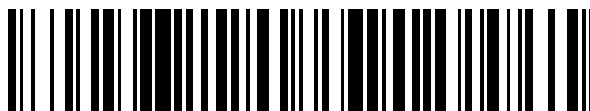


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 341**

51 Int. Cl.:

C08G 63/183 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.02.2016** **PCT/US2016/020008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2016** **WO16140901**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.02.2016** **E 16759314 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019** **EP 3265502**

54 Título: **Copoliéster o copolitereftalato de etileno de base biológica**

30 Prioridad:

04.03.2015 US 201562127912 P

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

08.05.2020

73 Titular/es:

AURIGA POLYMERS, INC. (100.0%)
One Lake Pointe Plaza, Suite 450, 4235 South
Stream Boulevard
Charlotte, North Carolina 28217, US

72 Inventor/es:

MEHTA, SANJAY

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 759 341 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

Copoliéster o copolitereftalato de etileno de base biológica

Campo de la invención

La presente invención se refiere bio-copoliésteres de tereftalato de polietileno los cuales se fabrican usando materiales 100% de base biológica, tales como dioles de base biológica o ácidos de base biológica (o sus ésteres equivalentes). Además, se refiere a retardantes de la cristalización y agentes de ramificación de base biológica, los cuales están copolimerizados con el tereftalato de polietileno. Por último, se refiere a artículos formados a partir de estos materiales de base biológica de bio-dioles, bio-diácidos (o sus bio-diésteres equivalentes), o retardantes de la cristalización y agentes de ramificación de base biológica.

Antecedentes de la invención

El tereftalato de polietileno (PET) y sus copoliésteres son polímeros ampliamente usados para la obtención de artículos de envasado, debido en parte a su excelente combinación de propiedades de transparencia, mecánicas y barrera de gases. La materias primas usadas en la fabricación de polímeros de PET comerciales son ácido tereftálico (PTA) purificado, o su éster dimetilo (DMT), y monoetilenoglicol (MEG), todos los cuales se obtienen a partir de productos del petróleo. En muchas aplicaciones se agregan otros comonomeros para reducir la velocidad de cristalización de la resina de PET durante la fabricación del artículo. Los retardantes de la cristalización típicos son ácido isoftálico (IPA), ciclohexano dimetanol (CHDM), ácido succínico (SA), y ácido 2.5-furano dicarboxílico (FDCA). Los agentes de ramificación, tales como los ácidos de origen trimelítico, se usan en copoliésteres en los cuales se requiere alta resistencia a la fusión para el procesamiento, por ejemplo moldeo por extrusión y soplado. Actualmente, todos estos comonomeros se obtienen a través de procedimientos petroquímicos.

La industria del poliéster está desarrollando de una manera activa procedimientos para PTA y MEG que están basados en productos renovables de base vegetal. Las ventajas son la reducción de la huella del carbono de la fabricación del PET, reducción de las emisiones de gas de invernadero y el uso de un producto sostenible no ligado al precio del petróleo.

El bioetanol puede producirse a partir de biomasa mediante procedimientos de hidrólisis y fermentación del azúcar. Los residuos de la biomasa contienen una mezcla compleja de polímeros de carbohidratos procedentes de las paredes de las células vegetales conocidas como celulosa, hemi-celulosa y lignina. Con el fin de producir azúcares a partir de la biomasa, la biomasa es pre-tratada con ácidos o enzimas para reducir el tamaño del producto y hacer accesible la estructura de la planta. Las porciones de la celulosa y la hemi-celulosa son rotas (hidrolizadas) por enzimas o ácidos diluidos en azúcares, los cuales, a continuación, son fermentados en bioetanol. El bioetanol puede deshidratarse a bioetileno, a partir del cual puede producirse bio monoetileno glicol, bioMEG, mediante procedimientos químicos actuales, sin el uso de ningún producto químico no-biomasa, es decir, sin materiales de origen del petróleo. Las instalaciones de fabricación de India y Brasil están actualmente fabricando y vendiendo bioMEG.

Coca-Cola compra resina de poliéster obtenida a partir de bioMEG y PTA para botellas vendidas bajo su marca registrada PlantBottle®. El contenido de base biológica de estas botellas es de aproximadamente 32% procedente del bioMEG. Existe una activa investigación y desarrollo para comercializar bioPTA de manera tal que todos los monómeros principales (PTA y MEG) estén obtenidos a partir de productos de biomasa. Diversas compañías tienen plantas piloto que convierten biomasa en p-xileno, el cual, a continuación, es oxidado a bioPTA mediante el procedimiento de fabricación de PTA actual.

La Solicitud de Patente de EE.UU. 2009/0246430 divulga un procedimiento para la fabricación de bioPET. Este bioPET comprende del 25 al 75% en peso de compuesto de tereftalato seleccionado entre ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico, y una combinación de los mismos. Igualmente, comprende del 20 al 50% en peso de un compuesto diol seleccionado entre etileno glicol, ciclohexano dimetanol, y una combinación de los mismos. Al menos el 1% en peso del compuesto de tereftalato y/o el compuesto de diol está obtenido a partir de biomateriales. El bioPET de la Patente de EE.UU. 2009/0246430 puede usarse para la fabricación de envases para bebidas. Sin embargo, esta solicitud no divulga el uso de comonomeros obtenidos a partir de biomasa en su composición de dicho comonomero como bioácido isoftálico (bioIPÁ) o bioanhídrido trimelítico.

La Solicitud de Patente de EE.UU. 2011/0288263 divulga compuestos benceno 1,4-dicarboxilato (ácido tereftálico y derivados carboxilato del mismo, tal como ácidos de origen trimelítico), y derivados ciclohexano 1,4-dicarboxilato de origen de fuentes renovables. El uso de ácido mucónico en los procedimientos descritos para obtener estos derivados dicarboxilato, puede hacerse a partir de biomasa, por ejemplo mediante el procedimiento descrito en la Patente de EE.UU. No. 5.616.496. Los poliésteres preparados a partir de estos monómeros de origen en ácido mucónico procedente de biomasa serán, por ello, parcialmente de origen de materias primas de base biológica.

La Solicitud de Patente de EE.UU. 2014/0197580 divulga un procedimiento para la producción de un bioPET usando hasta 7,5% en moles de un compuesto retardante de la cristalización. Sin embargo, los comonomeros retardantes de la cristalización divulgados no están producidos a partir de biomasa.

Resulta evidente que la industria se moverá hacia el uso de bioMEG y bioPET para fabricar bioPET. Sin embargo, en muchas aplicaciones, por ejemplo botellas moldeadas por estirado-soplado para refrescos carbonatados y agua, se agregan retardantes de cristalización como comonomero dentro de un intervalo de aproximadamente 2 a 5% en moles, en base al copoliéster total, para minimizar cualquier opalescencia en el envase que pudiera reducir la transparencia. De manera similar, se usan comonomeros tales como ácido isoftálico, neopentil glicol, ciclohexanodimetanol y otros, a proporciones más altas para copoliésteres amorfos para uso en hojas para artículos termoformados, películas retráctiles y similares. Igualmente, se usan agentes de ramificación, monómeros con más de 2 funcionalidades, para ciertas aplicaciones tales como envases moldeados por extrusión y soplado.

Por ello, existe una necesidad de comonomeros obtenidos a partir de biomasa para substituir estos comonomeros actualmente producidos a partir de productos del petróleo.

Sumario de la invención

Una composición de bio-copoliéster de tereftalato de polietileno preparada a partir de materias primas obtenidas de biomasa. La composición del bio-copoliéster comprende: 1) aproximadamente 92 hasta aproximadamente 99% en moles de bioPET, preparado a partir de bioMEG y bioPTA, y 2) aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8% en moles de bio-materiales, tales como diácidos de base biológica, dioles de base biológica y/o agentes de ramificación de base biológica. Los diácidos de base biológica pueden ser bio-diácidos alifáticos, o bio-diácidos aromáticos, o sus bio-diésteres correspondientes, o una mezcla de los mismos. Los dioles de base biológica pueden ser bio-diol alifático que comprende 3 a 20 átomos de carbono, bio-diol cicloalifático de 6 a 20 átomos de carbono, o bio-diol aromático que comprende 6 a 14 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos. Los bio-materiales que comprenden agentes de ramificación de base biológica pueden comprender compuestos de agentes de ramificación bio-alifáticos que tienen más de dos funcionalidades, tales como bio-anhidrido trimelítico, bio-trimetilol propano, o bio-pentaeritritol, o una mezcla de los mismos.

Breve descripción de la figura

La FIG. 1 es una gráfica del medio tiempo de cristalización frente al % en moles para los Ejemplos que ilustran IPA de origen fósil, bio-ácido succínico, y bio-ácido 2,5-furano dicarboxílico.

Descripción de la invención

En interés de la descripción y las reivindicaciones, es preciso considerar las siguientes definiciones.

En la presente solicitud, "biomateriales" se refiere a materiales de base biológica, típicamente obtenidos a partir de carbohidratos. Dichos materiales son igualmente referidos como "bio-materiales", "materiales de fuentes biológicas", "materiales de fuente bio", "materiales de base biológica", "materiales de base bio" o "materiales renovables". Los prefijos "bio" y "bio-" pueden usarse de manera intercambiable.

"BioPET" significa un homopolímero de PET producido a partir de "bioMEG", lo cual significa MEG obtenido a partir de biomateriales y "bioPET", lo cual significa PTA obtenido a partir de biomateriales. "Copoliéster bioPET" significa bioPET conteniendo hasta 8% en moles de uno o más comonomeros de base biológica, tal como bio-dioles distintos del bioMEG, distintos de bio-ácidos dicarboxílicos o sus ésteres equivalentes, distinto del bioPTA, y bio-agente(s) de ramificación.

En la presente solicitud, "compuesto(s)" se refiere a "monómero(s)" usados para preparar el copoliéster. Los compuestos están involucrados en una reacción de polimerización para proporcionar un poliéster que contenga las unidades o restos correspondientes. De acuerdo con ello, el copoliéster obtenido mediante el procedimiento contendrá típicamente: "restos" o "unidades" correspondientes a compuestos de ácido dicarboxílico, por ejemplo unidades o restos tereftálicos o de tereftalato, o unidades o restos isoftálicos (incluyendo sus ésteres equivalentes), o unidades o restos de anhídrido trimelítico, y "restos" o "unidades" correspondientes a compuestos diol, por ejemplo unidades o restos de monoetileno glicol, o unidades o restos de dietileno glicol, o unidades o restos de 1,4-ciclohexanotrimetanol, o unidades o restos de trimetilol propano, o unidades o restos de pentaeritritol, por ejemplo. En interés de la simplicidad, a veces se hace referencia a monómeros o comonomeros por unidades o restos.

Salvo que se establezca lo contrario, las cantidades de los compuestos están expresadas en % en moles en base al peso del copoliéster.

Los copoliésteres de bioPET pueden producirse por los mismos procedimientos para producir PET conocidos para los expertos en la técnica. Puede usarse una reacción de transesterificación catalizada para los ésteres dimetilo de los bio-monómeros y bio-dioles, o una reacción de esterificación directa (generalmente sin catalizador) entre los diácidos de base biológica y los dioles de base biológica, para producir un oligómero de bajo peso molecular. Este oligómero de bajo peso molecular se polimeriza por fusión con catalizador hasta el peso molecular requerido. Los catalizadores típicos usados en esta reacción de policondensación son óxidos de antimonio o germanio, compuestos de titanio o aluminio o estaño, o una mezcla de los mismos. Los comonomeros de base biológica para suprimir la cristalización se agregan al comienzo o al final del procedimiento de transesterificación o de esterificación directa, es decir antes de la reacción de polimerización por fusión. El poliéster fundido es extruido a través de matrices, enfriado

y cortado en granza. Esta granza puede ser polimerizada en fase sólida a un peso molecular superior, si es necesario.

La granza de copoliéster de bioPET puede usarse para producir artículos que están hechos a partir de fuentes biológicas completamente renovables. Los procedimientos convencionales tal como se usan hoy en día en la industria pueden usarse para obtener dichos artículos, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por extrusión y soplado, moldeo por estirado-soplado, extrusión de hojas, etc.

Los comonómeros de base biológica preferidos usados como retardantes de la cristalización son bio-ácido succínico (de Myriant Corp) y bio-ácido 2,5-furano carboxílico (de Sarchem Laboratories, Inc.), o los ésteres de estos diácidos. El bio-ácido succínico se encuentra comercialmente disponible y el bio-ácido furano dicarboxílico lo está a una escala de planta piloto.

Esta invención abarca igualmente otros comonómeros de base biológica para uso como retardantes de la cristalización o agentes de ramificación. Los retardantes de cristalización pueden formarse mediante el empleo de diácidos bio-alifáticos o bio-aromáticos, o sus ésteres equivalentes, o bio-dioles alifáticos que comprenden desde 3 hasta 20 átomos de carbono, bio-dioles cicloalifáticos de 6 a 20 átomos de carbono, o bio-dioles aromáticos que comprenden desde 6 hasta 14 átomos de carbono. Y, por supuesto, pueden formarse retardantes de la cristalización mediante el empleo de una combinación de bio-diácidos y bio-dioles.

Los bio-diácidos adecuados son bio-ácido isoftálico, bio-ácido adípico, bio-ácido succínico, bio-ácido ciclohexano dicarboxílico, y otros diácidos bio-alifáticos o bio-aromáticos. Los bio-dioles alifáticos, bio-dioles cicloalifáticos, o bio-dioles aromáticos adecuados son bio-neotentil glicol, bio-ciclohexanodimetanol y sus mezclas.

Los agentes de bio-ramificación adecuados son bio-compuestos alifáticos que tienen más de 2 funcionalidades, tales como bio-anhidrido melítico, bio-trimetilol propano, bio-pentaeritritol y similares, o mezclas de estos.

El bio-ácido ciclohexanodicarboxílico puede producirse mediante hidrogenación catalítica de bio-PTA. El bio-PTA se encuentra disponible de Virent, Inc., Gevo, Inc, Anellotach, Inc., o Micromidas, Inc.

El bio-1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) puede producirse en un procedimiento de dos etapas empezando con la conversión por hidrogenación catalítica de bioDMT (producido por esterificación de bioPTA) para obtener el diéster dimetil 1,4-ciclohexanocarboxilato (DMCD). En la segunda etapa el DMCD es hidrogenado además a CHMD.

El bio-pentaeritritol es conocido bajo la marca registrada de Voxtar™, comercializado por Perstorp AB.

Pueden agregarse otros aditivos, preferiblemente materiales de fuente biológica, tales como aditivos de recalentamiento, colorantes, abrillantadores ópticos, estabilizadores térmicos y de la luz, antioxidantes, o agentes barrera, tanto durante la etapa de polimerización, como después del mezclado con el biocopolyéster. La cantidad total de estos aditivos suele ser por debajo de aproximadamente 3% en peso del copoliéster con el fin de que el copoliéster sea esencialmente producido a partir de materiales de base biológica.

De acuerdo con ello, los copoliésteres de la presente invención tienen un contenido de base biológica de al menos el 95% en peso.

Procedimientos de ensayo

1. ASTM D 6866-12 "Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples using Radiocarbon Analysis" (Method B). Se usó para analizar los copoliésteres de esta invención. El Procedimiento B utiliza las técnicas del Acelerador de Espectrometría de Masas (AMS) conjuntamente con la Espectrometría de Masas de Relación Isotópica (IRMS) para cuantificar el contenido de origen biológico de un producto dado, con una incertidumbre total de $\pm 3\%$ (absoluto). Las relaciones isotópicas $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ se midieron usando el ASM y se determinaron con relación al material de referencia primario apropiado, es decir, SRM 4990c y RM 8544 para ^{14}C y ^{13}C respectivamente. Cero % de ^{14}C representa una fuente de carbono fósil (por ejemplo de origen del petróleo). Cien % de ^{14}C , después de corrección para la inyección de la bomba post-1950 de ^{14}C en la atmósfera, indica igualmente una fuente de carbono totalmente moderna.

2. Viscosidad intrínseca (IV) - Las IV de las resinas de poliéster se midieron de acuerdo con ASTM D 4603-96.

3. Ácidos isoftálico y succínico - El porcentaje de ácido isoftálico y ácido succínico presente en el polímero amorfo se determinó a los 285 nanómetros usando un Cromatógrafo Líquido Hewlett Packard (HPLC) con un detector de ultravioleta. Se hidrolizó una muestra de polímero amorfo en ácido sulfúrico diluido (10 ml de ácido en 1 litro de agua desionizada) en una bomba de acero inoxidable a 230°C durante 3 horas. Después de enfriamiento, se mezcló una solución acuosa procedente de la bomba con tres volúmenes de metanol (grado HPLC) y una solución de patrón interno. La solución mezclada se introdujo dentro del HPLC para análisis.

4. Ácido 2,5-furano dicarboxílico - El porcentaje de ácido 2,5-furano dicarboxílico presente en el polímero amorfo se midió mediante RMN de protón midiendo el desplazamiento químico a 7,3 ppm.

5. Contenido en metal - El contenido en metal de las muestras de polímero molido se midió con un Espectrógrafo de Emisión ICP Atom Scan 16. La muestra se disolvió mediante calentamiento en etanolamina, y durante el enfriamiento, se agregó agua destilada para separar por cristalización el ácido tereftálico. La solución se centrifugó, y el líquido sobrenadante se analizó. La comparación de las emisiones atómicas procedentes de las muestras bajo análisis con las de las soluciones de concentraciones de iones metálicos conocidas, se usó para determinar los valores experimentales de los metales retenidos en las muestras de polímeros.

6. Temperaturas de transición y medio tiempo de cristalización - La línea basal del instrumento DSC se calibró mediante ensayos a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, sin ninguna muestra (incluso sin muestra de referencia) en el DSC, desde 0°C hasta 350°C. La calibración de la constante de la célula del instrumento DSC se llevó a cabo con iridio de alta pureza. Se usó una masa de aproximadamente 10 mg para cada muestra de indio y la velocidad de calentamiento fue de 10°C/minuto. La calibración de la escala de temperatura se llevó a cabo mediante indio, estaño, plomo y bismuto. Se usó una masa total de 10 mg para cada metal y la velocidad de calentamiento fue de 10°C/minuto. El punto de fusión para cada metal se determinó midiendo el valor tangencial del lado izquierdo del pico endotérmico de fusión.

Cada muestra se secó a 160°C durante 24 horas a una presión reducida de 100 Pa antes de medir las temperaturas de transición y los medios tiempos de cristalización. La temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización en frío (T_{cc}), la temperatura pico de fusión (T_m), y la temperatura de cristalización en caliente (T_{ch}) se midieron de acuerdo con ASTM D3418-03 a una velocidad de barrido de 10°C/min. Los medios tiempos de cristalización isotérmica se midieron a 160°, 170° y 180°C, enfriando a partir del fundido a 300°C a estas temperaturas a 320°C/min. Con el fin de comparar los medios tiempos de cristalización al mismo grado de super-enfriamiento, los datos de medios tiempos procedentes de estas temperaturas se interpolaron para calcular el medio tiempo de cristalización a (T_m-65)°C.

Preparación del polímero

Se usó el procedimiento siguiente para obtener copoliésteres conteniendo ácido isoftálico (IPA), bio-ácido 2,5-furano dicarboxílico (bio-FDCA) (Sarchem Laboratories Inc.) o bio-ácido succínico (bio-SA) (Myriant Corporation) o una mezcla de los mismos como comonómeros.

Los copolímeros de PET se prepararon usando una relación molar de DMT/MEG de 2,3:1 en un autoclave de carga discontinua de laboratorio de 1 kg. Se cargaron el DMT, MEG y dietileno glicol (DEG) conjuntamente con acetato de manganeso como catalizador de intercambio (80 ppm de Mn elemental) y trióxido de antimonio (250 ppm de Sb elemental) como catalizador de polimerización al autoclave equipado con una varilla de agitación y un condensador. Mientras se agitaba, el autoclave se calentó hasta un punto determinado de 230°C, comenzando el desprendimiento de metanol a una temperatura del lote de 190°C. La destilación del metanol continuó 120 minutos, durante los cuales la temperatura de la carga se incrementó desde 190°C hasta 235°C. Después de estabilizarse la temperatura de la carga y no destilarse más metanol, el catalizador de intercambio de éster se secuestró con ácido polifosfórico (60 ppm de P elemental), y se agregó acetato de cobalto como un tóner (5 ppm de Co elemental) conjuntamente con 8 ppm de negro de humo como un aditivo de recalentamiento. En ese momento, se agregó el comonómero y, a continuación, se inició una rampa de vacío durante 60 minutos, para reducir la presión a 100 a 250 Pa y se recogió una fracción de destilación adicional (etileno glicol). La mezcla de reacción se dejó bajo vacío y en agitación durante unas dos horas hasta que el polímero alcanzó una cierta viscosidad de fundido, tal como se determinó mediante un incremento en el par de torsión del agitador. Se liberó el vacío y el polímero fundido se extruyó bajo presión de nitrógeno a través de la válvula de salida hacia la parte inferior del autoclave dentro de un baño de enfriamiento de agua. La hebra enfriada se enhebró a través de una granuladora, equipada con un chorro de aire para secar el polímero libre de la humedad y se cortó en granza.

Ejemplos 1-9

Se agregaron IPA, bio-FDCA o bio-SA al 1,3, 3,0 y 6,0% en moles como comonómeros en el procedimiento de preparación de polímero anteriormente indicado. Los Ejemplos 1, 4 y 7 son ejemplos comparativos que usan IPA de origen fósil, y los otros Ejemplos que usan comonómeros de base biológica son los ejemplos de la invención. En la Tabla 1 se establece el análisis de estos copoliésteres.

Tabla 1

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Comp.	Inv.	Inv.	Comp.	Inv.	Inv.	Comp.	Inv.	Inv.
IPA, % en moles	1,28	-	-	2,87	-	-	5,93	-	-
Bio-FDCA, % en moles	-	1,30	-	-	2,79	-	-	4,78	-
Bio-SA, % en moles	-	-	1,18	.	.	2,52	.-	-	5,36
IV, dl/g	0,643	0,637	0,660	0,684	0,613	0,727	0,692	0,678	0,709
DEG, % en moles	1,18	1,00	1,52	1,28	1,03	1,32	1,37	1,32	1,43
Tg, °C	79,4	79,9	76,4	78,6	79,0	72,6	76,6	80,4	64,8
Tcc, °C	140,2	138,2	134,2	142,5	142,7	132,5	194,4	167,4	127,8
Tm, °C	246,3	247,2	247,0	238,1	235,9	242,2	223,3	218,3	230,1
Tch, °C	182,6	183,4	187,6	160,7	160,1	174,1	145,8	-nd-	158,5
Medios tiempos de cristalización, min									
160°C	1,27	1,40	1,09	2,47	2,48	1,56	4,82	8,02	1,80
170°C	1,13	1,27	1,03	2,27	2,32	1,42	5,07	8,18	1,91
180°C	1,10	1,26	1,10	2,48	2,36	1,57	6,78	9,41	2,43
(Tm-65)°C	1,07	1,22	1,08	2,41	2,36	1,52	4,41	7,38	1,70
nd - no determinado									

En la Figura 1 se muestran los medios tiempos de cristalización para el mismo grado de super-enfriamiento (Tm-65)°C para estos ejemplos. Esta figura muestra que puede elegirse la cantidad de estos bio-comonómeros para tener la misma velocidad de cristalización que el IPA de origen fósil y, por ello, pueden usarse como retardantes de la cristalización para copoliéster fabricado a partir de materia prima 100% de base biológica.

De acuerdo con ello, resulta evidente que se ha proporcionado, de acuerdo con la invención, una composición de bio-copoliéster que comprende: 1) aproximadamente 92 hasta 99% en moles de bioPET, y 2) aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8% en moles de bio-materiales tales como bio-retardante de la cristalización o bio-agente de ramificación o una mezcla de los mismos, en la que un bio-copoliéster es polimerizado para reducir la velocidad de cristalización, o para proporcionar alta resistencia a la fusión para transformación, por ejemplo, por moldeo por extrusión y soplado. Estas invenciones satisfacen totalmente los objetos, objetivos, y ventajas establecidas en la presente invención. Aunque la invención se ha descrito conjuntamente con realizaciones específicas de la misma, es evidente que muchas alternativas, modificaciones y variaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica a la luz de la descripción precedente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de bio-copoliéster que comprende desde 92 hasta 99% en moles de bioPET y de 1 a 8% en moles de monómeros de base biológica no empleados en el bioPET.
- 5 2. La composición de bio-copoliéster de la reivindicación 1, en la que dichos monómeros de base biológico están seleccionados entre: 1) diácidos de base biológica, 2) dioles de base biológica, o 3) agentes de ramificación de base biológica.
3. La composición de bio-copoliéster de la reivindicación 2, en la que dichos diácidos de base biológica comprenden bio-diácidos alifáticos o bio-diácidos aromáticos, o sus bio-ésteres correspondientes, o una mezcla de los mismos.
- 10 4. La composición de bio-copoliéster de la reivindicación 3, en la que dichos diácidos de base biológica incluyen bio-ácido isoftálico, bio-ácido adipico, bio-ácido succínico, o bio-ácido 2,5-furano dicarboxílico, o una mezcla de los mismos.
- 5 5. La composición de bio-copoliéster de la reivindicación 2, en la que dichos dioles de base biológica comprenden bio-diol alifático que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, bio-diol cicloalifático de 6 a 20 átomos de carbono, o bio-diol aromático que comprende de 6 a 14 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos.
- 15 6. La composición de bio-copoliéster de la reivindicación 5, en la que dichos dioles de base biológica incluyen bio-dietileno glicol, bio-neopentil glicol, bio-ciclohexanodimetanol, o una mezcla de los mismos.
7. La composición de bio-copoliéster de la reivindicación 2, en la que dichos agentes de ramificación de base biológica incluyen bio-compuestos alifáticos que tienen más de dos funcionalidades tales como bio-anhidrido trimelítico, bio-trimetilol propano, o bio-pentaeritritol, o una mezcla de los mismos.
- 20 8. La composición de bio-copoliéster de la reivindicación 1, en la que pueden agregarse aditivos opcionales, tales como aditivo de recalentamiento, colorantes, abrillantadores ópticos, estabilizadores térmicos y de la luz, antioxidantes o agentes barrera, ya sea durante la fase de polimerización, o después del mezclado con la composición del copoliéster.
- 25 9. La composición de bio-copoliéster de la reivindicación 1, en la que dicha composición tiene un contenido de base biológica de al menos 95% en peso, medido mediante ASTM D 6866-12, Method B.
10. Un artículo producido a partir de la composición del bio-copoliéster de la reivindicación 1.
11. Un artículo producido a partir de la composición del bio-copoliéster de la reivindicación 2.

