



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 913**

51 Int. Cl.:  
**C08L 67/02** (2006.01)  
**C08G 63/183** (2006.01)  
**C08G 63/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06742526 .4**  
96 Fecha de presentación : **17.03.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1858978**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2007**

54 Título: **Copoliéster alifático-aromático biodegradable.**

30 Prioridad: **18.03.2005 IT MI05A0452**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.01.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.01.2009**

73 Titular/es: **NOVAMONT S.p.A.**  
**Via G. Fauser, 8**  
**28100 Novara, IT**

72 Inventor/es: **Bastoli, Catia;**  
**Milizia, Tiziana;**  
**Floridi, Giovanni;**  
**Scaffidi Lallaro, Andrea;**  
**Cella, Gian Domenico y**  
**Tosin, Maurizio**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 310 913 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).

# ES 2 310 913 T3

## DESCRIPCIÓN

Copolíéster alifático-aromático biodegradable.

5 La presente invención se refiere a un poliéster alifático-aromático biodegradable (AAPE) obtenido a partir de un ácido alifático por lo menos 50% del cual es ácido azelaico, por lo menos un ácido aromático polifuncional y por lo menos un dialcohol, así como a mezclas de dichos poliésteres con otros polímeros biodegradables tanto de origen natural como de origen sintético.

10 Son conocidos en la bibliografía poliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes, y están comercializados. La presencia del componente aromático en la cadena de poliéster es importante para obtener polímeros con puntos de fusión suficientemente altos y con tasas de cristalización adecuadas.

15 Aunque los poliésteres de esta clase están actualmente comercializados, la cantidad de ácido aromático en la cadena es normalmente inferior al 49% desde dicho umbral anterior, el porcentaje de biodegradación de los poliésteres disminuye significativamente por encima de dicho umbral.

20 Se informa en la bibliografía (Muller *et al.*, *Angew. Chem., Int., Ed.* (1999), 38, págs. 1438-1441) de que los copolímeros del tipo de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) con una fracción molar de tereftalato del 42% en moles, se biodegradan completamente para formar compost en doce semanas, mientras que los productos con un 51% en moles de fracción molar de tereftalato muestran un porcentaje de biodegradación inferior al 40%. Este comportamiento diferente se atribuyó a la formación de un número superior de secuencias de tereftalato de butileno con una longitud superior o igual a 3, que son menos fácilmente biodegradables.

25 Si fuese posible mantener propiedades de biodegradación adecuadas, sería deseable, sin embargo, un aumento en el porcentaje de ácido aromático en la cadena en tanto que permitiría un aumento en el punto de fusión del poliéster, un aumento en, o por lo menos el mantenimiento de importantes propiedades mecánicas, tales como resistencia final y módulo de elasticidad, y permitiría además un aumento en la tasa de cristalización del poliéster, mejorando de ese modo su facilidad de empleo industrial.

30 Otra desventaja de los poliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables que están actualmente comercializados está representada por el hecho de que los monómeros de los cuales se constituyen provienen de fuentes no renovables, manteniendo de ese modo un impacto medioambiental significativo asociado a la producción de tales poliésteres a pesar de su biodegradabilidad. Presentan mucho más contenido en energía que LDPE y HDPE, particularmente en presencia de ácido adípico. Por otra parte, la utilización de monómeros de origen vegetal contribuiría a la reducción de la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y a la reducción de la utilización de monómeros derivados de fuentes no renovables.

35 La patente US n° 4.966.959 da a conocer ciertos copoliésteres que comprenden del 60 al 75% en moles de ácido tereftálico, del 25 al 40% en moles de un ácido alifático o cicloalifático carboxílico y un componente de glicol. La viscosidad inherente de tales poliésteres es de desde aproximadamente 0,4 hasta aproximadamente 0,6, haciendo a los poliésteres útiles como adhesivos pero inadecuados para muchas otras aplicaciones.

40 La patente US n° 4.398.022 da a conocer copoliésteres que comprenden ácido tereftálico y ácido 1,12-dodecanodioico y un componente de glicol que comprende 1,4-ciclohexanodimetanol. El componente de ácido puede incluir opcionalmente uno o más ácidos utilizados convencionalmente en la producción de poliésteres, pero los ejemplos muestran que debe estar presente ácido 1,12-dodecanodioico para que los poliésteres presenten la resistencia deseada a la fusión.

45 La patente US n° 5.559.171 da a conocer combinaciones binarias de ésteres de celulosa y copoliésteres alifáticos-aromáticos. El componente de AAPE de tales combinaciones comprende un resto derivado de un diácido alifático C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> que puede estar comprendido entre 30 y 95% en moles en el copolímero, un resto derivado de un ácido aromático que puede estar comprendido entre 70 y 5% en moles en el copolímero. Ciertos AAPE dados a conocer en este documento no requieren combinación y son útiles en la aplicación de película. Comprenden un resto derivado de un diácido alifático C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> que puede estar comprendido entre 95 y 35% en moles en el copolímero, y un resto derivado de un ácido aromático que puede estar comprendido entre 5 y 65% en moles en el copolímero.

50 El documento DE-A-195 08 737 da a conocer AAPE biodegradables que comprenden ácido tereftálico, un diácido alifático y un componente de diol. El peso molecular promedio en peso, M<sub>w</sub>, de tales AAPE es siempre muy bajo (máximo de 51.000 g/mol), de modo que su aplicabilidad industrial es limitada.

55 Por tanto, el objetivo global de la presente invención es dar a conocer un AAPE mejorado y combinaciones que contienen el mismo.

65

## ES 2 310 913 T3

De hecho, la presente invención se refiere a un copoliéster alifático/aromático biodegradable (AAPE) que comprende:

A) un componente de ácido que comprende unidades de repetición de:

- 1) del 53 al 64% en moles, preferentemente del 54 al 60% en moles, de un ácido carboxílico aromático;
- 2) del 47 al 36%, preferentemente del 46 al 40, de un ácido alifático por lo menos el 50% del cual es ácido azelaico;

B) un componente de diol seleccionado de entre el grupo constituido por diol C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>6</sub>;

desintegrándose dicho AAPE según la norma ISO 20200 en 90 días y presentando:

- una densidad inferior a 1,22 g/cc
- un peso molecular promedio en número, M<sub>n</sub>, de 40.000-140.000
- una viscosidad inherente de 0,8-1,5.
- un módulo de elasticidad superior a 100 MPa;

Por "ácidos aromáticos polifuncionales" en el contexto de la presente invención se hace referencia a compuestos dicarboxílicos aromáticos del tipo de ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente ácido tereftálico.

El contenido en ácido dicarboxílico aromático en los poliésteres biodegradables según las reivindicaciones de la presente invención es preferentemente de entre el 54% en moles y el 60% en moles con respecto al contenido molar total en los ácidos dicarboxílicos.

El peso molecular M<sub>n</sub> del poliéster según la presente invención es de entre 40.000 y 140.000. El índice de polidispersidad M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) es de entre 1,7 y 2,6, preferentemente de entre 1,8 y 2,5.

El poliéster según la invención puede cristalizar rápidamente y presenta una temperatura de cristalización T<sub>c</sub> superior a 40°C.

Los ejemplos de dioles según la presente invención son 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol. El butanodiol es el diol más preferido.

Los poliésteres según la invención presentan una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelohde para disoluciones en CHCl<sub>3</sub> de una concentración de 0,2 g/dl a 25°C) de entre 0,8 dl/g y 1,5 dl/g, preferentemente de entre 0,83 dl/g y 1,3 dl/g e incluso más preferentemente de entre 0,85 dl/g y 1,2 dl/g.

La velocidad de flujo del fundido (MFR) de los poliésteres según la invención, en el caso de su utilización para aplicaciones típicas de materiales de plástico (tales como, por ejemplo, formación de películas con acolchado de burbujas, moldeo por inyección, espumas, etc.), es de entre 0,5 y 100 g/10 min., preferentemente de entre 1,5-70 g/10 min., más preferentemente de entre 2,0 y 50 g/10 min. (medición realizada a 190°C/2,16 kg según la norma ASTM D1238).

Los poliésteres presentan una densidad medida con una máquina de pesado Mohr-Westphal inferior a 1,25 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente inferior a 1,22 g/cm<sup>3</sup> e incluso más preferentemente inferior a 1,20 g/cm<sup>3</sup>.

De manera sorprendente, los poliésteres según la presente invención muestran una resistencia al desgarro (determinada según la norma ASTM D1922-89 y medida sobre una película soplada fabricada con una razón de soplado de 2-3 y una razón de contracción por estirado de 7-14) superior a 70 N/mm, preferentemente superior a 80 N/mm, para la cantidad (dirección transversal + dirección longitudinal)/2. La razón entre los valores de dirección longitudinal/dirección transversal (índice anisotrópico) es también sorprendentemente bueno, estando comprendido en el intervalo de 0,5-2,0.

El ácido alifático A2 que puede ser diferente del ácido azelaico puede comprender o consistir en por lo menos un hidroxiaácido o un ácido dicarboxílico diferente del ácido azelaico, en una cantidad de hasta el 50% en moles, preferentemente del 30% en moles, con respecto al contenido molar total en ácido azelaico. Ejemplos de hidroxiaácidos convenientes son ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxiheptanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o lactida. Los hidroxiaácidos pueden insertarse en la cadena como tales, o si no también pueden hacerse reaccionar previamente con diácidos o dialcoholes.

En el procedimiento de preparación del copoliéster según la invención, pueden añadirse de manera ventajosa una o más moléculas polifuncionales, en cantidades de entre el 0,02-3,0% en moles, preferentemente de entre el 0,1%

## ES 2 310 913 T3

5 en moles y el 2,5 con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (así como a los posibles hidroxiaácidos), con el fin de obtener productos ramificados. Los ejemplos de estas moléculas son glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, monoanhidrosorbitol, monohidromanitol, aceites epoxidizados tales como aceite de soja epoxidizado, aceite de linaza epoxidizado y así sucesivamente, ácido dihidroxiesteárico, ácido itacónico y así

10 Aunque los polímeros según la presente invención alcanzan altos niveles de rendimiento sin ninguna necesidad de añadir extensores de la cadena tales como di y/o poliisocianatos e isocianuratos, di y/o poliepóxidos, bis-oxazolidinas o policarbodiimidas o diviniléteres, en cualquier caso es posible modificar las propiedades de los mismos según pueda requerir el caso.

15 Generalmente, tales aditivos se utilizan en porcentajes comprendidos entre el 0,05-2,5%, preferentemente el 0,1-2,0%. Con el fin de mejorar la reactividad de tales aditivos, pueden utilizarse catalizadores específicos tales como por ejemplo estearatos de zinc (sales metálicas de ácidos grasos) para poliepóxidos.

20 El aumento en el peso molecular de los poliésteres puede obtenerse de manera ventajosa, por ejemplo, mediante la adición de diversos peróxidos orgánicos durante el procedimiento de extrusión. El aumento en el peso molecular de los poliésteres biodegradables puede detectarse fácilmente observando el aumento en los valores de viscosidad tras el tratamiento de los poliésteres con peróxidos.

25 En el caso de la utilización del poliéster según la presente invención para la producción de películas, la adición de los extensores de la cadena mencionados anteriormente según las enseñanzas del documento EP 1 497 370 da como resultado una producción de una fracción de gel inferior al 4,5% p/p con respecto al poliéster. En este sentido, el contenido del documento EP 1 497 370 debe interpretarse como incorporado como referencia en la presente descripción.

30 Los poliésteres según la invención presentan propiedades y valores de viscosidad que los hacen adecuados para su utilización, modulando apropiadamente el peso molecular relativo, en numerosas aplicaciones prácticas, tales como películas, productos moldeados por inyección, productos de extrusión-revestimiento, fibras, espumas, productos termoconformados, hojas y perfiles extruidos, moldeo por extrusión-soplado, moldeo por inyección-soplado, rotomoldeo, moldeo por estirado-soplado, etc.

35 En el caso de películas, pueden utilizarse tecnologías de producción como soplado, colada, coextrusión de películas. Además, tales películas pueden someterse a biorientación en línea o tras la producción de la película. Las películas también pueden orientarse a través de estirado en una dirección con una razón de estirado de desde 1:2 hasta 1:15, más preferentemente desde 1:2,2 hasta 1:8. También es posible que el estirado se obtenga en presencia de un material sumamente cargado con cargas inorgánicas. En tal caso, el estiramiento puede generar microorificios y la película así obtenida puede ser particularmente adecuada para aplicaciones de higiene.

40 En particular, los poliésteres según la invención son adecuados para la producción de:

- 45 - películas, ya sean unidireccionales o bidireccionales, y películas de múltiples capas con otros materiales poliméricos;
- películas para su utilización en el sector agrícola tales como películas de cubierta;
- películas para envolver (películas extensibles) para productos alimenticios, para fardos en el sector agrícola y para envolver desperdicios;
- 50 - película retráctil tal como por ejemplo para palets, agua mineral, anillas para paquetes de seis y así sucesivamente,
- bolsas y envueltas para la recogida de material orgánico, tal como la recogida de desperdicios de productos alimenticios y para recoger hierba segada y desechos de jardín;
- 55 - envases de una única capa y de múltiples capas termoconformados para productos alimenticios, tales como por ejemplo recipientes para leche, yogur, carne, bebidas, etc.;
- revestimientos obtenidos con la técnica de extrusión-revestimiento;
- 60 - materiales laminados de múltiples capas con capas de papel, materiales de plástico, aluminio, películas metalizadas;
- perlas espumadas o espumables para la producción de piezas formadas por sinterización;
- 65 - productos espumados y semiespumados incluyendo bloques espumados compuestos por partículas preespumadas;

## ES 2 310 913 T3

- hojas espumadas, hojas espumadas termoconformadas, recipientes obtenidos a partir de las mismas para el envasado de productos alimenticios;
- recipientes en general para fruta y vegetales;
- materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas, otras cargas de origen natural, vegetal o inorgánico;
- fibras, microfibras, fibras de material compuesto con un núcleo constituido por polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, etc. y una vaina externa realizada en el material según la invención, fibras de material compuesto dablens, fibras con diversas secciones (de redonda a multilobulada), fibras con escamas, tejidos y tejidos no tejidos o tejidos no tejidos hilados o termoadheridos para el sector sanitario, el sector de la higiene, el sector agrícola, georremediación, paisajismo y el sector de la confección.

Los poliésteres según la invención pueden utilizarse además en combinaciones, obtenidas también mediante extrusión reactiva, ya sea con poliésteres del mismo tipo (tales como copoliéster alifático/aromático como por ejemplo poli(tereftalato-adipato de butileno), PBTA, poli(tereftalato-succinato de butileno), PBTS y poli(tereftalato-glutarato de butileno), PBTG) o con otros poliésteres biodegradables (por ejemplo, poli(ácido láctico), poli- $\epsilon$ -caprolactona, polihidroxitiratos, tales poli-3-hidroxitiratos, poli-4-hidroxitiratos y polihidroxitirato-valerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitirato-hexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato y succinatos de polialquileno y sus copolímeros con ácido adípico, ácido láctico o lactida y caprolactona y sus combinaciones), u otros polímeros diferentes de poliésteres.

Resultan particularmente preferidas las mezclas de poliésteres con poli(ácido láctico).

Los poliésteres según la invención también pueden utilizarse en combinaciones con polímeros de origen natural, tales como por ejemplo almidón, celulosa, quitosano, alginatos, cauchos naturales o fibras naturales (tales como por ejemplo, yute, kenaf, cáñamo). Los almidones y las celulosas pueden modificarse, y entre estos ésteres de celulosa o almidón con un grado de sustitución de entre 0,2 y 2,5, pueden mencionarse, por ejemplo, almidones hidroxipropilados y almidones modificados con cadenas grasas. Ésteres preferidos son acetatos, propionatos, butiratos y sus combinaciones. El almidón puede utilizarse además tanto en su forma desestructurada como en su forma gelatinizada o como una carga.

Resultan particularmente preferidas las mezclas del AAPE según la invención con almidón.

Las mezclas del AAPE según la presente invención con almidón pueden formar composiciones poliméricas biodegradables con buena resistencia al envejecimiento y a la humedad. En estas composiciones, que comprenden almidón termoplástico y un polímero termoplástico incompatible con el almidón, el almidón constituye la fase dispersada y el polímero termoplástico de AAPE constituye la fase continua.

Las composiciones poliméricas pueden mantener una alta resistencia al desgarro incluso en condiciones de baja humedad. Tal característica se obtiene cuando el almidón está en forma de una fase dispersada con una dimensión promedio inferior a 1  $\mu\text{m}$ . El tamaño numérico promedio preferido de las partículas de almidón es de entre 0,1 y 0,5 micrómetros y más del 80% de las partículas presentan un tamaño inferior a 1 micrómetro.

Tales características pueden lograrse cuando el contenido en agua de la composición durante el mezclado de los componentes se mantiene preferentemente entre el 1 y el 15%. Sin embargo, también es posible su funcionamiento con un contenido inferior al 1% en peso, en este caso partiendo de almidón presecado y preplastificado.

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

Puede obtenerse almidón desestructurado antes o durante el mezclado con el AAPE de la presente invención en presencia de plastificantes tales como agua, glicerol, di y poligliceroles, etilen o propilenglicol, etilen y propilendiglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 1,2-propanodiol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, di-pentaeritritol, sorbitol, eritritol, xilitol, manitol, sacarosa, 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-, 1,5-hexanodiol, 1,2,6-, 1,3,5-hexanotriol, neopentilglicol y prepolímeros y polímeros de poli(alcohol vinílico), acetatos, etoxilatos y propoxilatos de polioles, particularmente etoxilato de sorbitol, acetato de sorbitol y acetato de pentaeritritol. La cantidad de plastificantes de alto punto de ebullición (plastificantes diferentes de agua) utilizada es generalmente del 0 al 50%, preferentemente del 10 al 30% en peso, con respecto al almidón.

Puede utilizarse agua como plastificante en combinación con plastificantes de alto punto de ebullición o sola durante la fase de plastificación o almidón antes o durante el mezclado de la composición y puede eliminarse al nivel necesitado mediante desgasificación en una o más etapas durante la extrusión. Tras la finalización de la plastificación y el mezclado de los componentes, se elimina el agua mediante desgasificación dando un contenido final de aproximadamente el 0,2-3% en peso.

## ES 2 310 913 T3

El agua así como los plastificantes de alto punto de ebullición modifican la viscosidad de la fase de almidón y afectan a las propiedades reológicas del sistema de almidón/polímero, ayudando a determinar las dimensiones de las partículas dispersadas. También pueden añadirse compatibilizadores a la mezcla. Pertenecen a las siguientes clases:

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

Pueden utilizarse en cantidades de desde el 0,2 hasta el 40% en peso y preferentemente de desde el 1 hasta el 20% en peso con respecto al almidón.

- 20 Las combinaciones de almidón también pueden contener agentes poliméricos de compatibilización que presentan dos componentes: uno compatible o soluble con almidón y un segundo soluble o compatible con el poliéster.

Ejemplos son copolímeros de almidón/poliéster a través de catalizadores de transesterificación. Tales polímeros pueden generarse a través de combinación reactiva durante la composición o pueden producirse en un procedimiento separado y luego añadirse durante la extrusión. En general, son particularmente adecuados copolímeros de bloque de unidades hidrófilas e hidrófobas.

También pueden añadirse aditivos tales como di y poliepóxidos, di y poliisocianatos, isocianuratos, policarbodiimidias y peróxidos. Pueden funcionar como estabilizadores así como extensores de la cadena.

30 Todos los productos anteriores pueden ayudar a crear la microestructura necesitada. También es posible promover reacciones *in situ* para crear enlaces entre el almidón y la matriz polimérica. También pueden utilizarse polímeros alifáticos-aromáticos de cadena extendida con diisocianatos alifáticos o aromáticos o di y poliepóxidos o isocianuratos o con oxazolininas con viscosidades intrínsecas superiores a 1 dl/g o en cualquier caso poliésteres alifáticos-aromáticos con una razón entre Mn y MFI a 190°C, 2,16 kg superior a 10000, preferentemente superior a 12500 y más preferentemente superior a 15 000 para lograr la microestructura necesitada.

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

40 En tal caso, en los espectros de rayos X de las composiciones con el poliéster según la presente invención, la razón de Hc/Ha entre la altura del pico (Hc) en el intervalo de 13-14° del complejo y la altura del pico (Ha) del almidón amorfo que aparece aproximadamente a 20,5° (habiéndose reconstruido el perfil del pico en la fase amorfa) es inferior a 2 y superior a 0,02.

45 La razón de almidón/poliéster está comprendida en el intervalo del 5/95% en peso hasta el 60/40% en peso, más preferentemente del 10/90-45/55% en peso.

50 En tales combinaciones a base de almidón en combinación con los poliésteres de la presente invención, es posible añadir poliolefinas, poli(alcohol vinílico) a alto y bajo grado de hidrólisis, copolímeros de etileno-alcohol vinílico y etileno-acetato de vinilo y sus combinaciones así como poliésteres alifáticos tales como poli(succinato de butileno), poli(succinato-adipato de butileno), poli(succinato-adipato-caprolactato de butileno), poli(succinato-lactato de butileno), polímeros y copolímeros de policaprolactona, PBT, PET, PTT, poliamidas, poli(tereftalato-adipatos de butileno) con un contenido en ácido tereftálico de entre el 40 y el 70% con y sin grupos sulfonados con o sin ramificaciones y cadena posiblemente extendida con diisocianatos o isocianuratos, poliuretanos, poliamida-uretanos, ésteres de almidón y celulosa tales como acetato, propionato y butirato con grados de sustitución de entre 1 y 3 y preferentemente de entre 1,5 y 2,5, polihidroxialcanoatos, poli(ácido L-láctico), poli(ácido D-láctico) y lactidas, sus mezclas y copolímeros.

60 Las combinaciones con almidón de los poliésteres de la presente invención mantienen una mejor capacidad de cristalizar en comparación con combinaciones con almidón compostables en las que el copoliéster es poli(adipato-tereftalatos de butileno) a un contenido en ácido tereftálico de entre el 45 y el 49% (intervalo del producto con rendimientos industriales) y puede procesarse fácilmente en el soplado de película incluso a MFI (170°C, 5 kg) de 7 g/10 min. debido a la alta tasa de cristalización de la matriz. Además, presentan una resistencia a impactos superior a 20 kJ/m<sup>2</sup>, preferentemente superior a 30 kJ/m<sup>2</sup> y lo más preferentemente superior a 45 kJ/m<sup>2</sup> (medida sobre una película soplada de 30 μm de espesor a 10°C y menos del 5% de humedad relativa).

## ES 2 310 913 T3

Los compuestos particularmente resistentes y fácilmente procesables contienen almidón desestructurado en combinación con los poliésteres de la invención y polímeros y copolímeros de poli(ácido láctico) con y sin aditivos tales como poliepóxidos, carbodiimidas y/o peróxidos.

- 5 Las películas a base de almidón pueden ser incluso transparentes en el caso de nanopartículas de almidón con dimensiones inferiores a  $500\mu\text{m}$  y preferentemente inferiores a  $300\mu\text{m}$ .

También es posible pasar desde una dispersión de almidón en forma de gotitas hasta una dispersión en la que coexisten dos fases cocontinuas y la combinación se caracteriza por permitir un contenido en agua superior durante el  
10 procesamiento.

En general, para obtener estructuras cocontinuas, es posible trabajar o bien sobre la selección del almidón con alto contenido en amilopectina y/o bien añadir a las composiciones de almidón-poliéster copolímeros de bloque con unidades hidrófobas e hidrófilas. Ejemplos posibles son copolímeros de poli(acetato de vinilo)/poli(alcohol vinílico)  
15 y de poliéster/poliéter en los que la longitud de bloque, el equilibrio entre la hidrofiliidad e hidrofobicidad de los bloques y la calidad del compatibilizador utilizado pueden cambiarse con el fin de ajustar finamente la microestructura de las composiciones de almidón-poliéster.

Los poliésteres según la invención también pueden utilizarse en combinaciones con los polímeros de origen sintético y polímeros de origen natural mencionados anteriormente. Resultan particularmente preferidas las mezclas de  
20 poliésteres con almidón y poli(ácido láctico).

Son de particular interés combinaciones del AAPE según la presente invención con PLA debido a la alta tasa de cristalización del poliéster alifático-aromático de la invención y su alta compatibilidad con polímeros y copolímeros de PLA permite cubrir materiales con un amplio intervalo de rigideces y una alta velocidad de cristalización que hace  
25 a estas combinaciones particularmente adecuadas para el moldeo por inyección y la extrusión.

Además, las combinaciones de tal poliéster con poli(ácido L-láctico) y poli(ácido D-láctico) o poli(L-lactida) y poli(D-lactida) en las que la razón entre poli(ácido L y D-láctico) o lactida está en el intervalo de 10/90-90/10 y preferentemente 20/80-80/20 y la razón entre poliéster alifático-aromático y la combinación de poli(ácido láctico) o PLA está en el intervalo de 5-95- 95/5 y preferentemente 10/90-90/10 son de particular interés para la alta velocidad de cristalización y la alta resistencia térmica. Los polímeros o copolímeros de poli(ácido láctico) o lactida son generalmente de un peso molecular,  $M_n$ , en el intervalo de entre 30.000 y 300.000, y más preferentemente entre 50.000 y 250.000.  
30

Para mejorar la transparencia y dureza de tales combinaciones y disminuir o evitar una estructura lamelar de polímeros de polilactida, podría ser posible introducir otros polímeros como agentes de endurecimiento o compatibilizadores tales como poli(succinato de butileno) y copolímeros con ácido adípico y/o ácido láctico o ácido hidroxilcaproico, o polímeros de policaprolactona o alifáticos de dioles desde C2 hasta C13 y diácidos desde C4 hasta C13 o polihidroxicanoatos o poli(alcohol vinílico) en el intervalo de grado de hidrólisis de entre el 75 y el 99% de sus copolímeros o poli(acetato de vinilo) en un intervalo de grado de hidrólisis de entre el 0 y el 70%, preferentemente de entre el 0 y el 60%. Resultan particularmente preferidos como dioles etilenglicol, propanodiol, butanodiol y como ácidos: ácido azelaico, sebácico, undecanodioico, ácido dodecanodioico y ácido brásilico y sus combinaciones.  
35 40

Para maximizar la compatibilidad entre el AAPE de la invención y poli(ácido láctico), es muy útil la introducción de copolímeros con bloques que presentan alta afinidad por el copoliéster alifático-aromático de la invención y bloques con afinidad por los polímeros o copolímeros de poli(ácido láctico). Los ejemplos particularmente preferidos son copolímeros de bloque del copolímero alifático-aromático de la invención con poli(ácido láctico). Tales copolímeros de bloque pueden obtenerse tomando los dos polímeros originales terminados con grupos hidroxilo y luego haciendo reaccionar tales polímeros con extensores de la cadena que pueden reaccionar con grupos hidroxilo tales como diisocianatos. Los ejemplos son 1,6-diisocianato de esametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de metilendifenilo, diisocianato de tolueno o similares. También es posible utilizar extensores de la cadena que pueden reaccionar con grupos de ácido como di y poliepóxidos (por ejemplo diglicidiléteres de bisfenoles, diglicidiléteres de glicerol), derivados de divinilo si los polímeros de la combinación están terminados con grupos ácidos.  
45 50

55 También es posible utilizar como extensores de la cadena carbodiimidas, bis-oxazolinas, isocianuratos, etc.

La viscosidad intrínseca de tales copolímeros de bloque puede ser de entre 0,3 y 1,5 dl/g, se prefiere más de entre 0,45 y 1,2 dl/g. La cantidad de compatibilizador en la combinación de copoliésteres alifáticos-aromáticos y poli(ácido láctico) puede estar en el intervalo de entre el 0,5 y el 50%, más preferentemente de entre el 1 y el 30%, más preferentemente de entre el 2 y el 20% en peso.  
60

El AAPE según la presente invención puede combinarse de manera ventajosa también con carga tanto de naturaleza orgánica como inorgánica preferentemente. La cantidad preferida de cargas está en el intervalo del 0,5-70% en peso, preferentemente del 5-50% en peso.  
65

Con respecto a las cargas orgánicas, pueden mencionarse polvo de madera, proteínas, polvo de celulosa, residuos de uvas, salvado, cáscaras de maíz, compost, otras fibras naturales, granos de cereal con y sin plastificantes tales como polioles.

## ES 2 310 913 T3

5 Con respecto a las cargas inorgánicas, pueden mencionarse sustancias que pueden dispersarse y/o reducirse en lamenelas con dimensiones submicrométricas, preferentemente inferiores a 500 nm, más preferentemente inferiores a 300 nm e incluso más preferentemente inferiores a 50 nm. Se prefieren particularmente zeolitas y silicatos de diversos tipos tales como wollastonitas, montmorillonitas, hidrotalcitas también funcionalizadas con moléculas que pueden interaccionar con el almidón y/o el poliéster específico. La utilización de tales cargas puede mejorar la rigidez, permeabilidad de agua y gas, estabilidad dimensional y mantener la transparencia.

10 El procedimiento de producción de los poliésteres según la presente invención puede llevarse a cabo según cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, los poliésteres pueden obtenerse ventajosamente con una reacción de policondensación.

15 De manera ventajosa, el procedimiento de polimerización del copoliéster puede realizarse en presencia de un catalizador adecuado. Como catalizadores adecuados, pueden mencionarse, a título de ejemplo, compuestos metaloorgánicos de estaño, por ejemplo derivados de ácido estannico, compuestos de titanio, por ejemplo titanato de ortobutilo, y compuestos de aluminio, por ejemplo triisopropilaluminio, compuestos de antimonio y compuestos de zinc.

### Ejemplos

20 En los ejemplos proporcionados a continuación en la presente memoria,

- se midió la MFR en las condiciones previstas por la norma ASTM D1238-89 a 150°C y 5 kg o a 190°C y 2,16 kg;

25 - se midieron las temperaturas y entalpías de fusión y cristalización con un calorímetro de barrido diferencial Perkin Elmer DSC7, que operaba con el siguiente perfil térmico:

1<sup>er</sup> barrido desde -30°C hasta 200°C a 20°C/min.

30 2<sup>o</sup> barrido desde 200°C hasta -30°C a 10°C/min.

3<sup>er</sup> barrido desde -30°C hasta 200°C a 20°C/min.

35 - se midió  $T_{m1}$  como el valor del pico endotérmico del 1<sup>er</sup> barrido, y  $T_{m2}$  como el del 3<sup>er</sup> barrido; se midió  $T_c$  como el valor del pico exotérmico del 2<sup>o</sup> barrido.

- Densidad.

40 Se ha realizado la determinación de la densidad según el método de Mohr Westphal con una balanza analítica Sartorius AC 120S equipada con un kit Sartorius YDK 01. El kit está provisto de dos cestas pequeñas. Una vez que se ha montado el kit, se ha introducido etanol en el cristizador. Se ha mantenido la balanza a temperatura ambiente.

45 Se ha realizado cada prueba con aproximadamente 2 g de polímero (uno o más aglomerados).

Se ha determinado la densidad  $d$  según la fórmula anterior:

$$D = (W_a/G) d_{\text{fl}}$$

50  $W_a$ : peso de la muestra en aire

$W_{\text{fl}}$ : peso de la muestra en alcohol

$$G = W_a - W_{\text{fl}}$$

55  $d_{\text{fl}}$  = densidad del etanol a temperatura ambiente (valores leídos en tablas proporcionadas por la compañía Sartorius con el kit).

60 El error experimental de los valores de densidad está en el intervalo de  $\pm 2,5 \times 10^{-3}$ .

- Se ha determinado  $\eta_{\text{in}}$  según la norma ASTM 2857-87.

- Se ha determinado  $M_n$  en un sistema Agilent 1100 serie CPG con cloroformo como eluyente y patrones de poliestireno para la curva de calibración.

65

## ES 2 310 913 T3

### Ejemplo 1

Se cargó un reactor de acero de 25l, dotado de un agitador mecánico, una entrada para el flujo de nitrógeno, un condensador y una conexión a una bomba de vacío con:

3187,4 g de tereftalato de dimetilo (16,43 moles),

3559,1 g de butanodiol (39,55 moles),

2630,1 g de ácido azelaico (14,00 moles),

7,0 g de ácido monobutilestanoico

El porcentaje molar de contenido aromático con respecto a la suma de los ácidos fue del 54% en moles.

Se aumentó entonces la temperatura del reactor hasta 200°C. Tras haberse destilado aproximadamente el 90% de la cantidad teórica de agua y metanol, se redujo gradualmente la presión hasta un valor inferior a 3 mmHg y se elevó la temperatura hasta 240°C.

Tras aproximadamente 4 horas, se obtuvo un producto con viscosidad inherente (medida en cloroformo a 25°C,  $c = 0,2$  g/dl)  $\eta_{in} = 1,04$  (dl/g), densidad 1,20 g/cc,  $M_n = 52890$  y MFR (190°C; 2,16 kg) = 7,1 g/10 min.

### Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 con:

3561,8 g de tereftalato de dimetilo (18,36 moles),

3580,2 g de butanodiol (39,78 moles),

2301,1 g de ácido azelaico (12,24 moles)

7,0 g de ácido monobutilestanoico

El porcentaje molar de contenido aromático con respecto a la suma de los ácidos fue de 60% en moles.

Tras aproximadamente 4 horas, se obtuvo un producto con viscosidad inherente (medida en cloroformo a 25°C,  $c = 0,2$  g/dl)  $\eta_{in} = 0,95$  (dl/g), densidad 1,21 g/cc,  $M_n = 50300$  y MFR (190°C; 2,16 kg) = 8,0 g/10 min.

### Ejemplo 3

(Comparación)

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 con:

2939 g de tereftalato de dimetilo (15,15 moles),

3545,1 g de butanodiol (39,39 moles),

2848,2 g de ácido azelaico (15,15 moles)

7,0 g de ácido monobutilestanoico

El porcentaje molar de contenido aromático con respecto a la suma de los ácidos fue del 50% en moles.

Tras aproximadamente 4 horas, se obtuvo un producto con viscosidad inherente (medida en cloroformo a 25°C,  $c = 0,2$  g/dl)  $\eta_{in} = 1,0$  (dl/g), densidad 1,18 g/cc y MFR (190°C; 2,16 kg) = 7,9 g/10 min.

## ES 2 310 913 T3

### Ejemplo 4

3177,3 g de tereftalato de dimetilo (16,38 moles),

3547,4 g de butanodiol (39,41 moles),

2359,9 g de ácido azelaico (12,55 moles)

281,6 g de ácido sebácico (1,39 moles)

7,0 g de ácido monobutilestanoico

El porcentaje molar de contenido aromático con respecto a la suma de los ácidos fue del 54% en moles.

Tras aproximadamente 4 horas, se obtuvo un producto con viscosidad inherente (medida en cloroformo a 25°C,  $c = 0,2 \text{ g/dl}$ )  $\eta_{in} = 1,0 \text{ (dl/g)}$ , densidad 1,19 g/cc y MFR (190°C; 2,16 kg) = 5,5 g/10 min.

Entonces se formaron películas con las muestras de los ejemplos con la técnica de soplado de película, en un aparato Formac Polifilm 20, equipado con un tornillo dosificador 20C13, L/D = 25, RC = 1,3; un hueco de aire de 1 mm; 30-50 RPM; T = 140-180°C.

La razón de soplado fue de 2,5 mientras que la razón de contracción por estirado fue de 10. Las películas así obtenidas presentaban un espesor de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ . Una semana tras la formación de las películas, y tras condicionamiento a 25°C, con un 55% de humedad relativa, se midieron las propiedades extensibles según la norma ASTM D882-88.

La tabla 1 enumera las propiedades térmicas de los materiales de los ejemplos, mientras que la tabla 2 facilita las propiedades mecánicas de las películas.

TABLA 1

*Propiedades térmicas*

Ejemplo	Contenido aromático	T <sub>m1</sub> (°C)	$\Delta H_{m1}$ (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	T <sub>m2</sub> (°C)
1	54%	-	-	42	24	130
2	60%	-	-	101	21	149
3 (comp.)	50%	-	-	38	20	121
4	54%	-	-	53	25	132

## ES 2 310 913 T3

TABLA 2  
*Propiedades mecánicas*

EJEMPLO	1	2	3 (comp)	4
<i>Propiedades extensibles - longitudinal</i>				
Punto de fluencia (MPa)	9	11,5	8	11,5
Resistencia final (MPa)	33,5	39,5	26	47
Módulo de elasticidad (MPa)	120	170	90	170
Energía en rotura (MJ/m <sup>3</sup> )	169	144	143	158
Resistencia al desgarro Elmendorf (N/mm)				
<i>(A) Dirección longitudinal</i>	78	114	42	78
<i>(B) Dirección transversal</i>	100	109	110	146
(A+ B)/2	89	111,5	76	114
Índice anisotrópico A/B	0,78	1,05	0,38	0,53

### *Prueba de desintegración*

Para los materiales del ejemplo 1-4, se realizó la prueba de desintegración en condiciones de composición simuladas en una prueba a escala de laboratorio según la norma ISO 20200.

Las pruebas se realizaron sobre películas moldeadas por compresión de < 150-200 micrómetros molidas en nitrógeno líquido hasta que se fragmentaron en tamaños inferiores a 2 mm. Tras 90 días, las muestras de material se desintegraron completamente según la norma.

TABLA 3  
*Desintegración*

Ejemplo	Contenido aromático	Diácido/Diol	Desintegración tras 90 días
1	54%	Azelaico/Butanodiol	completa
2	60%	Azelaico/Butanodiol	completa
3	50%	Azelaico/Butanodiol	completa
4	54%	Azelaico/sebácico/Butanodiol	completa

# ES 2 310 913 T3

TABLA 4

*Densidad*

Ejemplo	Contenido aromático	Diácido/Diol	Densidad
1	54%	Azelaico/Butanodiol	1,20
2	60%	Azelaico/Butanodiol	1,21
3	50%	Azelaico/Butanodiol	1,18
5	54%	Azelaico/sebácico/Butanodiol	1,19

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 310 913 T3

## REIVINDICACIONES

1. Copoliéster alifático/aromático biodegradable (AAPE) que comprende:

A) un componente ácido que comprende unidades de repetición de:

1) 53 a 64% en moles de un ácido carboxílico aromático;

2) 47 a 36% de un ácido alifático por lo menos 50% del cual es el ácido azelaico;

B) un componente de diol seleccionado de entre el grupo constituido por dioles C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>6</sub>;

desintegrándose dicho AAPE según la norma ISO 20200 en 90 días y presentando:

- una densidad inferior a 1,22 g/cc

- un peso molecular promedio en número M<sub>n</sub> de 40.000-140.000

- una viscosidad inherente de 0,8-1,5.

- un módulo de elasticidad superior a 100 MPa;

- un índice de polidispersidad determinado por medio de CPG de entre 1,8 y 2,5.

2. Poliésteres biodegradables según la reivindicación 1, **caracterizados** porque dicho componente ácido A) comprende unidades de repetición de:

1) 54 a 60% en moles de un ácido carboxílico aromático;

2) 46 a 40% de un ácido alifático por lo menos 50% del cual es el ácido azelaico.

3. Poliésteres biodegradables según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque el ácido dicarboxílico aromático es un compuesto del tipo de ácido ftálico.

4. Poliésteres biodegradables según la reivindicación 3, **caracterizados** porque el ácido dicarboxílico aromático es el ácido tereftálico.

5. Poliésteres biodegradables según la reivindicación 1, **caracterizados** porque presentan una temperatura de cristalización T<sub>c</sub> superior a 40°C.

6. Poliésteres biodegradables según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados** porque el diálcohol es el 1,4-butanodiol.

7. Combinación que comprende un poliéster según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, obtenida opcionalmente por medio de extrusión reactiva, tanto con poliésteres del mismo tipo como con otros polímeros biodegradables ya sean de origen natural o de origen sintético.

8. Combinación según la reivindicación 7, **caracterizada** porque los polímeros de origen sintético se seleccionan de entre el grupo constituido por poli(ácido láctico), poli-E-caprolactona, polihidroxitiratos, tales como polihidroxitirato-valerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitirato-hexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato, y succinatos de polialquileno.

9. Combinación según la reivindicación 7, **caracterizada** porque los polímeros de origen natural son almidón, celulosa, quitosano, alginatos o cauchos naturales.

10. Combinación según la reivindicación 9, **caracterizada** porque dichos almidones y celulosas están modificados.

11. Combinación según la reivindicación 9, **caracterizada** porque dichos almidones y celulosas son ésteres de celulosa o almidón con un grado de sustitución de entre 0,2 y 2,5, almidones hidroxipropilados y almidones modificados con cadenas grasas.

12. Combinación según la reivindicación 9, **caracterizada** porque el almidón está presente en forma desestructurada o gelatinizada o en forma de cargas.

13. Combinación según la reivindicación 7, en la que el polímero de origen sintético es el poli(ácido láctico) y el polímero de origen natural es el almidón.

## ES 2 310 913 T3

14. Utilización de los poliésteres según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la producción de:

- 5 - películas, ya sean películas unidireccionales o bidireccionales, y películas de múltiples capas con otros materiales poliméricos;
- películas para su utilización en el sector agrícola como películas de cobertura de suelos;
- bolsas y fundas para recoger materia orgánica;
- 10 - envases para productos alimenticios tanto de una única capa como de múltiples capas, tales como por ejemplo recipientes para leche, yogur, carne, bebidas;
- revestimientos obtenidos con la técnica de extrusión-revestimiento;
- 15 - materiales laminados de múltiples capas con capas de papel, materiales de plástico, aluminio, películas metalizadas;
- perlas espumadas o espumables para la producción de piezas conformadas por sinterización;
- 20 - productos espumados o semiespumados que comprenden bloques espumados compuestos por partículas preespumadas;
- hojas espumadas, hojas termoconformadas y recipientes obtenidos a partir de las mismas para el envasado de productos alimenticios;
- 25 - recipientes en general para fruta y vegetales;
- materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejo, almidón natural, harinas, otras cargas de origen natural, vegetal o inorgánico;
- 30 - fibras, tejidos y tejidos no tejidos para el sector de la salud, productos sanitarios e higiene.

35

40

45

50

55

60

65