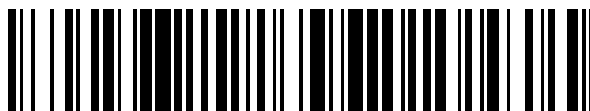


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 849**

51 Int. Cl.:

C08G 63/181 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2017** **PCT/EP2017/059398**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2017** **WO17182571**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2017** **E 17721970 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020** **EP 3445801**

54 Título: **Nuevo poliéster y composiciones que lo contienen**

30 Prioridad:

20.04.2016 IT UA20162764

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

03.08.2020

73 Titular/es:

NOVAMONT S.P.A. (100.0%)

**Via G. Fauser 8
28100 Novara, IT**

72 Inventor/es:

**BASTIOLI, CATIA;
CAPUZZI, LUIGI;
MILIZIA, TIZIANA;
RALLIS, ANGELOS y
VALLERO, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 776 849 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

Nuevo poliéster y composiciones que lo contienen

Esta invención se refiere a un poliéster caracterizado por propiedades sustanciales de capacidad de transformarse, incluso cuando se mezcla con otros polímeros y se caracteriza porque es capaz de transformarse en productos tales como, por ejemplo, películas, fibras, telas no tejidas, láminas, artículos moldeados, artículos termo-moldeados, artículos moldeados por soplado y artículos expandidos, caracterizados por excelentes propiedades mecánicas, en particular una alta resistencia a la tracción y módulo de tracción, asociados con altas propiedades de barrera contra el oxígeno y el dióxido de carbono. Esta invención también se refiere a composiciones y artículos que comprenden dichos poliésteres.

A lo largo de los años, los materiales poliméricos se han extendido cada vez más debido a su versatilidad, al hecho de que pueden transformarse fácilmente y a su bajo coste.

Por ejemplo, entre los materiales poliméricos termoplásticos, el desarrollo de nuevos poliésteres ha sido de particular importancia. De hecho, los materiales poliméricos de este tipo han encontrado un uso sustancial en el campo de fibras, artículos moldeados y artículos moldeados por soplado y artículos de películas.

Zoulong Yu et al: "Chemosynthesis and characterization of fully biomass-based copolymers of ethylene glycol, 2,5-furandicarboxylic acid, and succinic acid" ("Quimiosíntesis y caracterización de copolímeros basados en biomasa de etilenglicol, ácido 2,5-furandicarboxílico y ácido succínico"), JOURNAL OF APPLIED POLIMER SCIENCE, JOHN WILEY & SONS, INC, EE. UU., Vol. 130, no. 2, 15 de octubre de 2013 divulga un poliéster que comprende unidades derivadas del ácido 2,5-furandicarboxílico o un éster del mismo, unidades derivadas del ácido succínico, un componente diol que comprende, con respecto al peso total del componente diol, 95 - 100% por moles de unidades derivadas de 1,2-etanodiol.

El documento EP2496630 divulga poliésteres biodegradables del tipo alifático-aromático. El componente aromático está presente en una cantidad de 30 a 90% en moles con respecto al componente ácido. El etanodiol se cita entre los dioles preferidos. El ejemplo 1 divulga un poliéster obtenido a partir de ácido 2,5 furandicarboxílico y sus derivados, ácido sebácico y 1,4 butanodiol.

El documento CN103570925 A divulga un copolímero obtenido a partir de adipato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, etilenglicol y éster dimetilico de ácido furandicarboxílico.

El documento US 2013/095263 divulga una composición de poliéster que comprende al menos un poliéster que comprende (a) un componente de ácido dicarboxílico que comprende: i) 70 a 100% molar de residuos de ácido furandicarboxílico y/o un éster del mismo; ii) 0 a 30% molar de residuos de ácido dicarboxílico aromático que tienen hasta 20 átomos de carbono; y iii) 0 a 30% molar de residuos de ácido dicarboxílico alifático que tienen hasta 16 átomos de carbono; y (b) un componente de glicol que comprende: i) 1 a 99% molar de residuos de al menos un glicol modificador; ii) 1 a 99% molar de residuos de 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol.

Sin embargo, el uso creciente de materiales poliméricos en campos de aplicación cada vez más avanzados tecnológicamente requiere que se desarrollen continuamente nuevos materiales capaces de garantizar un rendimiento cada vez más alto durante el uso.

Por ejemplo, en el sector de los poliésteres termoplásticos para la fabricación de películas de embalaje, una de las mayores dificultades es la obtención de productos caracterizados por un buen equilibrio entre las propiedades de tenacidad y deformabilidad y la capacidad de soportar altas cargas.

Por otro lado, en el sector de los artículos moldeados, una de las mayores dificultades es garantizar una alta productividad, minimizando la tendencia de los artículos fabricados a deformarse, por ejemplo, durante la etapa de enfriamiento del molde (conocida como contracción del molde).

El problema subyacente a esta invención es, por lo tanto, encontrar un nuevo poliéster capaz de garantizar un alto rendimiento de los productos obtenidos al usarlo y, en particular, excelente capacidad de transformarse y propiedades mecánicas, en particular alta resistencia a la tracción y módulo de tracción, juntos con una alta propiedad de barrera contra el oxígeno y el dióxido de carbono.

A partir de este problema, ahora sorprendentemente se ha descubierto que seleccionando adecuadamente el tipo y la composición de los monómeros es posible obtener un poliéster que tenga las características mencionadas anteriormente.

En particular, esta invención se refiere a un poliéster que comprende:

a) un componente dicarboxílico que comprende, con respecto al componente dicarboxílico total:

a1) 99-85 % molar, preferiblemente 98-86 %) molar, más preferiblemente 97-87% molar de unidades derivadas de ácido 2,5- furandicarboxílico o un éster del mismo;

5 a2) 1-15 % molar, preferiblemente 2-14% molar, más preferiblemente 3-13% molar de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico saturado seleccionado del grupo que consiste en ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brásílico o un éster o derivado del mismo, preferiblemente ácido azelaico;

10 a3) 0 - 15% molar, preferiblemente 0-10% molar, de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico saturado alifático que no es el ácido dicarboxílico saturado en el componente a2 y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos saturados de C₂-C₂₄, preferiblemente de C₄-C₁₃, más preferiblemente de C₄-C₁₁, o sus ésteres

15 a4) 0 - 5% molar, preferiblemente 0.1 - 1% molar, más preferiblemente 0.2 - 0.7% molar, de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado o un éster del mismo;

b) un componente diol que comprende, con respecto al componente diol total:

20 b1) 95 - 100%) molar, de unidades derivadas de 1, 2-etanodiol;

b2) 0 - 5% molar, de unidades derivadas de al menos un diol alifático saturado que no es 1,2-etanodiol;

b3) 0 - 5% o molar, preferiblemente 0 - 3% molar, de unidades derivadas de al menos un diol alifático insaturado.

25 Los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que no son el ácido dicarboxílico saturado en el componente a2 (componente a3 del poliéster de acuerdo con esta invención) se seleccionan preferiblemente de ácidos dicarboxílicos saturados de C₂-C₂₄, preferiblemente C₄-C₁₃, más preferiblemente de C₄-C₁₁, sus ésteres de alquilo de C₁-C₂₄, preferiblemente de C₁-C₄, sus sales y mezclas de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados (componente a4 del poliéster según la invención) se seleccionan preferiblemente de ácido itacónico, ácido fumárico, 30 ácido 4-metilen-pimélico, ácido 3,4-bis(metilen)nonandioico, ácido 5-metilen-nonandioico, sus ésteres alquílicos de C₁-C₂₄, preferiblemente de C₁-C₄, sus sales y sus mezclas. En una forma preferida de realización de esta invención, los ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados comprenden mezclas que comprenden al menos 50% molar, preferiblemente más del 60% molar, más preferiblemente más del 65% molar, de ácido itacónico, sus ésteres de C₁-C₂₄, preferiblemente de C₁-C₄. Más preferiblemente, los ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados comprenden ácido Itacónico.

En cuanto se refiere a los dioles alifáticos saturados que no son 1, 2-etanodiol (componente b2 del poliéster según la invención), estos se seleccionan preferiblemente de 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, dianhidro-sorbitol, dianhidro-manitol, dianhidro-iditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol, dialquilenglicoles y polialquilenglicoles que tienen un peso molecular de 100-4000 tales como, por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el componente de diol que no es 1,2-etanodiol comprende al menos 50% molar de uno o más dioles seleccionados entre 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol. Más preferiblemente, dicho componente de diol comprende o consiste en 1,4-butanodiol.

En lo que se refiere a los dioles alifáticos insaturados (componente b3) del poliéster según la invención, estos se seleccionan preferiblemente de cis-2-buteno-1,4-diol, trans-2-buteno-1,4-diol, 2-butino-1,4-diol, cis-2-penteno-1,5-diol, trans-2-penteno-1,5-diol, 2- pentino-1,5-diol, cis 2-hexeno-1,6- diol, trans 2-hexeno-1,6-diol, 2-hexino-1,6-diol, cis 3-hexeno-1,6-diol, trans 3-hexeno-1,6-diol, 3-hexino-1,6-diol.

Además del componente dicarboxílico y el componente diol, el poliéster de la composición según esta invención comprende preferiblemente unidades repetitivas derivadas de al menos un hidroxiaácido en una cantidad de entre 0 y 49%, preferiblemente entre 0 y 30%, molar con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Ejemplos de hidroxiaácidos convenientes son los ácidos: glicólico, hidroxibutírico, hidroxicaproico, hidroxivalérico, 7-hidroxieptanoico, 8-hidroxicaproico o 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o lactidas. Los hidroxiaácidos pueden insertarse en la cadena como tales o también pueden haber sido provocado previamente que reaccionen con diácidos o dioles.

Las moléculas largas con dos grupos funcionales, incluidos los grupos funcionales que no están en la posición terminal, también pueden estar presentes en cantidades que no excedan del 10% molar con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Los ejemplos son ácidos dímeros, ácido ricinoleico y ácidos que incorporan grupos epoxi que incluyen polioxietilenos que tienen pesos moleculares de entre 200 y 10000.

Las diaminas, los aminoácidos y aminoalcoholes también pueden estar presentes en porcentajes de hasta 30% molar con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico.

En el transcurso de la preparación del poliéster de acuerdo con esta invención, también se pueden agregar ventajosamente una o más moléculas con múltiples grupos funcionales en cantidades de entre 0.1 y 3% molar con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico (incluido cualquier hidroxácido) para obtener productos ramificados. Ejemplos de estas moléculas son glicerina, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, triglicéridos ácidos, poliglicerinaes.

El peso molecular M_n del poliéster según esta invención es preferiblemente ≥ 20000 , más preferiblemente ≥ 40000 . En lo que respecta al índice de polidispersidad de los pesos moleculares, M_w/M_n , este está preferiblemente entre 1.5 y 10, más preferiblemente entre 1.6 y 5 e incluso más preferiblemente entre 1.8 y 2.7.

Los pesos moleculares M_n y M_w pueden medirse por cromatografía de permeación en gel (GPC). La determinación puede llevarse a cabo con el sistema de cromatografía mantenido a 40°C, utilizando un conjunto de tres columnas en serie (diámetro de partícula de 5 μm y porosidades de 500 unidades Å, 10000 unidades Å y 100000 unidades Å, respectivamente), un detector de índice de refracción, hexafluoroisopropanol (HFIP) como eluyente (flujo 1 ml/min), utilizando poli(metacrilato de metilo) como patrón de referencia. Preferiblemente, el poliéster que tiene la composición según esta invención tiene una viscosidad inherente de más de 0.3 dl/g, preferiblemente entre 0.3 y 2 dl/g, más preferiblemente entre 0.4 y 1.2 dl/g (medido usando un viscosímetro Ubbelohde en 1:1 v/v de solución de ácido diclorometano-trifluoroacético a una concentración de 0.5 g/dl a 25°C).

El poliéster que tiene la composición según esta invención tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de entre 35°C y 90°C, medida por medio de calorimetría diferencial de barrido.

Los poliésteres según esta invención se caracterizan por propiedades de alta barrera frente al oxígeno y al dióxido de carbono.

Preferiblemente, los poliésteres según esta invención tienen

- una barrera de permeabilidad frente al oxígeno inferior a 3 ($\text{cm}^3\text{xmm}/(\text{m}^2\text{x24hxbar})$) medida a 23°C - 50% de humedad relativa según la norma ASTM F2622-08, y

- una barrera de permeabilidad frente al dióxido de carbono inferior a 12 ($\text{cm}^3\text{xmm}/(\text{m}^2\text{x24hxbar})$) medida a 23 ° C - 50% de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM F2476-05.

El poliéster según esta invención puede sintetizarse según cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, pueden obtenerse ventajosamente por medio de una reacción de policondensación.

Ventajosamente, el procedimiento de síntesis puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador adecuado. A modo de catalizadores adecuados se pueden mencionar, por ejemplo, compuestos organometálicos de estaño, por ejemplo, derivados de ácido estánico, compuestos de titanio, por ejemplo, titanato de ortobutilo, compuestos de aluminio, por ejemplo, triisopropil Al, compuestos de antimonio, zinc y circonio, y mezclas de los mismos.

El poliéster de acuerdo con esta invención también puede usarse como una mezcla que también puede obtenerse mediante procedimientos de extrusión reactiva usando uno o más polímeros de origen sintético o natural, que pueden o no ser biodegradables, así como uno o varios componentes.

En una forma preferida de realización, esta invención se refiere a composiciones que comprenden:

i) 1 - 99%, preferiblemente 5 - 95%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

ii) 99 - 1%), preferiblemente 95 - 5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster de acuerdo con esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable;

iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos de isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter divinílico y mezclas de los mismos;

iv) 0 - 50%), preferiblemente 0 - 40%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno;

v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

En lo que se refiere a los polímeros que no son el poliéster según esta invención, de origen sintético o natural, que pueden o no ser biodegradables (componente ii de la composición según esta invención), estos se seleccionan

ventajosamente del grupo que consiste en polihidroxicanoatos, polímeros vinílicos, poliésteres de diol diácidos que no son poliéster i., poliamidas, poliuretanos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y sus mezclas.

En lo que se refiere a los polihidroxicanoatos, éstos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en poliésteres de ácido láctico, poli-ε-caprolactona, polihidroxibutirato, polihidroxibutirato-valerato, polihidroxibutirato-propanoato, polihidroxibutirato-hexanoato, polihidroxibutirato-decanoato, polihidroxibutirato-dodecanoato, polihidroxibutirato-hexadecanoato, polihidroxibutirato-octadecanoato, poli-3-hidroxibutirato-4-hidroxibutirato. Preferiblemente, el polihidroxicanoato en la composición comprende al menos 80% en peso de uno o más poliésteres de ácido láctico. En una forma preferida de realización, dichos poliésteres de ácido láctico se seleccionan del grupo que consiste en poli-ácido L-láctico, poli-ácido D-láctico, el complejo poli-D-L-láctico estereo, copolímeros que comprenden más del 50% molar de dichos poliésteres de ácido láctico o mezclas de los mismos. Particularmente preferidos son los poliésteres de ácido láctico que contienen al menos el 95% en peso de unidades repetitivas derivadas de ácidos L-láctico o D-láctico o combinaciones de los mismos que tienen un peso molecular Mw de más de 50000 y una viscosidad de corte de entre 50 y 500 Pa.s, preferiblemente entre 100 y 300 Pa.s (medida de acuerdo con la norma ASTM D3835 a T = 190°C, velocidad de corte = 1000 s⁻¹, D = 1 mm, L/D = 10).

En una forma particularmente preferida de realización de la invención, el poliéster de ácido láctico comprende al menos 95% en peso de unidades derivadas de ácido L-láctico, ≤ 5% de unidades repetitivas derivadas de ácido D-láctico, tiene un punto de fusión en el intervalo de 135 -170°C, una temperatura de transición vítrea (Tg) en el intervalo de 55-65°C y un MFR (índice de fluidez) en el intervalo de 1-50 g/10 min (medido de acuerdo con la norma ISO 1133-1 a 190°C y 2.16 kg). Ejemplos comerciales de poliésteres de ácido láctico que tienen estas propiedades son, por ejemplo, los productos de Ingeo™ Biopolymer 4043D, 3251D y 6202D.

De los polímeros de vinilo, los preferidos son: polietileno, polipropileno, sus copolímeros, polialcohol vinílico, acetato de polivinilo, poliacetato de etilvinilo y polialcohol etilvinílico, poliestireno, polímeros de vinilo clorados, poliacrilatos.

Entre los polímeros de vinilo clorados, los que deben entenderse incluidos aquí son, aparte del policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno, policloruro de etileno, poli(cloruro de vinilo – acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo - etileno), poli(cloruro de vinilo) - propileno), poli(cloruro de vinilo - estireno), poli(cloruro de vinilo - isobutileno) y copolímeros en los que el policloruro de vinilo representa más del 50% molar. Dichos copolímeros pueden ser copolímeros aleatorios, en bloque o alternos.

En cuanto a los poliésteres de diol diácido que no son poliéster i. según esta invención, estos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en poliésteres que comprenden:

a) un componente dicarboxílico que comprende con respecto al total del componente dicarboxílico:

a11) 0 - 40%, preferiblemente 0 - 20%, molar de uno o más diácidos aromáticos, sus ésteres o sales;

a12) 60 - 100%, preferiblemente 80 - 100%, molar de uno o más diácidos alifáticos, sus ésteres o sales;

o

a21) 40 - 95%, preferiblemente 45 - 80%, molar de uno o más diácidos aromáticos, sus ésteres o sales;

a22) 5 - 60%, preferiblemente 20 - 55%, molar de uno o más diácidos alifáticos, sus ésteres o sales;

o

a31) 95 - 100%, preferiblemente 97-100%, molar de uno o más diácidos aromáticos, sus ésteres o sales;

a32) 0 - 5%), preferiblemente 0-3%, molar de uno o más diácidos alifáticos, sus ésteres o sales;

b) un componente de diol que comprende unidades derivadas con respecto al total para el componente de diol:

b1) 95 - 100% molar de unidades derivadas de al menos un diol alifático saturado;

b2) 0 - 5% molar de unidades derivadas de al menos un diol alifático insaturado.

Preferiblemente, los ácidos dicarboxílicos aromáticos, los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, los ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados, los dioles alifáticos saturados y los dioles alifáticos insaturados para dichos poliésteres se seleccionan de los descritos anteriormente para el poliéster de acuerdo con esta invención (componente i.). Más preferiblemente, dichos poliésteres de diol-diácido que no son poliéster i. se seleccionan del grupo que consiste en: poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), poli(2,5-furandicarboxilato de etileno), poli(2,5-furandicarboxilato de propileno), poli(2,5-furandicarboxilato de butileno) y copolímeros en bloque o aleatorios del tipo de poli(tereftalato de alquileno-co-2,5-furandicarboxilato de alquileno), poli(alquilato de alquileno),

poli(tereftalato de alquileno-co-alquilato de alquileno) o poli(2,5-furandicarboxilato de alquileno-co-alquilato de alquileno). Ejemplos preferidos de poliésteres de diol diácido que no son poliéster i. se seleccionan del grupo que consiste en: poli(succinato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno), poli(adipato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno), poli(azelato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno), poli(sebacato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-adipato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-adipato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-adipato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-1,4-butileno succinato), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-adipato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-1, terftalato de 4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-1,4-butileno azelato-co-1,4-butileno 2,5-furandicarboxilato), poli(succinato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), sus copolímeros y mezclas.

En otra forma preferida de realización de esta invención, dichos poliésteres de diol diácido que no son poliéster i. son seleccionados del grupo que consiste en:

(A) poliésteres que comprenden unidades repetitivas derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos del tipo de ácido ftálico, preferiblemente ácido terftálico, ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos (AAPE-A) caracterizados por un contenido de unidades aromáticas de entre 35 y 60% molar, preferiblemente entre 40 y 55% molar con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Los poliésteres AAPE-A se seleccionan preferiblemente de: poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(sebacato-1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno).

(B) poliésteres que comprenden unidades repetitivas derivadas de compuestos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos, preferiblemente ácido 2,5-furandicarboxílico, ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos (AAPE-B) caracterizados por un contenido de unidades aromáticas de entre 50 y 80% molar, preferiblemente entre 60 y 75% molar, con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Los poliésteres AAPE-B se seleccionan preferiblemente de: poli(adipato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno).

En lo que respecta a las poliamidas en la composición según esta invención, estas se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en poliamidas 6 y 6,6, poliamidas 9 y 9,9, poliamidas 10 y 10,10, poliamidas 11 y 11,11, poliamidas 12 y 12,12 y sus combinaciones del tipo 6/9, 6/10, 6/11, 6/12, sus mezclas y copolímeros, tanto aleatorios como de bloque.

Preferiblemente, los policarbonatos en la composición según esta invención se seleccionan del grupo que consiste en policarbonatos de alquileo, más preferiblemente policarbonatos de etileno, policarbonatos de propileno, policarbonatos de butileno, sus mezclas y copolímeros aleatorios y de bloque.

- 5 Entre los poliéteres, los preferidos son los seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, sus copolímeros y mezclas que tienen pesos moleculares de 70000 a 500000.

En la composición según esta invención, el agente de reticulación y/o el extensor de cadena (componente iii.) mejora la estabilidad a la hidrólisis y se selecciona de compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido o éter divinílico y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el agente de reticulación y/o extensor de cadena comprende al menos un compuesto que contiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato. Más preferiblemente, el agente de reticulación y/o extensor de cadena comprende al menos 25% en peso de uno o más compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato. Particularmente preferidas son las mezclas de compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato con compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos epóxido, incluso más preferiblemente que comprenden al menos 75% en peso de compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato.

Los compuestos con dos y múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato se seleccionan preferiblemente de p-fenilendiisocianato, 2,4-tolueno-diisocianato, 2,6-toluenodiisocianato, 4,4-difenilmetano-diisocianato, 1,3-fenilen-4-diisocianato de cloro, 1,5-naftalen-diisocianato, 4,4-difenilendiisocianato, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de 3-metil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de difeniléter, 2,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 2,3-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4-ciclohexilo, diisocianato de 1-metil-2,6-ciclohexilo, bis(isocianato ciclohexil)metano, 2,4,6-toluen-triisocianato, triisocianato de 2,4,4-difeniléter, polimetilen-polifenil-poliisocianatos, metilen-difenil-diisocianato, triisocianato de trifenilmetano, 3,3'-ditolilen-4,4-diisocianato, 4,4'-metilen-bis(2-metil-fenilisocianato), hexametilendiisocianato, 1,3-ciclohexilendiisocianato, 1,2-ciclohexilendiisocianato y sus mezclas. En una forma preferida de realización, el compuesto que incluye grupos isocianato es diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

En lo que respecta a los compuestos con dos y múltiples grupos funcionales que incorporan grupos peróxido, estos se seleccionan preferiblemente de peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de isononanoilo, di-(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa, alfa'-di (t-butilperoxi)diisopropilbenceno, 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, di(4-t-butilciclohexil)peroxidicarbonato, dicetil-peroxidicarbonato, dimiristil-peroxidicarbonato, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, di(2-etilhexil)peroxidicarbonato y sus mezclas.

Los compuestos con dos y múltiples grupos funcionales que incluyen grupos carbodiimida que se usan preferiblemente en la composición según esta invención se seleccionan de poli(ciclooctileno-carbodiimida), poli(1,4-dimetilenciclohexileno-carbodiimida), poli(ciclohexileno-carbodiimida), poli(etileno-carbodiimida), poli(butileno-carbodiimida), poli(isobutileno-carbodiimida), poli(nonileno-carbodiimida), poli(dodecileno-carbodiimida), poli(neopentileno-carbodiimida), poli(1,4-dimetilen-fenileno carbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetraisopropil-difenileno-carbodiimida) (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1, 3-fenilen carbodiimida) (Stabaxol® P-100), poli(2,6 diisopropil-1,3-fenileno-carbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolil carbodiimida), poli(4,4'-difenil metano carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno carbodiimida), poli(p-fenileno carbodiimida), poli(m-fenileno carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenil metano carbodiimida), poli(naftalenocarbodiimida), poli(isoforona carbodiimida), poli(cumeno carbodiimida), p-fenilen bis(etilcarbodiimida), 1,6-hexametileno bis(etilcarbodiimida), 1,8-octametileno bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametileno bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametileno bis(etilcarbodiimida) y sus mezclas.

Ejemplos de compuestos con dos y múltiples grupos funcionales que incluyen grupos epóxido que pueden usarse ventajosamente en la composición de acuerdo con esta invención son todos los poliepóxidos de aceites epoxilados y/o estireno - éter glicidílico - metacrilato de metilo, metacrilato de metilo éter de glicidilo, incluidos en un intervalo de pesos moleculares de 1000 a 10000 y que tienen un número de epóxido por molécula en el intervalo de 1 a 30 y preferiblemente de 5 a 25, y epóxidos seleccionados del grupo que comprende: éter de diglicidilo de dietilenglicol, éter de diglicidilo de polietilenglicol, éter de poliglicidilo de glicerina, éter de poliglicidilo diglicerina, 1,2-epoxibutano, éter de poliglicidilo poliglicerina, diepóxido de isopreno y diepóxidos cicloalifáticos, éter de diglicidilo-1,4-ciclohexandimetanol, éter de glicidilo-2-metilfenilo, éter de propoxilato-triglicidilo glicerina, éter de diglicidilo-1,4-butanodiol, éter de sorbitol poliglicidilo, éter de diglicidilo glicerina, éter de tetraglicidilo metaxileno diamina y éter de diglicidilo bisfenol A y sus mezclas.

Los catalizadores también se pueden usar junto con los compuestos con dos y múltiples grupos funcionales que incluyen isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido y éter de divinilo en la composición de acuerdo con esta invención para aumentar la reactividad de los grupos reactivos. Las sales de ácidos grasos, incluso más preferiblemente estearatos de calcio y zinc, se usan preferiblemente en el caso de poliepóxidos.

En una forma particularmente preferida de realización de la invención, el agente de reticulación y/o el extensor de cadena en la composición comprende compuestos que incluyen grupos isocianato, preferiblemente diisocianato de 4,4-difenilmetano y/o que incluyen grupos carbodiimida, y/o incluyen grupos epóxido, preferiblemente del tipo estireno-éter de glicidilo-metacrilato de metilo.

En la composición según esta invención, el relleno (componente iv.) ayuda a mejorar la estabilidad dimensional y se selecciona preferiblemente de caolín, baritas, arcilla, talco, calcio y magnesio, carbonatos de hierro y plomo, hidróxido de aluminio, tierra de diatomeas, sulfato de aluminio, sulfato de bario, sílice, mica, dióxido de titanio, wollastonita, almidón, quitina, quitosano, alginatos, proteínas como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, gomas naturales, ácidos rosínicos y sus derivados.

Por el término almidón se entiende aquí todo tipo de almidón, es decir: harina, almidón nativo, almidón hidrolizado, almidón desestructurado, almidón gelatinizado, almidón plastificado, almidón termoplástico, bio-rellenos que comprenden almidón complejado o mezclas de los mismos. Particularmente adecuados de acuerdo con la invención son almidones tales como almidón de patata, maíz, tapioca y guisante.

Los almidones que pueden ser fácilmente desestructurados y que tienen altos pesos moleculares iniciales, como por ejemplo el almidón de patata o de maíz, han demostrado ser particularmente ventajosos.

El almidón puede estar presente como tal o en una forma químicamente modificada como, por ejemplo, en forma de ésteres de almidón con un grado de sustitución de entre 0.2 y 2.5, almidón de hidroxipropilato o almidón modificado con cadenas grasas.

Por almidón desestructurado se hace referencia aquí a la enseñanza incluida en las patentes EP-0 118 240 y EP-0 327 505; dicho almidón significa almidón que ha sido transformado para estar sustancialmente libre de las llamadas "cruces maltesas" bajo un microscopio óptico en luz polarizada y los llamados "fantasmas" bajo un microscopio óptico de contraste de fase.

Ventajosamente, el almidón se desestructura por medio de un procedimiento de extrusión a temperaturas entre 110 y 250°C, preferiblemente 130 - 180°C, presiones preferiblemente entre 0.1 y 7 MPa, preferiblemente 0.3 - 6 MPa, preferiblemente proporcionando una energía específica de más de 0.1 kWh/kg durante dicha extrusión.

El almidón se desestructura preferiblemente en presencia de 1 - 40% en peso con respecto al peso del almidón de uno o más plastificantes seleccionados de agua y polioles que tienen de 2 a 22 átomos de carbono. En lo que respecta al agua, esta también puede estar presente de forma natural en el almidón. Entre los polioles, los preferidos son los polioles que tienen de 1 a 20 grupos hidroxilo que contienen de 2 a 6 átomos de carbono, sus éteres, tioéteres y ésteres orgánicos e inorgánicos. Ejemplos de polioles son glicerina, diglicerina, poliglicerina, pentaeritritol, etoxilato de poliglicerina, etilenglicol, polietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, monoacetato de sorbitol, diacetato de sorbitol, diacetato de sorbitol, monoetoxilato de sorbitol, dietoxilato de sorbitol y mezclas de los mismos. En una forma preferida de realización, el almidón se desestructura en presencia de glicerina o una mezcla de plastificantes que comprenden glicerina, que contiene más preferiblemente entre 2 y 90% en peso de glicerina. Preferiblemente, el almidón desestructurado y reticulado según esta invención comprende entre 1 y 40% en peso de plastificantes con respecto al peso del almidón.

Cuando está presente, el almidón en la composición está preferiblemente en forma de partículas que tienen una sección transversal circular o elíptica o una sección transversal que, en cualquier caso, puede compararse con una elipse que tiene un diámetro medio aritmético de menos de 1 micra y preferiblemente menos de 0.5 µm de diámetro medio, medido teniendo en cuenta el eje principal de la partícula.

En una forma preferida de realización de esta invención, el relleno comprende talco, carbonato de calcio o mezclas de los mismos, presentes en forma de partículas que tienen un diámetro aritmético medio de menos de 10 micras, medido teniendo en cuenta el eje principal de las partículas. De hecho, se ha descubierto que los rellenos del tipo mencionado anteriormente que no se caracterizan por dicho diámetro aritmético medio mejoran significativamente menos las características de desintegración, durante el compostaje industrial, de los objetos moldeados que las comprenden. Sin desear vincularse a ninguna teoría específica, se considera que cuando se usan en las composiciones según la invención, dichos rellenos se estratifican y aglomeran durante la etapa de moldeo, lo que ralentiza la acción de los agentes responsables de la desintegración de los artículos moldeados.

En la composición según esta invención, las fibras vegetales (componente v.) se seleccionan preferiblemente de fibras de celulosa, harina de madera, fibras de cannabis, residuos de lignocelulosa procedentes de materias primas de origen vegetal, como por ejemplo plantas de cardo y girasol, y esquejes de hierba.

La composición polimérica según esta invención comprende preferiblemente hasta 30% en peso de fibra vegetal (componente v.). De hecho, se ha descubierto que dicho contenido tiene el efecto de mejorar significativamente las características de desintegración de la composición polimérica, al tiempo que permite fabricar artículos que tienen una

alta temperatura de deflexión térmica bajo carga y una estabilidad dimensional particularmente alta, lo cual hace posible, por lo tanto, preparar composiciones que también están desprovistas de rellenos.

5 En una forma preferida de realización, la composición según esta invención comprende del 5 al 25% en peso de fibra vegetal y no contiene rellenos (componente iv.). En particular, este contenido de fibra vegetal es particularmente adecuado para su uso en la composición según esta invención en técnicas de moldeo por inyección.

10 Por "estabilidad dimensional" se entiende la capacidad de un objeto para mantener su forma original a lo largo del tiempo y después del tratamiento de recocido.

También se ha encontrado inesperadamente que el uso de fibras vegetales que tienen una relación longitud/diámetro (es decir, L/D) <40, preferiblemente L/D <30 e incluso más preferiblemente L/D <20, ha demostrado ser particularmente ventajoso, porque además de contribuir a la estabilidad dimensional mencionada anteriormente y a las propiedades de alta temperatura de deflexión térmica, no da lugar a aumentos excesivos en el módulo de tracción ni a disminuciones significativas en la deformación de la composición de polímero en caso de falla, ni a una reducción apreciable en su fluidez en el estado fundido.

Ejemplos particularmente preferidos de composiciones de acuerdo con esta invención son:

20 - Composiciones A, que comprenden:

i) 1 - 40%, preferiblemente 5 - 35%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

25 ii) 30 - 95%, preferiblemente 35 - 90%, en peso con respecto a la suma de los componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.) de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable, en el que dicho componente ii. comprende al menos un poliéster de diol diácido del tipo alifático-aromático mencionado anteriormente;

30 iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

35 iv) 0.1 - 50% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno, en el que dicho relleno comprende almidón desestructurado;

v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

40 - Composiciones B, que comprende:

i) 1 - 40%, preferiblemente 2 - 35%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

45 ii) 30 - 95%, preferiblemente 32 - 90%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable, en el que dicho componente ii. comprende al menos un poliéster de diol diácido del tipo alifático mencionado anteriormente;

50 iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

55 iv) 0.1 - 50%, preferiblemente 0.2 - 30%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno, en el que dicho relleno comprende almidón desestructurado;

v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

60 - Composiciones C, que comprende:

i) 30 - 70%, preferiblemente 40 - 60%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

65 ii) 30 - 70%, preferiblemente 40 - 60%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser

biodegradable, en el que dicho componente ii. comprende al menos un poliéster de diol diácido del tipo alifático-aromático mencionado anteriormente;

5 iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

10 iv) 0 - 50%, preferiblemente 0 - 40%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno;

v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

- Composiciones D, que comprenden:

15 i) 1 - 50%, preferiblemente 2 - 45%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

20 ii) 50 - 99%, preferiblemente 55 - 98%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable, en el que dicho componente ii. comprende al menos un poliéster de diol diácido del tipo alifático-aromático mencionado anteriormente;

25 iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

iv) 0 - 50%, preferiblemente 0 - 40%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno;

30 v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

- Composiciones E, que comprenden:

35 i) 50 - 99%, preferiblemente 55 - 95%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

40 ii) 1 - 50%, preferiblemente 5 - 45%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable, en el que dicho componente ii. comprende al menos un poliéster de diol diácido del tipo alifático-aromático mencionado anteriormente;

45 iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

iv) 0 - 50%, preferiblemente 0 - 40%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno;

50 v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

- Composiciones F, que comprenden:

55 i) 40 - 99%, preferiblemente 45 - 95%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

60 ii) 1 - 60%, preferiblemente 5 - 55%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable, en el que dicho componente ii. comprende al menos un poliéster de diol diácido del tipo alifático mencionado anteriormente;

65 iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

iv) 0 - 50%, preferiblemente 0 - 40%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno;

v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

- Composiciones G, que comprenden:

i) 1 - 60%, preferiblemente 5 - 55%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

ii) 40 - 99%, preferiblemente 45 - 95%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable, en el que dicho componente ii. comprende al menos un poliéster de diol diácido del tipo alifático mencionado anteriormente;

iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

iv) 0 - 50%, preferiblemente 0 - 40%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno;

v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

- Composiciones H, que comprenden:

i) 30 - 70%, preferiblemente 35 - 65%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

ii) 0 - 15%, preferiblemente 0 - 10%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable;

iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

iv) 70 - 30%, preferiblemente 60 - 40%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno, en el que dicho relleno comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en caolín, baritas, arcilla, talco, calcio y magnesio, carbonatos de hierro y plomo, hidróxido de aluminio, tierra de diatomeas, sulfato de aluminio, sulfato de bario, sílice, mica, dióxido de titanio, wollastonita o mezclas de los mismos;

v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

- Composiciones I, que comprenden:

i) 50 - 99%, preferiblemente 55 - 95%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

ii) 0 - 15%, preferiblemente 0 - 10%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable;

iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

iv) 1 - 50%, preferiblemente 2 - 30%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno, en el que dicho relleno comprende al menos uno seleccionado del grupo que comprende caolín, baritas, arcilla, talco, calcio y magnesio, carbonatos de hierro y plomo, hidróxido de aluminio, tierra de diatomeas, sulfato de aluminio, sulfato de bario, sílice, mica, dióxido de titanio, wollastonita o mezclas de los mismos;

v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

- Composiciones J, que comprenden:

i) 30 - 70%, preferiblemente 35 - 65%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

ii) 70 - 30%, preferiblemente 65 - 35%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable, en el que dicho componente ii. comprende al menos un polihidroxialcanoato;

iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

iv) 0 - 50% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno;

v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

- Composiciones K, que comprenden:

i) 1 - 50%, preferiblemente 5 - 45%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

ii) 50 - 99%, preferiblemente 55 - 95%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable, en el que dicho componente ii. comprende al menos un polihidroxialcanoato;

iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

iv) 0 - 50%, preferiblemente 0 - 30%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno;

v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

- Composiciones L, que comprenden:

i) 50 - 99%, preferiblemente 55 - 95%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un poliéster de acuerdo con esta invención;

ii) 1 - 50%, preferiblemente 5 - 45%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un polímero que no es el poliéster según esta invención (componente i.), de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable, en el que dicho componente ii. comprende al menos un polihidroxialcanoato;

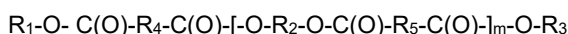
iii) 0 - 5%, preferiblemente 0 - 0.5%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un agente de reticulación y/o extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

iv) 0 - 50%, preferiblemente 0.5 - 30%, en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de al menos un relleno;

v) 0 - 30% en peso con respecto a la suma de componentes i. - v. de fibras vegetales.

Además de los componentes i. - v., la composición según esta invención también comprende preferiblemente al menos otro componente seleccionado del grupo que consiste en plastificantes, estabilizadores UV, lubricantes, agentes de nucleación, tensioactivos, agentes antiestáticos, pigmentos, agentes ignífugos, agentes compatibilizantes, lignina, orgánicos ácidos, antioxidantes, agentes antimoho, ceras y coadyuvantes de procedimiento.

En lo que se refiere a los plastificantes, en la composición de acuerdo con esta invención preferiblemente están presentes, además de cualquier plastificante se usan preferiblemente para la preparación del almidón desestructurado y descrito anteriormente, uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en ftalatos como, por ejemplo, ftalato de diisononilo, trimelitados como, por ejemplo, ésteres de ácido trimelítico con monoalcoholes de C₄-C₂₀ preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en n-octanol y n-decanol, y ésteres alifáticos que tienen la siguiente estructura:



en la que:

R₁ se selecciona de uno o más grupos que comprenden H, residuos de alquilo lineales y ramificados, saturados e insaturados, del tipo de C₁-C₂₄, residuos de poliol esterificados con ácidos monocarboxílicos de C₁-C₂₄;

R₂ comprende grupos de -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂- y grupos alquilenos de C₂-C₈, y comprende al menos 50% molar de dichos grupos -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-;

R₃ se selecciona de uno o más de los grupos que comprenden H, residuos alquilo lineales y ramificados saturados e insaturados del tipo de C₁-C₂₄, residuos de poliol esterificados con ácidos monocarboxílicos de C₁-C₂₄;

R₄ y R₅ son iguales o diferentes y comprenden uno o más alquilenos de C₂-C₂₂, preferiblemente C₂-C₁₁ más preferiblemente C₄-C₉ y comprenden al menos 50% molar de alquilenos de C₇,

m es un número de entre 1 y 20, preferiblemente 2 - 10, más preferiblemente 3 - 7. Preferiblemente en dichos ésteres, al menos uno de los grupos R₁ y/o R₃ comprende residuos de poliol esterificados con al menos un ácido monocarboxílico de C₁-C₂₄ seleccionado del grupo que consiste en ácido esteárico, ácido palmítico, ácido 9-cetostearico, ácido 10-cetostearico y mezclas de los mismos, preferiblemente en cantidades ≥ 10% molar, más preferiblemente ≥20%, incluso más preferiblemente ≥25% molar con respecto a la cantidad total de grupos R₁ y/o R₃. Ejemplos de ésteres alifáticos de este tipo se describen en la solicitud de patente italiana MI2014A000030 y en las solicitudes PCT PCT/EP2015/050336, PCT/EP2015/050338.

Cuando están presentes, los plastificantes seleccionados están presentes preferiblemente hasta 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

Los lubricantes se seleccionan preferiblemente entre ésteres y las sales metálicas de ácidos grasos tales como, por ejemplo, estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de aluminio y estearato de acetilo. Preferiblemente, la composición según esta invención comprende hasta 1% en peso de lubricantes, más preferiblemente hasta 0,5% en peso, con respecto al peso total de la composición. Los ejemplos de agentes de nucleación incluyen la sal sódica de sacarina, silicato de calcio, benzoato de sodio, titanato de calcio, nitrato de boro, polipropileno isotáctico y PLA de bajo peso molecular. Estos aditivos se añaden preferiblemente en cantidades de hasta 10% en peso y más preferiblemente entre 2 y 6% en peso con respecto al peso total de la composición. También se pueden agregar pigmentos si es necesario, por ejemplo, dióxido de titanio, arcillas, ftalocianina de cobre, silicatos de hierro, óxidos e hidróxidos, negro de humo y óxido de magnesio. Estos aditivos se añaden preferiblemente hasta 10% en peso.

El procedimiento de fabricación de los compuestos que comprenden el poliéster según esta invención puede tener lugar según cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Ventajosamente, dichas composiciones se obtienen mediante procedimientos de extrusión en los que los componentes poliméricos se mezclan en estado fundido. Al extrudir la composición, los componentes pueden alimentarse todos juntos o uno o más de ellos pueden alimentarse por separado a lo largo del extrusor.

El poliéster según la invención es extremadamente adecuado para usar, solo o en forma de composiciones del tipo descrito anteriormente, por ejemplo, en numerosas aplicaciones prácticas para la fabricación de productos tales como, por ejemplo, películas, fibras, telas no tejidas, láminas, artículos moldeados, artículos termoformados, soplados o expandidos y artículos laminados que incluyen el uso de la técnica de recubrimiento por extrusión.

Esta invención también se refiere a artículos que comprenden el poliéster de acuerdo con esta invención. Ejemplos de productos que comprenden el poliéster según esta invención son:

- películas, tanto mono- como bi-orientadas, y película multicapa con otros materiales poliméricos;
- película estirable que incluye película transparente para productos alimenticios, para fardos en la agricultura y para envolver desechos;
- envases de alimentos termoformados, tanto monocapa como multicapa, como por ejemplo recipientes para leche, yogur, carne, bebidas, etc.;
- recubrimientos obtenidos utilizando la técnica de recubrimiento por extrusión;
- laminados multicapa con capas de papel, plásticos, aluminio, películas metalizadas;
- perlas expandidas o expandibles para la fabricación de piezas formadas por sinterización;
- productos expandidos y semi-expandidos que incluyen bloques expandidos formados por partículas pre-expandidas;
- láminas expandidas, láminas expandidas termoformadas, recipientes obtenidos de esta para embalar alimentos;

- contenedores en general para frutas y hortalizas;

5 - materiales composite con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejo, almidón natural, harinas, otros rellenos de origen vegetal o inorgánico, como rellenos;

- contenedores para bebidas como, por ejemplo, botellas, etc;

10 - fibras, microfibras, fibras compuestas con un núcleo que comprende polímeros rígidos tales como PLA, PET, PTT, etc., y una cubierta externa en el material de la invención, fibras compuestas deblens, fibras que tienen diversas secciones transversales de redonda a multilobular, fibras de tundiznos, telas y telas no tejidas hiladas adheridas o termoadheridas para los sectores sanitario, de salud, agrícola y de ropa.

También se puede usar en aplicaciones como reemplazo del PVC plastificado.

15 El poliéster de acuerdo con esta invención y las composiciones que lo comprenden también son particularmente adecuados para su uso en moldeo por inyección y termoformado e hilado.

20 De hecho, las características del poliéster según esta invención hacen posible fabricar artículos moldeados por inyección o termoformados que tienen una alta temperatura de deflexión térmica (HDT) y una alta estabilidad dimensional. Por ejemplo, el poliéster de acuerdo con esta invención y las composiciones que lo comprenden son particularmente adecuados para la producción de cubiertos, platos y vasos desechables, recipientes rígidos, cápsulas para el suministro de bebidas, preferiblemente bebidas calientes, tapas y cubiertas y embalajes para alimentos que pueden ser calentados en hornos convencionales y microondas.

25 En una forma preferida de realización de esta invención, dichos artículos termoformados comprenden al menos una capa A que comprende o que consiste en una composición que comprende o consiste en el poliéster de acuerdo con esta invención y al menos una capa B que comprende al menos un polímero seleccionado del grupo que comprende políesteres de diol diácido y políesteres de hidroxiaácidos, y se caracterizan preferiblemente por una disposición mutua de dichas capas A y B seleccionadas de A/B, A/B/A y B/A/B. En otra forma particularmente preferida de realización, dicha capa B comprende un poliéster de ácido láctico.

30 En lo que respecta al procedimiento de moldeo por termoformado, el poliéster de acuerdo con esta invención y las composiciones que lo contienen pueden moldearse de acuerdo con métodos conocidos por los expertos en la técnica, comenzando, por ejemplo, a partir de láminas, placas o películas, a presión o al vacío. Esta invención también se refiere a dichas láminas, losas o películas que comprenden el poliéster de acuerdo con esta invención y composiciones que lo incluyen para la fabricación de artículos moldeados por termoformado.

35 Las condiciones de funcionamiento típicas del termoformado proporcionan, por ejemplo, un tiempo de calentamiento de lámina, placa o película de 5 a 8 segundos hasta el ablandamiento y tiempos de moldeo de entre 15 y 20 segundos.

40 En lo que respecta al moldeo por inyección, el poliéster según esta invención y las composiciones que lo contienen tienen la ventaja adicional de que pueden alimentarse a maquinaria convencional sin requerir cambios sustanciales en las condiciones normales de trabajo, en comparación con otros polímeros convencionales tales como, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno y ABS. Preferiblemente, en el caso de objetos que tienen un espesor máximo del orden de 1 milímetro, estos pueden moldearse usando una temperatura de fusión de 200 – 240 °C, una presión oleodinámica de 7 a 110 bares, un tiempo de enfriamiento de 3 a 15 segundos y un tiempo de ciclo de 10 a 30 segundos.

45 En una forma particularmente preferida de realización, los artículos moldeados por inyección que comprenden el poliéster según esta invención se someten a tratamientos de recocido en caliente a temperaturas entre 70 y 150 °C. Esta invención también se refiere a artículos obtenidos por medio de tratamientos de recocido (conocidos como productos recocidos).

50 Dichos tratamientos de recocido pueden llevarse a cabo ventajosamente en entornos no confinados a temperatura constante, por ejemplo, dentro de estufas. En este caso, los tratamientos de recocido se llevan a cabo preferiblemente a temperaturas entre 80 y 150 °C y con tiempos de residencia de 30 segundos a 60 minutos, preferiblemente de 40 segundos a 30 minutos y aún más preferiblemente de 40 segundos a 5 minutos, lo que es particularmente ventajoso desde el punto de vista de la fabricación. Las condiciones específicas que deben usarse variarán según las dimensiones del objeto que debe someterse a un tratamiento de recocido y el nivel de resistencia al calor requerido por la aplicación. En general, en el caso de objetos gruesos, es preferible usar temperaturas más altas o tiempos de residencia más largos.

55 Dichos tratamientos de recocido también se pueden llevar a cabo en entornos confinados, por ejemplo, dentro de moldes precalentados a temperatura constante, preferiblemente de 80 a 100 °C durante 1 a 5 minutos. Las condiciones

específicas que deben usarse variarán dependiendo de las dimensiones del objeto sometido a tratamiento de recocido. En general, en el caso de objetos gruesos, es preferible utilizar tiempos de residencia más largos.

Ventajosamente, el poliéster de acuerdo con la presente invención puede someterse a un procedimiento de polimerización en estado sólido (SSP), para aumentar su viscosidad. El polímero se puede cristalizar en un horno a 10-60 °C por debajo de su punto de fusión al vacío ($p < 2$ mbares), por ejemplo, durante 2-150 horas. Después de la etapa de cristalización, la temperatura se eleva a 10-30 °C por debajo del punto de fusión al vacío, hasta que se alcanza la viscosidad deseada. El procedimiento también se puede llevar a cabo bajo flujo de nitrógeno.

Preferiblemente, los poliésteres según la presente invención se caracterizan por valores de ΔH_m inferiores a 5 J/g. Preferiblemente, los poliésteres según la presente invención sometidos al procedimiento SSP se caracterizan por valores de ΔH_m de 20-60 J/g. Preferiblemente, los artículos moldeados por inyección hechos de los poliésteres según la presente invención se caracterizan por valores de ΔH_m inferiores a 5 J/g. La entalpía de fusión ΔH_m se mide de acuerdo con ASTM D3418-15. Un ejemplo de perfil térmico para medir la entalpía de fusión puede ser el siguiente: calentar la muestra a una temperatura de 20 °C a 250 °C, a una velocidad de 10°C/min. El área del pico de fusión (un pico endotérmico) corresponde a la entalpía de fusión. El área se puede determinar mediante la integración por medio de un software establecido para la evaluación de datos DSC.

La invención se ilustrará ahora a través de una serie de realizaciones que pretenden ser a modo de ejemplo y no limitar el alcance de protección de esta solicitud de patente.

Ejemplos

Síntesis de poliésteres.

Los reactivos: ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido azelaico o ácido sebáico y 1,2-etanodiol y el catalizador de esterificación (Tyzor TE®) se cargaron en un reactor de acero de 25 litros geométricos provisto de calentamiento de aceite, una columna de destilación, un conducto de vacío con un sistema de eliminación de destilados y agitación mecánica, en las proporciones que se muestran en la Tabla 1.

El reactor se selló y se llevaron a cabo 3 ciclos de vacío/nitrógeno para eliminar el oxígeno presente. Posteriormente, el agitador se encendió y la temperatura se elevó gradualmente a 220 °C durante un tiempo de 1 hora, durante el cual el agua derivada del procedimiento de esterificación comenzó a destilarse. La temperatura se elevó a 238°C durante aproximadamente una hora más.

Se dejó que la destilación procediera durante 1 hora a 238 °C, al final de la cual la conversión aparente fue del 100% o más.

El vacío se aplicó gradualmente desde la presión atmosférica a 100 mbar durante aproximadamente 30 minutos para completar la esterificación.

Al final de la etapa de esterificación, el reactor volvió a la presión atmosférica con nitrógeno y luego se añadió el catalizador de polimerización (1000 ppm de circonato de tetraortobutilo, ToBZ), la temperatura de la masa fundida se mantuvo a 238 °C y la presión se redujo gradualmente por debajo de 2 mbares en un tiempo de aproximadamente 30 minutos.

La reacción continuó durante 4 horas manteniendo la temperatura de la masa fundida a 238 °C hasta que se alcanzó la viscosidad inherente deseada.

El material se descargó luego como filamentos a través de un hilador, se enfrió en un baño de agua y se granuló para formar pellas.

Luego, las pellas se sometieron a SSP: primero se cristalizaron en un horno a 10-60 °C por debajo de su punto de fusión al vacío ($p < 2$ mbares) durante 72-144 horas. Después de la etapa de cristalización, la temperatura se elevó a 10-30 °C por debajo del punto de fusión y el vacío se mantuvo a 2 mbares hasta que se alcanzó la viscosidad deseada.

Tabla 1 - Síntesis de poliésteres

Ejemplo	2,5-furandicarboxilato	Ácido azelaico	1,2-etanodiol	Tyzor TE	ToBZ	Viscosidad inherente SSP*** dl/g	Viscosidad inherente después de SSP*** dl/g	T _g
	g (mol %*)	g (mol %*)	g (mol %**)	ppm****	ppm****			°C
1	4682 (95%)	297 (5%)	3917 (100%)	400	1000	0.70	0.87	71
2	4398 (90%)	588 (10%)	3884 (100%)	400	1000	0.74	0.95	63
3								
comparativo	4972 (100%)	-	3952 (100%)	400	1000	0.70	0.9	81

* % molar con respecto a la suma de componentes dicarboxílicos

***% molar con respecto a la suma de los componentes de diol

**** medida utilizando un medidor de viscosidad Ubbelohde en una solución 1: 1 v/v de diclorometano-ácido trifluoroacético a una concentración de 0.5 g/dl a 25 ° C

***** cantidad calculada con respecto a la cantidad de poliéster que puede ser teóricamente obtenido al convertir todo el ácido dicarboxílico alimentado al procedimiento de síntesis.

Ejemplo 4 (comparativo): PET Cleartuf Turbo II

Determinación de las propiedades de barrera frente al oxígeno y el dióxido de carbono.

- 5 Las propiedades de barrera se han determinado en películas vaciadas, hechas con poliésteres de 60-90 µm preparados de acuerdo con los Ejemplos 1-4.

10 Las películas se prepararon usando técnicas de vaciado en solución de polímero. Los poliésteres preparados según los ejemplos 1-4 se disolvieron en una mezcla de hexafluoroisopropanol/diclorometano, se usaron para recubrir un sustrato, luego se sometieron a recocido a temperaturas entre 60 y 120°C y con tiempos de residencia de entre 1 y 30 horas, para eliminar cualquier rastro residual de disolvente.

15 Las propiedades de barrera se han determinado mediante mediciones de permeabilidad llevadas a cabo en un permeabilímetro Multiperm de Extrasolución a 23°C - 50% de humedad relativa, según la norma ASTM F2622-08 para oxígeno y la norma ASTM F2476-05 para dióxido de carbono.

Tabla 2 – Determinación de propiedades de barrera

Ejemplo	P (O ₂)	P (CO ₂)
	$\frac{\text{cm}^3 \times \text{mm}}{\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{bar}}$	$\frac{\text{cm}^3 \times \text{mm}}{\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{bar}}$
1	0.4	1.8
2	0.5	2.1
3 comparativo	11.4	37
4 comparativo	3.8	13.7

20 Propiedades mecánicas

25 Las propiedades mecánicas se midieron de acuerdo con la norma ASTM D790-03- Método B - V₀ = 13 mm/min en muestras de prueba estándar del tipo "barra" (longitud 127 mm, ancho 12.7 mm, espesor 3.2 mm) usando un dinamómetro Instron modelo 4301. Se determinó lo siguiente: resistencia a la flexión máxima (en MPa), torsión a la resistencia máxima (en %) y módulo de flexión (en MPa).

Tabla 3 – Caracterización mecánica según ASTM-D790

Ejemplo	Máxima resistencia a la flexión (MPa)	Torsión a máxima resistencia (%)	Módulo de flexión (MPa)
1	132	5	3709
2	127	5.2	3420
3 comparativo	141	5.2	3849
4 comparativo	83	4.6	2473

REIVINDICACIONES

1. Poliéster que comprende:

a) un componente dicarboxílico que comprende con respecto al componente dicarboxílico total:

a1) 99-85% molar de unidades derivadas del ácido 2,5-furandicarboxílico o un éster del mismo;

a2) 1-15% molar de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico saturado seleccionado del grupo que comprende ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o un éster o derivado de los mismos;

b) un componente diol que comprende con respecto al componente diol total:

b1) 95 - 100% molar de unidades derivadas de 1,2-etanodiol;

b2) 0 - 5% molar de unidades derivadas de al menos un diol alifático saturado que no es 1,2-etanodiol;

b3) 0 - 5% molar de unidades derivadas de al menos un diol alifático insaturado.

2. Poliéster según la reivindicación 1, en el que dicho componente dicarboxílico a) comprende también:

a3) 0-10% molar de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico saturado alifático que no es el ácido dicarboxílico saturado en el componente a2).

3. Poliéster según la reivindicación 1, en el que dicho componente dicarboxílico a) comprende también:

a4) 0-5% molar de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado o un éster del mismo.

4. Poliéster según la reivindicación 2, en el que dicho ácido dicarboxílico alifático saturado (componente a3) se selecciona de ácidos dicarboxílicos de C₂-C₂₄ saturados, sus ésteres de alquilo de C₁-C₂₄, sus sales y sus mezclas.

5. Poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4, en el que dicho ácido dicarboxílico saturado en el componente a2 es ácido azelaico.

6. Poliéster según la reivindicación 2, en el que dicho ácido dicarboxílico en el componente a3 se selecciona del grupo que consiste en ácido succínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutarico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, sebácico ácido, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido brasílico y sus ésteres de alquilo de C₁-C₂₄.

7. Poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho diol alifático saturado que no es 1,2-etanodiol (componente b2) se selecciona del grupo que consiste en 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, glicoles de alquileo y polialquilenglicoles que tienen un peso molecular de 100 - 4000 medido por cromatografía de permeación en gel, polipropilenglicol y mezclas de los mismos.

8. Poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por una viscosidad inherente de más de 0.3 dl/g (medida usando un medidor de viscosidad Ubbelohde en solución de ácido diclorometano-trifluoroacético 1:1 v/v a una concentración de 0.5 g/dl a 25°C).

9. Películas, fibras, telas no tejidas, láminas, artículos moldeados, termoformados, moldeados por soplado expandidos y laminados que comprenden el poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Composición que comprende el poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

11. Composición según la reivindicación 10, que comprende, con respecto a la suma de componentes i. - v.:

i) 1 - 99% en peso de al menos un poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;

ii) 99 - 1% en peso de al menos un polímero que no es el poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable;

iii) 0 - 5% en peso de al menos un agente de reticulación y/o extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido o éter de divinilo y mezclas de los mismos;

iv) 0 - 50% en peso de al menos un relleno;

v) 0 - 30% en peso de fibras vegetales.

5

12. Películas, fibras, telas no tejidas, láminas, artículos moldeados, termoformados, moldeados por soplado, expandidos y laminados que comprenden la composición según la reivindicación 11.