higiene y en los sectores agrícola y de confección.