

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 006**

51 Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 290/00 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C08G 63/21 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2010 PCT/EP2010/064185**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2011 WO11036272**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2010 E 10766247 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 2480582**

54 Título: **Poliéster biodegradable**

30 Prioridad:

25.09.2009 IT MI20091641

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

20.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BASTIOLI, CATIA y
CAPUZZI, LUIGI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 788 006 T3

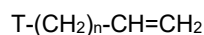
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Poliéster biodegradable

5 La presente invención se refiere a un poliéster termoplástico biodegradable (BP) sustancialmente libre de gel y sustancialmente lineal que comprende unidades derivadas de al menos un diácido y al menos un diol, obtenible mediante reacción con iniciadores radicales a partir de un poliéster precursor (PP) provisto con menos del 1% en moles con respecto a los moles de unidades repetitivas del precursor de poliéster, de un terminador de cadena insaturada, dicho terminador tiene fórmula:

10



en donde "T" se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxílico, carboxílico, amina, amida o éster y "n" es un entero comprendido entre 0 y 13, dicho poliéster muestra una fracción de gel inferior al 5% (p/p) con respecto al poliéster y una estructura que comprende la repetición múltiple en secuencia lineal de unidades repetitivas con un máximo de 3% en moles, con respecto a la cantidad de diácidos o sus derivados, si están presentes, de hidroxiaácidos o sus derivados, de una o más moléculas polifuncionales.

20 La presente invención también se refiere a un proceso para obtener dicho poliéster biodegradable BP. El uso de poliésteres biodegradables actualmente disponibles en el mercado está limitado debido a varios tipos de inconvenientes. Por ejemplo, existen dificultades relacionadas con sus propiedades reológicas, que limitan su uso en las diversas tecnologías de transformación comúnmente adoptadas para materiales plásticos convencionales, a menos que sean usados extensores de cadena de diferente tipo. Sin embargo, estos extensores de cadena, tales como isocianatos, acrilatos epoxi, etc., generalmente tienen un impacto mucho mayor en el ambiente que el poliéster en sí mismo. Otro problema relacionado con el uso de tales extensores de cadena es el olor de los poliésteres finales que se debe a la presencia de sus residuos químicos. Esto último es particularmente crítico cuando se usan estos extensores de cadena en la producción de artículos de envasado, particularmente para aplicaciones de envasado de alimentos.

30 Por otro lado, sin el uso de estos aditivos existen límites considerables relacionados con las propiedades finales de los bienes producidos con estos polímeros, tales como propiedades mecánicas insatisfactorias.

Dentro de los procesos de producción de poliésteres biodegradables, es conocido hacer uso de reacciones de extensión de cadena también con iniciadores radicales durante las cuales las propiedades de dichos poliésteres se mejoran mediante el aumento del peso molecular.

35 Sin embargo, la alta reactividad de estos iniciadores (tales como peróxidos orgánicos) a menudo hacen que las reacciones de extensión de la cadena sean difíciles de manejar, dando lugar a la formación de estructuras excesivamente ramificadas. Dichas estructuras ramificadas limitan la aplicabilidad de los poliésteres en las diversas tecnologías de transformación, y al mismo tiempo influyen negativamente en las propiedades mecánicas de los mismos en términos de dureza.

40 Por ejemplo, el documento JP-2746525 describe un proceso de extensión de cadena con peróxidos de hidroxilo terminado en poliésteres alifáticos, con alto peso molecular, extendido por una mezcla de isocianatos saturados e insaturados, donde los isocianatos insaturados portan un grupo acrilato. El grupo terminal acrílico es insertado en la cadena para controlar la reactividad de los poliésteres a los peróxidos.

45 Para alcanzar propiedades reológicas y mecánicas apropiadas dichos poliésteres requieren el uso de altas cantidades de iniciador radical. De hecho, para garantizar las propiedades satisfactorias del poliéster, el prepolímero que porta el grupo terminal acrílico insaturado se hace entonces reaccionar en una etapa posterior con una cantidad de peróxidos comprendidos entre 0.1 y 5% en peso. Por otra parte, dicho grupo terminal acrílico debe insertarse en un prepolímero que tenga un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 30,000.

50 El proceso descrito en el documento JP-2746525 por lo tanto implica un proceso en tres pasos y el uso de altas cantidades de peróxidos orgánicos, dando lugar a poliésteres caracterizados por un número de peso molecular promedio (Mn) alrededor de 30,000 y una muy grande distribución de peso molecular (MWD).

55 El documento WO 2006/053936 describe un poliéster alifático termoestable entrecruzado obtenido haciendo reaccionar radicales libres con un poliéster precursor que comprende un hidroxiaácido o un diácido y diol, un agente funcionalizante (que puede ser un diol o alcohol polifuncional, o un ácido dicarboxílico o ácido carboxílico polifuncional) y posiblemente otros monómeros tales como ϵ -caprolactona o componentes insaturados como el ácido itacónico. Para aumentar la velocidad de entrecruzamiento, dicho poliéster precursor es funcionalizado en el extremo con compuestos que contienen enlaces dobles tales como anhídrido metacrílico.

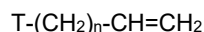
60 El documento WO 03089490 describe una composición de uno o más uno o más poliésteres termoplásticos alifáticos y/o alifáticos-aromáticos biodegradables del tipo ácido dicarboxílico/diol, obtenido por extrusión reactiva de los

poliésteres con peróxidos orgánicos dicha composición tiene una fracción de gel inferior al 4.5% (p/p) con respecto al poliéster, preferiblemente inferior al 3% y todavía más preferiblemente inferior al 1%, en donde el monómero de partida también comprende un ácido insaturado de origen natural o sintético en una cantidad dentro del rango de 0.1 a 20%, preferiblemente del 0.2 al 10%, y más preferiblemente del 0.3 al 7% en moles con respecto al contenido total de los ácidos en la composición. El documento WO 2007120148 describe un acrilato de poliéster obtenido haciendo reaccionar un poliol poliéster derivado de ácido adípico y dietilenglicol con ácido acrílico, el cual se hace reaccionar adicionalmente con metacrilato de glicidilo.

Otro inconveniente de varios poliésteres biodegradables actualmente disponibles en el mercado está representado por su poca compatibilidad con el almidón, lo que limita su uso en el campo de los plásticos biodegradables, por ejemplo para producir películas.

Los límites del tipo mencionado anteriormente ahora son superados por la presente invención.

De hecho, la presente invención se refiere a un poliéster termoplástico biodegradable BP sustancialmente libre de gel y sustancialmente lineal que comprende unidades derivadas de al menos un diácido y al menos un diol, obtenible mediante reacción con iniciadores radicales a partir de un poliéster precursor PP provisto con menos de 1% en moles con respecto a los moles de unidades repetitivas del precursor de poliéster, de un terminador de cadena insaturada, dicho terminador tiene fórmula:

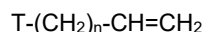


en donde "T" se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxílico, carboxílico, amina, amida o éster, y "n" es un entero comprendido entre 0 y 13, dicho poliéster muestra una fracción de gel inferior al 5 % (p/p) con respecto al poliéster y una estructura que comprende la repetición múltiple en secuencia lineal de unidades repetitivas con un máximo de 3% en moles, con respecto a la cantidad de diácidos o sus derivados, si están presentes, de hidroxiaácidos o sus derivados, de una o más moléculas polifuncionales

Además se ha descubierto sorprendentemente que dicho poliéster biodegradable BP muestra procesabilidad mejorada, morfología de fase estable, así como una compatibilidad particularmente mejorada con polímeros naturales y particularmente con almidón.

Gracias a su compatibilidad mejorada con polímeros naturales, el poliéster biodegradable BP según la presente invención permite la producción de composiciones a base de almidón que muestran propiedades mecánicas mejoradas, así como una resistencia al desgarre superior al de la composición a base de almidón con poliésteres biodegradables similares.

La presente invención también se refiere a un proceso para obtener dicho poliéster biodegradable BP. La presente invención también se refiere al uso de un terminador de cadena que tiene fórmula:



en donde "T" se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxílico, carboxílico, amina, amida o éster, y "n" es un entero comprendido entre 3 y 13 para la extensión de cadena de poliésteres.

Con la expresión "termoplástico" se entiende en el presente documento todos los poliésteres capaces de ablandarse y endurecerse repetidamente mediante calentamiento y enfriamiento a través de un rango de temperatura característico para cada poliéster. En el mencionado estado suavizado los poliésteres termoplásticos pueden ser formados por flujo hacia los artículos, por ejemplo mediante moldeo o extrusión.

Los poliésteres termoplásticos son por lo tanto diferentes de los curables los cuales, por el contrario, son poliésteres endurecidos irreversiblemente por entrecruzamiento de cadenas de polímeros. En este estado, los poliésteres curables muestran una estructura en red.

Con la expresión "sustancialmente libre de gel" se entiende en el presente documento todos los poliésteres que muestran una fracción de gel inferior al 5 % (p/p) con respecto al poliéster, preferiblemente inferior al 3 %. La fracción de gel según la presente invención se mide colocando una muestra de poliéster (X^1) en cloroformo bajo reflujo por 8 horas, filtrando la mezcla en una rejilla filtrante de tamiz de 25-45 μ m y pesando el peso del material que permanece sobre la rejilla de filtrado (X^2). La fracción de gel se determinó como la relación del material así obtenido con respecto al peso de la muestra (X^2/X^1) x100.

Con la expresión "sustancialmente lineal" se entiende en el presente documento todos los poliésteres que muestran una estructura que comprende la repetición múltiple en secuencia lineal de unidades repetitivas (ácidos y dioles unidos por enlace éster) con un máximo del 3% en moles con respecto a la cantidad de diácidos o sus derivados (e

hidroxiácidos o sus derivados si están presentes) de una o más moléculas polifuncionales (es decir, moléculas que tienen más de 2 sitios reactivamente activos) tales como glicerol.

5 Preferiblemente, el poliéster biodegradable BP según la presente invención se caracteriza en estado de fusión por una Viscosidad en Cizallamiento de 300 a 2,000 preferiblemente entre 400 y 1,800 Pas y más preferiblemente 500-1500 Pas.

10 Cuando se usa en aplicaciones para producir películas el poliéster biodegradable BP tiene preferiblemente una Constante de Estabilidad Térmica de menos de $2 \cdot 10^{-4}$ a 180°C , más preferiblemente menos que $1.5 \cdot 10^{-4}$ a 180°C y resistencia en estado fundido a 180°C entre 0.9 y 3, más preferiblemente entre 1 y 2.9 g, todavía más preferiblemente entre 1.1-2.8 g.

15 Con referencia a la Viscosidad en Cizallamiento, se determina a 180°C y gradiente de flujo $\dot{\gamma} = 103.7 \text{ s}^{-1}$ con un capilar que tiene un diámetro = 1mm y $L/D=30$ según la norma ASTM D-3835-90 "Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer".

20 La Constante de Estabilidad Térmica se mide según la norma ASTM D-3835-Appendix, manteniendo el poliéster en estado de fusión a una temperatura dada y midiendo, en diferentes momentos, la Viscosidad en Cizallamiento. La Constante de Estabilidad Térmica se expresa como $(\ln(\eta_1/\eta_2))/(t_2-t_1)$, es decir, la relación entre el logaritmo natural de (η_1/η_2) y la diferencia (t_2-t_1) , donde t_1 y t_2 indican dos tiempos de permanencia de la fusión a la temperatura de prueba y η_1 y η_2 indican las respectivas viscosidades de cizallamiento. La medición se realiza a $T=180^{\circ}\text{C}$, $\dot{\gamma} = 103.7 \text{ s}^{-1}$ con un capilar que tiene un diámetro = 1 mm y $L/D=30$.

25 La resistencia en estado fundido se mide según la norma internacional ISO 16790:2005, a 180°C y $\dot{\gamma} = 103.7 \text{ s}^{-1}$. Un capilar con diámetro = 1 mm y $L/D=30$ se usa para la medición, a una aceleración constante de 12 mm/sec^2 y a una longitud de estiramiento de 110 mm.

30 El peso molecular M_n del poliéster biodegradable BP según la presente invención está preferiblemente entre 40,000 y 200,000 y más preferiblemente entre 50,000 y 180,000.

35 El peso molecular M_n se puede medir por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). La determinación puede realizarse con un sistema de cromatografía mantenido a 40°C , utilizando un conjunto de tres columnas en serie (diámetro de partícula de 5μ y una porosidad respectivamente de 500 Å, 1000 Å y 10000 Å), un detector de índice de refracción, cloroformo como eluyente (flujo 1 ml/min) y utilizando poliestireno como estándar de referencia.

40 El poliéster BP según la invención preferiblemente muestra una cristalinidad mayor que 10 medida por difracción de rayos X, por ejemplo usando un difractor Philips X'Pert $\theta/2\theta$ con una geometría Bragg-Brentano, usando radiación X Cu $K\alpha$ con $\lambda = 1.5416 \text{ angstrom}$ y potencia de funcionamiento 1.6 kW. El rango angular utilizado es $5-60^{\circ}$ (2θ) con pasos de 0.03° (2θ) y un tiempo de adquisición de 2 segundos por paso. El % de cristalinidad se calcula como el porcentaje entre el área de la fase cristalina y la suma de las áreas de las fases cristalina y amorfa.

45 En el caso del uso de los materiales plásticos para aplicaciones típicas (tales como películas de burbujas, productos de moldeo por inyección, espumas, etc.) la Rata de Flujo en Fundición (MFR) del poliéster biodegradable BP según la presente invención está preferiblemente entre 200 y 1.0 g/10 min , más preferiblemente entre 100 y 1.5 g/10 min , incluso más preferiblemente entre 70 y 2 g/10 min (medición efectuada a $190^{\circ}\text{C}/2.16 \text{ kg}$ según la norma ASTM D1238-89 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer"). Cuando se usa en aplicaciones para producir películas de poliéster biodegradables PB, este preferiblemente tiene una Rata de Flujo en Fundición menor de 10 g/10 min .

50 Debido a las características específicas del terminador de cadena insaturada, el poliéster precursor PP es capaz de modular la acción de los iniciadores radicales durante las reacciones de extensión de cadena que conducen a la formación de estructuras poliméricas sustancialmente lineales de alto peso molecular del poliéster biodegradable BP según la invención. Su alta reactividad también permite un uso repetible y confiable en procesos de extensión de cadena que usan iniciadores radicales, reduciendo en gran medida la cantidad de iniciadores radicales que se utilizarán y al mismo tiempo limitando el uso de extensores de cadena de diferente tipo así como la aparición de geles durante dichos procesos.

En la presente invención, el terminador de cadena insaturada se entiende como compuestos que tienen fórmula:



en donde "T" se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxílico, carboxílico, amina, amida o éster, y "n" es un entero comprendido entre 0 y 13.

65 Dichos terminadores de cadena insaturadas también pueden usarse en mezcla.

Con respecto a "T", es preferiblemente un grupo hidroxílico o carboxílico.

El entero "n" está comprendido preferiblemente entre 1 y 13, más preferiblemente 3 y 13, todavía más preferiblemente 8 o 9, siendo particularmente preferidos el ácido omega-undecenoico, el alcohol omega-undecilénico y mezclas de los mismos que son particularmente preferidos para maximizar la compatibilidad con los polímeros naturales.

El contenido del terminador de cadena insaturada es menor o igual a 1 %, preferiblemente entre 0.01 - 1 y más preferiblemente entre 0.01 - 0.5 % en moles con respecto a los moles de unidades repetitivas del precursor de poliéster. Preferiblemente, menos del 5% de las cadenas del precursor de poliéster tienen más de un terminador de cadena insaturada.

El poliéster precursor se selecciona ventajosamente de alifáticos y poliésteres alifático-aromático biodegradables. Mucho más preferiblemente, el poliéster precursor es un poliéster alifático-aromático biodegradable para la producción de materiales de alta dureza.

Con respecto al precursor de poliésteres PP alifáticos, estos están compuestos por al menos un diácido alifático, al menos un diol alifático y el terminador de cadena insaturada.

Con respecto al precursor de poliésteres PP alifático-aromáticos, estos tienen la parte aromática principalmente compuesta por al menos un ácido polifuncional aromático y la parte alifática compuesta por el terminador de cadena insaturada, al menos un diácido alifático y al menos un diol alifático.

Ventajosamente, dichos poliésteres PP alifáticos y alifáticos-aromáticos pueden estar compuestos por más de un tipo de unidad repetitiva (ácidos y dioles unidos por enlace éster). En tal caso, dichos poliésteres muestran preferiblemente una estructura aleatoria con un índice de aleatoriedad de 0.95-1.05. Con respecto a la medición del índice de aleatoriedad, se puede realizar mediante H-RMN.

Con respecto a los diácidos alifáticos, se tienen en cuenta los del tipo C₂ - C₂₂.

De los diácidos alifáticos, se prefieren C₆ (ácido adípico), C₇ (ácido pimélico), C₈ (ácido subérico), C₉ (ácido azelaico), C₁₀ (ácido sebácico), C₁₁ (ácido undecandioico), C₁₂ (ácido dodecandioico) y C₁₃ (ácido brasílico). Entre estos, son particularmente preferidos los diácidos alifáticos de fuentes renovables y preferiblemente C₈ (ácido subérico), C₉ (ácido azelaico), C₁₀ (ácido sebácico), C₁₂ (ácido dodecandioico) y C₁₃ (ácido brasílico) y sus ésteres. Incluso más preferidos son los ácidos alifáticos de fuentes renovables C₉ (ácido azelaico), C₁₀ (ácido sebácico) y sus ésteres. Las mezclas de estos ácidos son también particularmente interesantes.

Los ácidos aromáticos polifuncionales están destinados como compuestos aromáticos dicarboxílicos del tipo de ácido ftálico y sus ésteres y compuestos aromáticos dicarboxílicos de origen renovable y sus ésteres. Particularmente preferidos están el ácido furandicarboxílico 2.5 y sus ésteres y el ácido tereftálico y sus ésteres, y mezclas de los mismos.

Ejemplos de dioles de acuerdo con la presente invención son 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propilenglicol, neo-pentilo glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol, ciclohexanomethandiol y mezclas de los mismos. Entre estos, particularmente preferidos están los dioles de fuentes renovables, y aún más preferidos son 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol y mezclas de los mismos.

En el caso del precursor de poliésteres PP alifático-aromáticos, el contenido de ácidos polifuncionales aromáticos está comprendido preferiblemente entre 30-80%, más preferiblemente entre 40-70% e incluso más preferiblemente entre 46-60% en moles con respecto al contenido molar total de ácidos dicarboxílicos.

El poliéster precursor PP puede contener, además de los monómeros base, al menos un hidroxíácido o su lactida o lactona, en una cantidad comprendida entre 0-49%, preferiblemente entre 0-30% en moles con respecto al contenido molar de unidades repetitivas. Ejemplos de hidroxíácidos adecuados son glicólico, hidroxibutírico, hidroxicaproico, hidroxivalérico, 7-hidroxifetanoico, 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o lactida. Los hidroxíácidos pueden insertarse en la cadena tal como están o también pueden hacerse reaccionar previamente con diácidos o dioles.

Las moléculas bifuncionales largas también se pueden agregar en cantidades que no exceden el 10%, también con funcionalidad que no está en posición terminal. Ejemplos son los ácidos dímeros, el ácido ricinoleico y los ácidos que tienen funcionalidades epoxi.

Las aminas, aminoácidos y aminoalcoholes también pueden estar presentes en porcentajes de hasta 30% en moles con respecto a todos los demás componentes.

En el proceso para la preparación del poliéster precursor PP, una o más moléculas polifuncionales (es decir, moléculas que tienen más de 2 sitios reactivamente activos), en cantidades de entre 0.02 y 3% en moles con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (e hidroxiaácidos si están presentes), se puede agregar ventajosamente para obtener productos ramificados.

5 Ejemplos de estas moléculas son glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, monoanhidrosorbitol, monohidro-manitol, triglicéridos ácidos y trietanolamina.

10 Preferiblemente, el poliéster precursor PP se caracteriza en estado de fusión por una Rata de Flujo en Fundición comprendido entre 300 y 2, más preferiblemente entre 100 y 5 g/10 min (medición tomada a 190°C/2.16 kg según la norma ASTM D1238-89) y por un contenido de grupos terminales carboxilo de menos de 150, incluso más preferiblemente menos de 50 e incluso más preferiblemente menos de 35 meq KOH/kg de polímero.

15 La medición del contenido de grupos terminales carboxilo se puede llevar a cabo de la siguiente manera: se colocan 1.5-3 g de poliéster en un matraz Erlenmeyer de 100 ml junto con 60 ml de cloroformo. Después de la disolución completa del poliéster, se agregan 25 ml de 2-propanol e, inmediatamente antes del análisis, se adiciona 1 ml de agua desionizada. La solución así obtenida se titula con una solución preliminar estandarizada de KOH/etanol. Se utiliza un indicador adecuado para determinar el punto de equivalencia de la titulación, tales como un electrodo de vidrio para titulaciones ácido-base en solventes no acuosos. El contenido del grupo terminal carboxilo se calcula a partir del consumo de la solución de KOH/etanol según la siguiente ecuación:

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

muestra;

25 V_b = ml de solución de KOH/etanol necesario para alcanzar un pH= 9.5 durante la titulación en blanco;

T = concentración de la solución de KOH/etanol expresada en moles/litro;

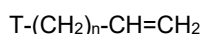
30 P = peso en gramos de la muestra.

El precursor de poliéster PP también se puede usar en mezclas tanto con otros precursores de poliésteres del mismo tipo y/o con otros polímeros de origen natural o sintético que llevan un grupo terminal insaturado. Entre estos, particularmente preferidos están los carbohidratos, poliésteres tales como polihidroxicanoatos, polilactidas, polilactonas; poliéster-uretanos, poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliolefinas.

40 El proceso de producción del poliéster precursor PP puede tener lugar según cualquiera de los procesos conocidos por el estado de la técnica. En particular, los poliésteres se pueden obtener ventajosamente con una reacción de policondensación. En dichos procesos de producción, el terminador insaturado se puede agregar ya sea durante la etapa de policondensación o durante una etapa posterior a la misma.

45 Ventajosamente, el proceso de polimerización del poliéster precursor PP puede realizarse en presencia de un catalizador adecuado. Como catalizadores adecuados, pueden usarse compuestos metalo-orgánicos de estaño, por ejemplo derivados de ácido estannico, compuestos de titanio, por ejemplo, titanato de ortobutilo y compuestos de aluminio, por ejemplo, Al-triisopropilo, compuestos de antimonio y compuestos de zinc pueden ser usados.

50 La presente invención también se refiere al proceso para la preparación del poliéster biodegradable BP sustancialmente lineal y sustancialmente libre de gel que comprende unidades derivadas de al menos un diácido y al menos un diol, dicho proceso consiste en mezclar y hacer reaccionar con un iniciador de radicales un poliéster precursor provisto con menos del 1% en moles con respecto a los moles de unidades repetitivas del precursor de poliéster, de un terminador de cadena insaturada, dicho terminador tiene la fórmula:



55 en donde "T" se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxílico, carboxílico, amina, amida o éster, y "n" es un entero comprendido entre 0 y 13, dicho poliéster muestra una fracción de gel inferior al 5 % (p/p) con respecto al poliéster y una estructura que comprende la repetición múltiple en secuencia lineal de unidades repetitivas con un máximo del 3% en moles, con respecto a la cantidad de diácidos o sus derivados, si están presentes, de hidroxiaácidos o sus derivados, de una o más moléculas polifuncionales.

60 Se pueden usar uno o más iniciadores radicales tales como peróxidos para dicho proceso. Entre estos, particularmente preferidos están los peróxidos orgánicos tales como peróxidos de diacilo, ésteres de peroxi, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, cetales de peróxidos y peróxidos de carbonato. Se prefieren los peróxidos de diacilo y los peróxidos

de dialquilo. Ejemplos de estos peróxidos son peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de isononanoilo, peróxido de dicumilo, di-(tert-butilperoxiisopropil)benceno, alfa, alpha'di- (tert-butilperoxi) diisopropilbenceno, peróxido de tert-butilo, 2,5dimetil-2-5-di(tertbutil) peroxi hexano y mezclas de los mismos.

5 Dichos peróxidos orgánicos se añaden ventajosamente en cantidades inferiores al 0.08% en peso, preferiblemente inferiores al 0.05%, más preferiblemente debajo de 0.03% y todavía más preferiblemente debajo de 0.02% con respecto a la cantidad de poliéster (y otros polímeros en el caso de la mezcla).

10 El experto en la técnica podrá identificar fácilmente la cantidad efectiva de peróxido requerida en relación con las propiedades deseadas para el polímero.

Dichos peróxidos se pueden agregar ventajosamente como lotes maestros para facilitar su mezcla con el precursor de poliéster.

15 Dicho proceso se realiza preferiblemente por extrusión reactiva.

También después del proceso de preparación, el poliéster biodegradable BP puede tener dobles enlaces terminales y/o aductos derivados de la reacción del terminador de cadena con los iniciadores radicales.

20 La presencia de los dobles enlaces terminales y/o aductos derivados de la reacción del terminador de la cadena con los iniciadores radicales se puede determinar con diferentes métodos bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como espectroscopía NMR o por reacciones de metanolisis de la cadena del polímero junto con métodos cromatográficos combinados con espectrometría de masas. El experto en la técnica podrá identificar fácilmente estructuras referibles al terminador de cadena insaturada o al terminador de cadena reaccionado después de la
25 reacción de su doble enlace terminal.

El poliéster biodegradable BP es biodegradable según la norma EN 13432.

30 El poliéster biodegradable BP según la invención también puede usarse en mezclas, también obtenidas por extrusión reactiva, tanto con poliésteres del mismo tipo como con otros poliésteres biodegradables (tales como ácido poli L láctico, ácido poli D láctico y ácido estereocomplejo poli D-L láctico, poli-ε-caprolactona, polihidroxitiratos, tales como hidroxibutiratovalerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitiratohexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, hexadecanoato de polihidroxitirato, polihidroxitirato-octadecanoato, succinatos de polialquilenos), poli-3-hidroxitirato, poli-4-hidroxitirato, polisuccinatos y en particular succinato de polialquilenos y sus copolímeros con ácido adípico y ácido láctico u otros polímeros diferentes de los poliésteres donde el alquilenos puede ser butileno, propileno, etileno o también otros alquilenos y mezclas de los mismos.

40 Son particularmente preferidas las mezclas de poliéster biodegradable BP con ácido poliláctico y polihidroxitiratos.

El poliéster biodegradable BP según la invención también puede usarse en mezclas con polímeros de origen natural, tales como almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, cauchos naturales, ácido de colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados. Los almidones y las celulosas pueden modificarse, y entre estos ésteres de almidón o celulosa con un grado de sustitución entre 0.2 y 2.5, pueden mencionarse, por ejemplo, almidones hidroxipropilados y almidones modificados con cadenas grasas. El almidón también se puede usar tanto en forma desestructurada como gelatinizada o como relleno. El almidón puede representar la fase continua o dispersa o puede estar en forma co-continua. En el caso del almidón disperso, el almidón está preferiblemente en una forma de menos de 1 micra y más preferiblemente menos de 0.5 μm de diámetro promedio.

50 El poliéster biodegradable BP de la invención también se puede mezclar con poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, sus copolímeros, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, acetato de polietileno y vinilo y alcohol de polietileno y vinilo, poliésteres de uretano, poliuretanos, poliamidas, poliureas PET, PBT, PTT y policarbonatos tales como polialquilenocarbonatos. El poliéster biodegradable BP y el poliéster precursor PP según la presente invención
55 también pueden usarse como prepolímeros para producir poliuretanos y poliureas.

60 Gracias a su limitado impacto ambiental, el poliéster precursor PP también se puede hacer ventajosamente para reaccionar con polímeros precursores del mismo tipo o de diferente tipo para producir copolímeros de bloque, compatibilizadores de diferentes tipos, capas de unión, agentes complejantes de almidón, estructuras hidrofóbicas-hidrófilas. etc., para obtener productos capaces de evitar o limitar al mínimo el uso de aditivos con alto impacto ambiental.

65 Gracias a su compatibilidad con almidón, son particularmente preferidas las mezclas de poliéster biodegradable BP con almidón según la invención. Las películas obtenidas con dichas mezclas tienen altas propiedades mecánicas que, ventajosamente, pueden alcanzar valores de resistencia al desgarro superiores a 100 N/mm a temperatura ambiente y 50% de HR.

El poliéster biodegradable BP según la invención también se puede usar en mezclas con polímeros de origen sintético y con los polímeros de origen natural mencionados anteriormente. Son particularmente preferidas las mezclas de poliéster biodegradable BP con almidón y ácido poliláctico o polihidroxicanoatos.

5 El poliéster biodegradable BP según la invención tiene propiedades que lo hacen adecuado para su uso, modulando adecuadamente el peso molecular relativo, en numerosas aplicaciones prácticas, tales como películas, productos moldeados por inyección, productos de revestimiento por extrusión, fibras, espumas, productos termoformados, etc.

10 En particular, los poliésteres biodegradables BP según la invención son adecuados para producir:

- películas mono y bi-orientadas, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;

- películas para su uso en el sector agrícola, tales como películas para su uso en acolchamiento;

15 - películas adhesivas y elásticas para su uso con productos alimenticios, para usos industriales, para fardos en agricultura y para envoltura de residuos;

20 - bolsas y revestimientos de recipientes para la recolección de desechos orgánicos, tales como la recolección de restos de comida y desechos de jardinería;

- envases de productos alimenticios termoformados, mono y multicapa, como en recipientes para leche, yogurt, carnes, bebidas, etc.;

25 - recubrimientos obtenidos usando el método de recubrimiento por extrusión o lacado usando dispersiones acuosas;

- laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metalizadas;

- perlas expandidas o expandibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;

30 - productos expandidos y semi-expandidos, incluyendo bloques de espuma formados usando partículas pre-expandidas;

35 - láminas de espuma, láminas de espuma termoformadas y recipientes obtenidos de ellas para su uso en el envasado de productos alimenticios;

- contenedores de frutas y verduras en general;

40 - material compuesto con almidón gelatinizado, almidón desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas o rellenos vegetales o inorgánicos naturales;

45 - fibras, microfibras, microfibras de material compuesto en las que el núcleo está constituido por polímeros rígidos tales como PLA, PET, PTT, etc. y la cubierta está constituida por el material de la invención, fibras de material compuesto de mezclas, fibras con diferentes secciones, desde fibras circulares hasta multilobuladas, fibras cortadas, telas tejidas y no tejidas o hiladas o termounidas para su uso en productos sanitarios y de higiene, y en los sectores agrícola y de la confección;

- Productos moldeados por inyección, moldeados por soplado o rotomoldeados.

50 Siendo el poliéster biodegradable según la presente invención inodoro, es particularmente adecuado para la producción de películas y bolsas para el envasado, preferiblemente para el envasado de alimentos.

55 El poliéster biodegradable BP según la invención también se puede usar como componente de películas multicapa en donde los diferentes tipos de BP se usan para las diferentes capas también en combinación con capas de celofán, almidón desestructurado, PLA u otros polímeros que tienen altas propiedades de barrera al oxígeno y/o grasas.

El poliéster biodegradable BP se caracteriza por ser inodoro y por un alto grado de transparencia, lo que lo hace ventajoso para su uso en el sector de alimentos.

60 La invención se ilustra ahora con algunos ejemplos de realización proporcionados a modo de ejemplo no limitativo del alcance de protección de la presente solicitud de patente.

Ejemplos

65 Ejemplo 1

a) síntesis del precursor de polímero PP [poli(sebacato de tereftalato de butileno-co-butileno) al 56% en moles de unidades aromáticas que contienen 0.15% en moles de ácido omega undecenoico]

5 Un reactor 25 l, provisto de un agitador mecánico, una entrada para el flujo de nitrógeno, un condensador y una conexión a una bomba de vacío, se cargó con lo siguiente:

dimetil éster de ácido tereftálico (DMT)	: 3313 g (17.08 moles)
ácido sebácico	: 2711 g (13.42 moles)
1,4-butanodiol	: 3156 g (35.07 moles)
ácido omega-undecenoico	: 8.43 g (0.046 moles)

10 La temperatura se incrementó gradualmente bajo agitación vigorosa y flujo de nitrógeno a 210°C. La reacción continuó hasta que se destiló el 90% de la cantidad teórica de subproductos ligeros. La temperatura se aumentó luego a 240°C y el sistema se sometió a una presión de 0.6 mmHg. La reacción continuó durante 120 min.

15 Se obtienen 7.0 kg de polímero con una viscosidad en cizallamiento de 674 Pas a un gradiente de flujo $\dot{\gamma}=100 \text{ s}^{-1}$, Constante de Estabilidad Térmica $0.7 \cdot 10^{-4}$ at 180°C, resistencia en estado fundido <1 a 180°C, peso molecular M_n de 55140 y Rata de Flujo en Fundición (MFR) de 11 g/10 min (medido a 190°C y 2.16 kg según la norma ASTM D1238).

b) extrusión reactiva del poliéster precursor PP y preparación del poliéster biodegradable BP según la invención

20 Se hicieron reaccionar 100 kg del poliéster precursor PP obtenido en a) con 12 g de alfa, alfa'di- (tert-butilperoxi) diisopropilbenceno (correspondiente al 0.012% en peso) en una extrusora de doble tornillo cuyas características principales son:

25 - perfil de temperatura del extrusor: 30-100-200-170-150x3-160°C

- velocidad de rotación de doble tornillo: 240 rpm

- desgasificación activa

30 Se obtiene un poliéster biodegradable PB que tiene las siguientes propiedades:

- Viscosidad en Cizallamiento de 1011 Pas

- Constante de estabilidad térmica $0.51 \cdot 10^{-4}$ a 180°C

35 - Resistencia en estado fundido 1.6 ga 180°C,

- Fracción de gel: <1%

40 El poliéster es inodoro.

Caracterización del poliéster biodegradable BP según el ejemplo 1.

45 Se colocan 2 gramos de poliéster biodegradable BP en un matraz Erlenmeyer de 250 ml junto con 100 ml de metanol y 0.5 g de metilato de litio y se calientan a reflujo hasta la disolución completa del polímero y hasta que se obtiene una solución límpida (aproximadamente 8 horas).

50 1 ml de la solución que contiene el poliéster se lleva a un pH de alrededor de 7 por una resina de intercambio catiónico cargada con H^+ . La muestra así obtenida se diluye luego de 1 a 50 con metil isobutil cetona y se analiza por GC-MS. El instrumento utilizado es un cromatógrafo de gases Thermo Trace-DSQ II provisto de un inyector dividido/sin divisiones utilizado en configuración sin divisiones (temperatura del inyector 300°C) y una columna capilar Trace TR-5MS (longitud 15 m, diámetro 0.25 mm, fase estacionaria 95% dimetil-/ 5% difenil- polisiloxano y espesor de fase estacionaria 0.25 μm). El gas portador utilizado para el análisis es He (flujo de 1,2 ml/min). El programa de elución consiste en una rampa de temperatura que comienza desde 100°C hasta 300°C con un gradiente de 15°C/min. El volumen inyectado es de 1 microlitro.

El detector de masa está provisto de ionización electrónica de impacto configurada a 220°C con ionización positiva y se configuró en modo de Corriente de Iones Totales entre 40 y 600 m/z.

La Figura 1-a muestra la traza cromatográfica de gases obtenida analizando la muestra de poliéster biodegradable según el Ejemplo 1. La traza cromatográfica de gases muestra un pico cromatográfico, con un tiempo de retención de 3.52 minutos, que se puede usar para la identificación del poliéster biodegradable según el ejemplo 1.

5 La Figura 1-b muestra la traza cromatográfica de gases obtenida al analizar una muestra de un poli(sebacato de tereftalato de butileno-co-butileno) al 56% en moles de unidades aromáticas sin terminador de cadena insaturada que fue previamente sometido a extrusión reactiva con 0.012% en peso de alfa'-di(t-butil peroxi) diisopropilbenceno. La traza cromatográfica de gases no muestra pico en o alrededor del tiempo de retención de 3.52 minutos.

10 La figura 2-a muestra el detalle del espectro de masas del pico a 3.52 minutos de la traza cromatográfica de gases que se muestra en la figura 1-a. Dicho pico es referible al terminador de cadena insaturada que ha reaccionado del Ejemplo 1 después de la reacción de su doble enlace terminal.

15 La figura 2-b muestra un detalle de la traza cromatográfica de gases de la figura 1-b correspondiente a un tiempo de retención de 3.52 minutos. Las Figuras 2-b no tienen pico correspondiente al pico cromatográfico del poliéster según el Ejemplo 1.

Ejemplo 2

20 Mezcla a base de almidón

63 partes en peso del poliéster biodegradable BP obtenido en el Ejemplo 1 se mezclaron con 5 partes de ácido poli-L-láctico (Mn de 130 000, MFR a 190°C, 2.16 kg de 3.5 g/10 min, residuo de lactida de menos de 0.2% y un contenido de D-isómero alrededor del 6%), 23.4 partes de almidón, 3.5 partes de agua y 5 partes de glicerol en una extrusora de doble tornillo Haake Rheocord 90 Rheomex TW-100.

El perfil térmico se mantuvo entre 120 y 190°C. El contenido final de agua del gránulo fue igual al 0.8%.

30 Los gránulos así obtenidos se convirtieron en película en una máquina Ghioldi de 40 mm que tenía una brecha de troquel = 1 mm, velocidad de flujo 20 kg/h para obtener una película con un espesor de 20 µm. La película obtenida fue sometida a pruebas de caracterización mecánica. Cada parámetro se determinó por medio de al menos 6 repeticiones en muestras de películas obtenidas al azar. Los valores aquí presentados corresponden a la media aritmética de estas réplicas.

35 Propiedades mecánicas (desgarre) (ASTM 1922 - 23 ° C y 55% de humedad relativa, espesor de película de 31 µm).

Resistencia al desgarre (N/mm) 163

Ejemplo comparativo 1

40 a) síntesis de poli(sebacato de tereftalato de butileno-co-butileno) al 56% en moles de unidades aromáticas que contienen 1.2 % en moles de ácido omega-undecenoico

Un reactor 25 l, provisto de un agitador mecánico, una entrada para el flujo de nitrógeno, un condensador y una conexión a una bomba de vacío, se cargó con lo siguiente:

45	dimetil éster de ácido tereftálico (DMT)	: 3313 g (17.08 moles)
	ácido sebácico	: 2711 g (13.42 moles)
	1,4- butanodiol	: 3156 g (35.07 moles)
	ácido omega-undecenoico	: 67.45 g (0.366 moles)

La temperatura se incrementó gradualmente bajo agitación vigorosa y flujo de nitrógeno a 210°C. La reacción continuó hasta que se destiló el 90% de la cantidad teórica de subproductos ligeros. La temperatura se aumentó luego a 240°C y el sistema se sometió a una presión de 0.6 mmHg. La reacción continuó durante 120 min.

50 Se obtienen 7. kg de polímero con una viscosidad en cizallamiento de 540 Pas a un gradiente de $\dot{\gamma}=100 \text{ s}^{-1}$, Constante de Estabilidad Térmica $1.7 \cdot 10^{-4}$ a 180°C, resistencia en estado fundido <1 a 180°C, peso molecular M_n de 43000 y Rata de Flujo en Fundición (MFR) de 14.4 g/10 min (medido a 190°C y 2.16 kg según la norma ASTM D1238).

55 b) extrusión reactiva del poliéster según el paso a)

Se hicieron reaccionar 100 kg del poliéster obtenido en a) con 600 g de alfa,alfa'-di-(tert-butilperoxi) diisopropilbenceno (correspondiente al 0.6% en peso) en una extrusora de doble tornillo cuyas características principales son:

- perfil de temperatura del extrusor: 30-100-200-170-150x3-160°C

- velocidad de rotación de doble tornillo: 240 rpm

5 - desgasificación activa

Se obtuvo un poliéster que tenía las siguientes propiedades:

- Viscosidad en cizallamiento: no detectable

10

- Constante de estabilidad térmica: no detectable

- Resistencia en estado fundido: no detectable

15 - Fracción de gel > 5%

Ejemplo comparativo 2

20 a) síntesis del precursor de polímero PP [poli(sebacato de tereftalato de butileno-co-butileno) al 56% en moles de unidades aromáticas que contienen 2 % en moles de ácido omega undecenoico]

Un reactor 25 l, provisto de un agitador mecánico, una entrada para el flujo de nitrógeno, un condensador y una conexión a una bomba de vacío, se cargó con lo siguiente:

ácido tereftálico dimetil éster (DMT) : 3313 g (17.08 moles)

ácido sebácico : 2711 g (13.42 moles)

1,4- butanodiol : 3156 g (35.07 moles)

ácido omega-undecenoico : 112.4 g (0.61 moles)

25

La temperatura se incrementó gradualmente bajo agitación vigorosa y flujo de nitrógeno a 210°C. La reacción continuó hasta que se destiló el 90% de la cantidad teórica de subproductos ligeros. La temperatura se aumentó luego a 240°C y el sistema se sometió a una presión de 0.6 mmHg. La reacción continuó durante 120 min.

30 Se obtuvieron 7.0 kg de polímero con una viscosidad en cizallamiento de 260 Pas a un gradiente de flujo $\dot{\gamma}=100 \text{ s}^{-1}$, Constante de Estabilidad Térmica $1.24 \cdot 10^{-4}$ a 180°C, resistencia en estado fundido < 1 a 180°C, Rata de Flujo en Fundición (MFR) de 35 g/10 min (medido a 190°C y 2.16 kg según la norma ASTM D1238).

35 b) extrusión reactiva del poliéster precursor PP y preparación del poliéster biodegradable PB según la invención

Se hicieron reaccionar 100 kg del poliéster precursor PP obtenido en a) con 24 g de alfa,alfa'di-(tert-butilperoxi) diisopropilbenceno (correspondiente al 0.024% en peso) en una extrusora de doble tornillo cuyas características principales son:

40 - perfil de temperatura del extrusor: 30-100-200-170-150x3-160°C

- velocidad de rotación de doble tornillo: 240 rpm

- desgasificación activa

45

Se obtiene un poliéster biodegradable PB que tiene las siguientes propiedades:

- Viscosidad en cizallamiento de 2674 Pas

50 - Constante de Estabilidad Térmica $0.41 \cdot 10^{-4}$ a 180°C

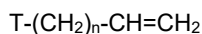
- Resistencia en estado fundido 11 g a 180°C,

- Fracción de gel: >5%

55

REIVINDICACIONES

1. Poliéster termoplástico biodegradable sustancialmente lineal y sustancialmente libre de gel que comprende unidades derivadas de al menos un diácido y al menos un diol, obtenible mediante reacción con iniciadores radicales a partir de un poliéster precursor provisto con menos del 1% en moles, con respecto a las moles de unidades repetitivas del precursor de poliéster, de un terminador de cadena insaturada, dicho terminador tiene fórmula:



- en donde "T" se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxílico, carboxílico, amina, amida o éster, y "n" es un entero comprendido entre 0 y 13, mostrando dicho poliéster una fracción de gel, determinada como se indica en la descripción, inferior al 5 % (p/p) con respecto al poliéster y una estructura que comprende la repetición múltiple en secuencia lineal de unidades repetitivas con un máximo del 3 % en moles, con respecto a la cantidad de diácidos o sus derivados y, si están presentes, hidroxiácidos o sus derivados, de una o más moléculas polifuncionales, y en donde el poliéster biodegradable es biodegradable según la norma EN 13432.

2. Poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho terminador "T" es un grupo carboxílico o hidroxílico.

3. Poliéster biodegradable de acuerdo con cada una de las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque dicha "n" es un entero comprendido entre 1 y 13.

4. Poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque dicho terminador de cadena insaturada es ácido omega-undecenoico, alcohol omega-undecilénico o mezclas de los mismos.

5. Poliéster biodegradable de acuerdo con cada una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el contenido de dicho iniciador radical es inferior al 0.08% en peso con respecto a la cantidad de poliéster precursor.

6. Poliéster biodegradable de acuerdo con cada una de las reivindicaciones 1-5, caracterizado en estado de fusión por una Viscosidad en Cizallamiento de 300-2,000 Pas, determinado como se indica en la descripción.

7. Poliéster biodegradable de acuerdo con cada una de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque dicho poliéster precursor se selecciona de poliésteres alifáticos y alifáticos aromáticos biodegradables.

8. Poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque dicho poliéster precursor alifático está compuesto por diácidos alifáticos, dioles alifáticos y el terminador de cadena insaturada.

9. Poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque dicho poliéster precursor alifático-aromático tiene la parte aromática compuesta por ácidos polifuncionales aromáticos y la parte alifática compuesta por el terminador de cadena insaturada, diácidos alifáticos, dioles alifáticos.

10. Poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque dichos ácidos polifuncionales aromáticos son compuestos aromáticos dicarboxílicos del tipo de ácido ftálico y sus ésteres y compuestos aromáticos dicarboxílicos de origen vegetal renovable y sus ésteres.

11. Poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque dichos ácidos polifuncionales aromáticos son mezclas de compuestos aromáticos dicarboxílicos del tipo de ácido ftálico y sus ésteres y compuestos aromáticos dicarboxílicos de origen vegetal renovable y sus ésteres.

12. Poliéster biodegradable de acuerdo con cada una de las reivindicaciones 10-11, caracterizado porque dicho ácido polifuncional aromático es ácido tereftálico y sus ésteres.

13. Poliéster biodegradable de acuerdo con cada una de las reivindicaciones 10-11, caracterizado porque dicho ácido polifuncional aromático es ácido 2,5-furandicarboxílico y sus ésteres.

14. Poliéster biodegradable de acuerdo con cada una de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque dichos diácidos alifáticos son del tipo C₂-C₂₂.

15. Poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque dichos diácidos alifáticos son ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido brasilílico y mezclas de los mismos.

16. Poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque dichos diácidos alifáticos son de origen vegetal renovable.

17. Poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque dichos diácidos alifáticos de origen vegetal renovable son ácido azelaico, ácido sebácico y mezclas de los mismos.

5 18. Poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el contenido de ácidos polifuncionales aromáticos está comprendido entre 30 y 80 % en moles con respecto al contenido molar total de ácidos dicarboxílicos.

10 19. Poliéster biodegradable según cada una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque dicho poliéster precursor contiene al menos un hidroxíácido o su lactida o lactona, en una cantidad comprendida entre 0-49%, en moles con respecto al contenido molar de unidades repetitivas.

15 20. Poliéster biodegradable según cada una de las reivindicaciones 1-19, caracterizado porque dicho poliéster precursor se mezcla tanto con otros poliésteres precursores del mismo tipo como con otros polímeros de origen natural o sintético que llevan un grupo terminal insaturado.

21. Poliéster biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque se usa en mezclas tanto con poliésteres del mismo tipo como con otros polímeros biodegradables de origen sintético o natural.

20 22. Mezcla del poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizada porque dichos polímeros biodegradables de origen natural se seleccionan del grupo que consiste en almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina., cauchos naturales, colofonia y sus derivados, ligninas y sus derivados.

25 23. Proceso para la preparación de poliéster termoplástico biodegradable sustancialmente libre de gel y sustancialmente lineal que comprende unidades derivadas de al menos un diácido y al menos un diol, dicho proceso comprende mezclar y hacer reaccionar un poliéster precursor provisto con menos del 1% en moles, con respecto a los moles de unidades repetitivas del precursor de poliéster, de un terminador de cadena insaturada, con un iniciador radical, dicho poliéster precursor está provisto de un terminador de cadena insaturada, dicho terminador tiene la fórmula:



35 en donde "T" se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxílico, carboxílico, amina, amida o éster, y "n" es un entero comprendido entre 0 y 13, dicho poliéster muestra una fracción de gel, determinada como se indica en la descripción, inferior al 5% (p/p) con respecto al poliéster y una estructura que comprende la repetición múltiple en secuencia lineal de unidades repetitivas con un máximo del 3 % en moles, con respecto a la cantidad de diácidos o sus derivados y, si está presente, de hidroxíácidos o sus derivados, de una o más moléculas polifuncionales, y en donde el poliéster biodegradable es biodegradable según la norma EN 13432.

40 24. Procedimiento para la preparación del poliéster biodegradable de acuerdo con la reivindicación 23, caracterizado porque dicho iniciador radical es un peróxido orgánico.

25. Uso del poliéster biodegradable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-22 para la producción de:

- 45 - películas mono y bi-orientadas, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
- películas para uso en el sector agrícola, tales como películas para uso en acolchamiento;
- 50 - películas adhesivas y elásticas para su uso con productos alimenticios, para usos industriales, para fardos en agricultura y para envoltura de residuos;
- bolsas y revestimientos de recipientes para la recolección de desechos orgánicos, tales como la recolección de restos de comida y desechos de jardinería;
- 55 - envases de productos alimenticios termoformados, tanto monocapa como multicapa, como en recipientes para leche, yogurt, carnes, bebidas;
- recubrimientos obtenidos utilizando el método de recubrimiento por extrusión;
- 60 - laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio o películas metalizadas;
- perlas expandidas o expandibles para la producción de piezas obtenidas por sinterización;
- 65 - productos expandidos y semi-expandidos, incluidos bloques de espuma formados utilizando partículas preexpandidas;

- láminas de espuma, láminas de espuma termoformadas y recipientes obtenidos de ellas para su uso en el envasado de productos alimenticios;

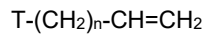
- contenedores de frutas y verduras en general;

5 - materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejo, almidón natural, harinas o rellenos vegetales o inorgánicos naturales;

10 - fibras, microfibras, microfibras de material compuesto en donde el núcleo está constituido por polímeros rígidos tales como PLA, PET, PTT y la cubierta está constituida por el poliéster biodegradable de acuerdo con la invención, fibras de material compuesto a partir de mezclas, fibras con diferentes secciones, desde circular hasta multilobulado, fibras cortadas, telas tejidas y no tejidas o hiladas o termounidas para su uso en productos sanitarios y de higiene, y en los sectores agrícola y de confección;

15 - Productos moldeados por inyección, moldeados por soplado o rotomoldeados.

26. Uso de terminadores de cadena que tienen la fórmula:



20 en donde "T" se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxílico, carboxílico, amina, amida o éster y "n" es un entero comprendido entre 3 y 13, para la extensión de la cadena de poliésteres.

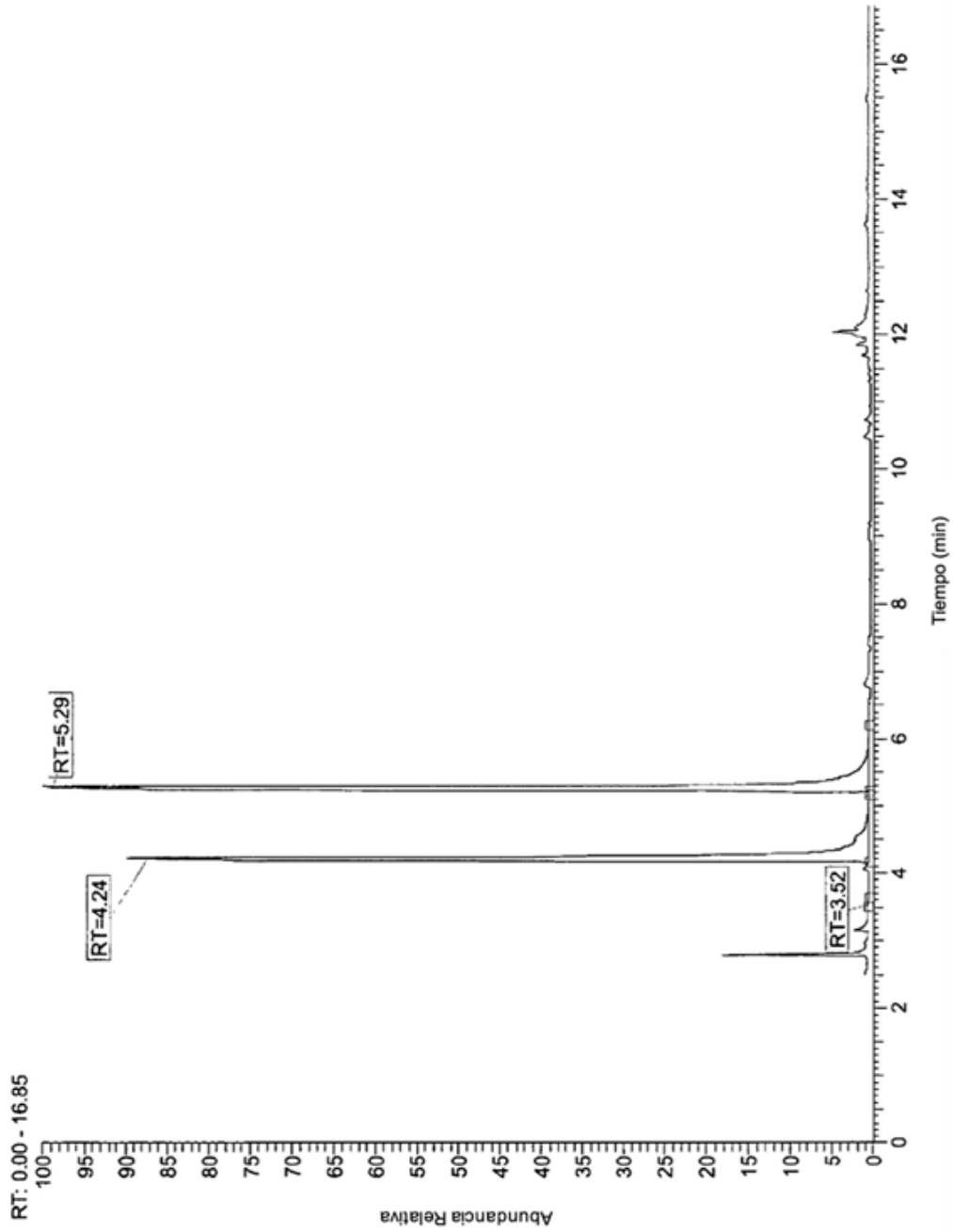


Fig. 1a

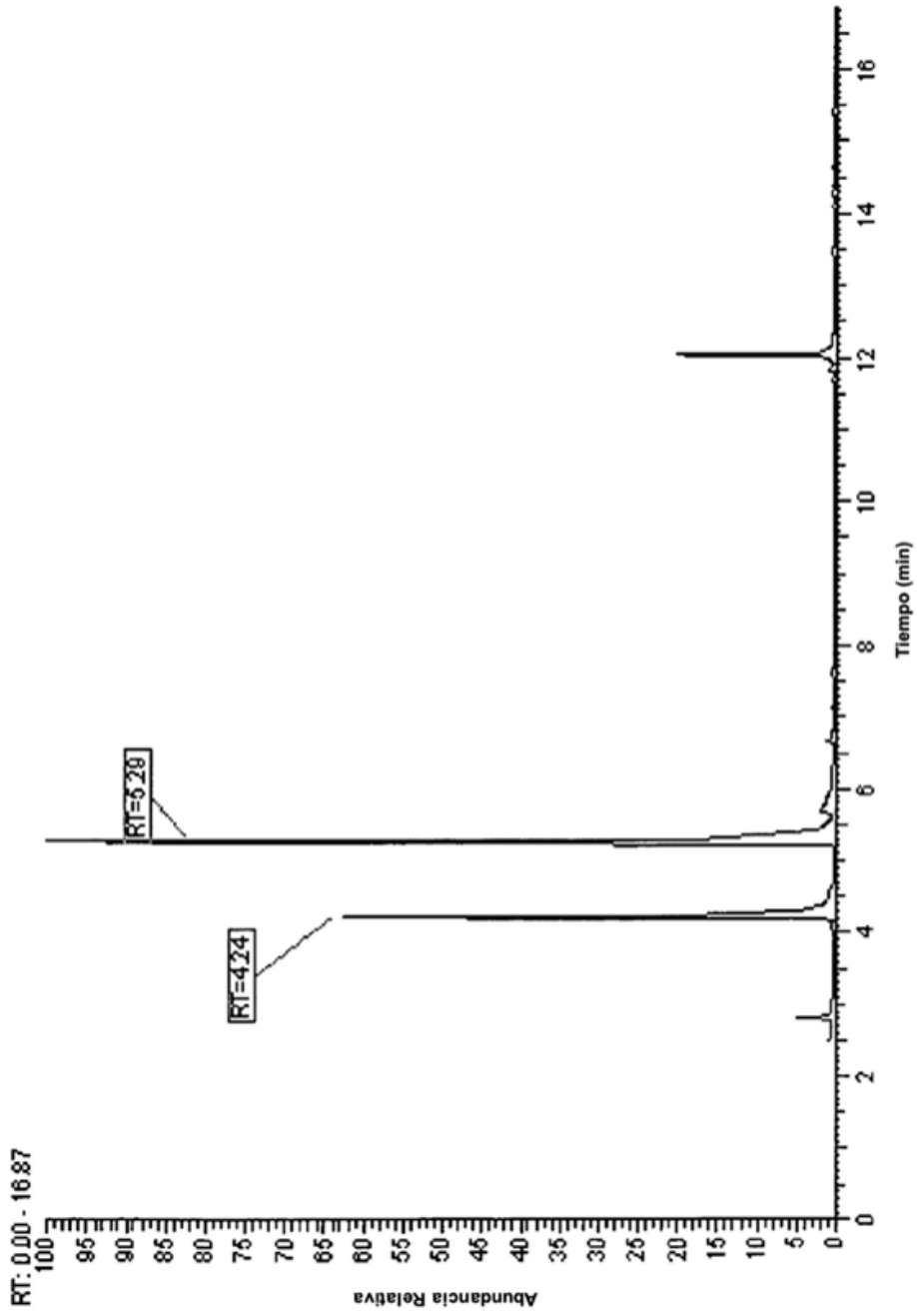


Fig. 1b

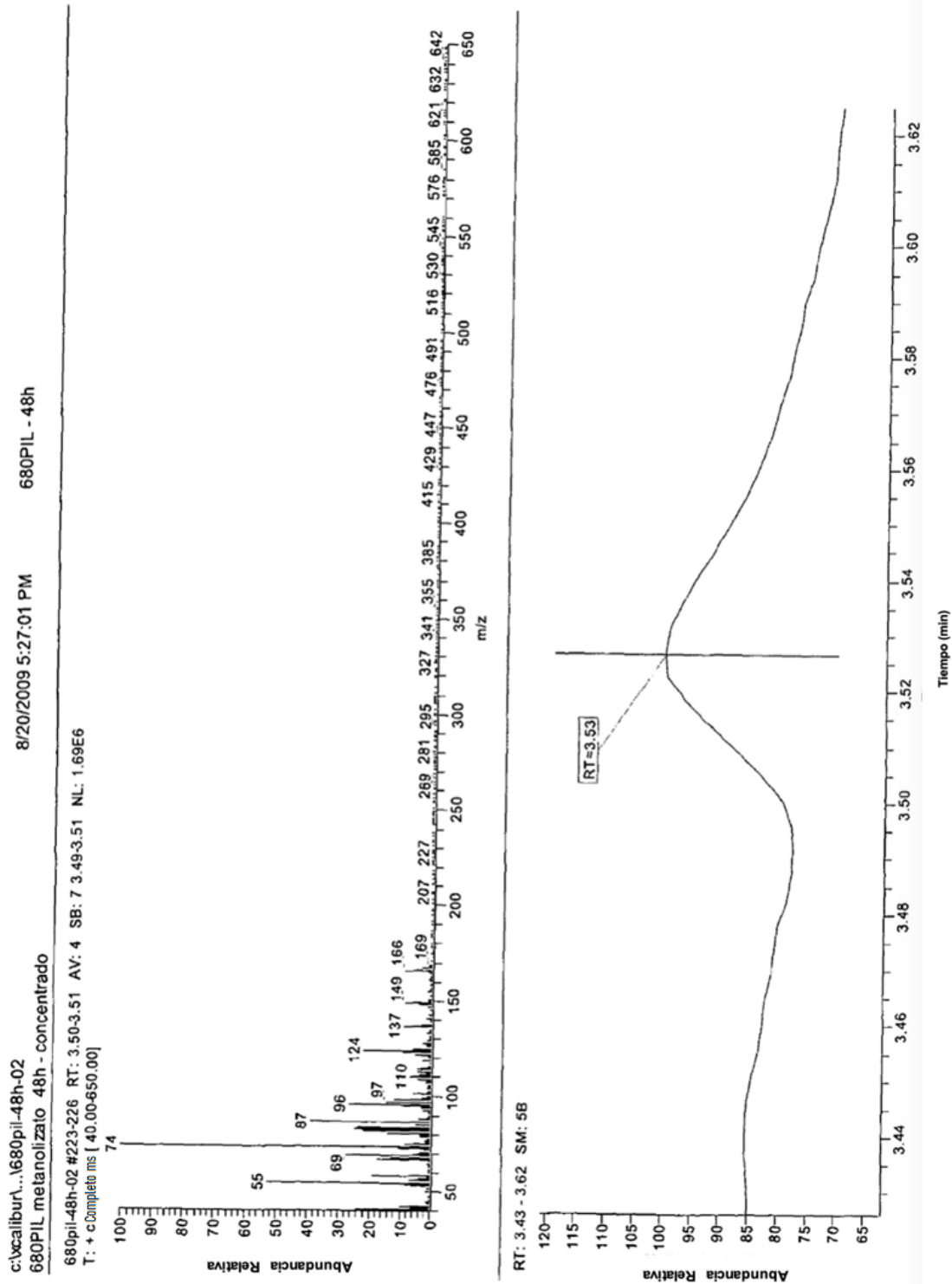


Fig. 2a

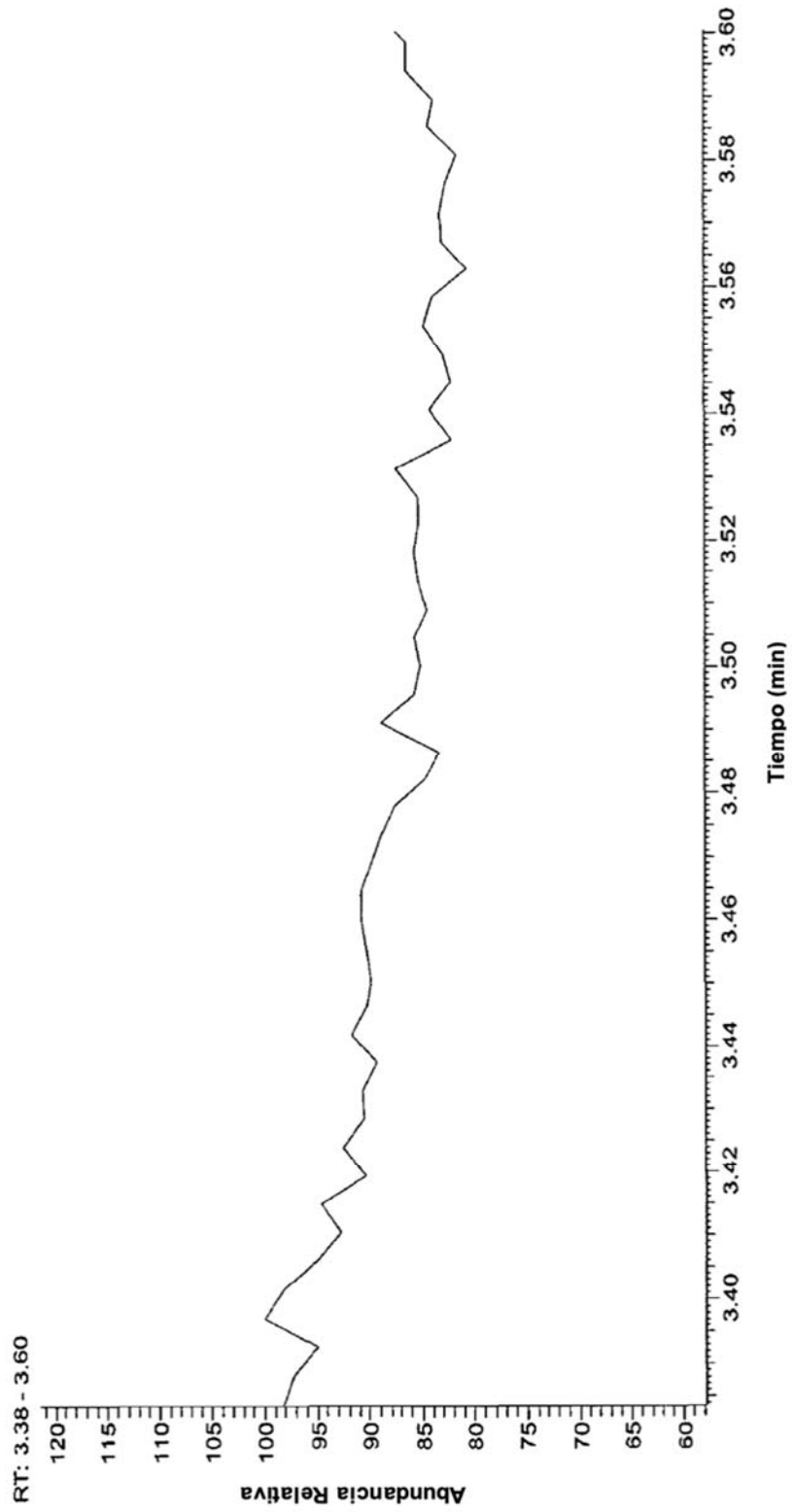


Fig. 2b