

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 127**

51 Int. Cl.:

C08G 69/40 (2006.01)

C08G 63/18 (2006.01)

C08G 63/80 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/685 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2016 PCT/ES2016/070407**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2017 WO17207827**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2016 E 16903890 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3467005**

54 Título: **Procedimiento de obtención de poliestereteramida biodegradable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
15.04.2021

73 Titular/es:

**SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-
ARAGONESA (100.0%)
Pº Independencia, 21 - 3º
50001 Zaragoza, ES**

72 Inventor/es:

**ALFONSO ALEGRE, MARIA JOSÉ;
ZAGALAZ LASIERRA, PATRICIA y
CABALLERO LÓPEZ, MIGUEL ÁNGEL**

74 Agente/Representante:

AZAGRA SAEZ, María Pilar

ES 2 819 127 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

Procedimiento de obtención de poliestereteramida biodegradable

5 La presente memoria descriptiva se refiere, como su título indica, a un procedimiento de obtención de poliestereteramida biodegradable, que comprende una etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación, una etapa de prepolicondensación, una etapa de policondensación, una etapa opcional de extracción, una etapa de secado y una etapa final de extrusionado con aditivos.

10 Campo de la invención

La invención pertenece al campo de los procedimientos de la obtención industrial de poliestereteramida biodegradable, abreviada PEEA, basada en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, polietertriaminas y otros monómeros o aditivos.

15

Antecedentes de la invención

En la actualidad, y tal como se recoge en la Patente EP2628761 "Poliestereteramida Biodegradable", es conocida la poliestereteramida biodegradable, también denominada abreviadamente PEEA, para su uso en la fabricación de
20 films y productos moldeados, por ejemplo, para aplicaciones de protección de productos alimentarios, y films para agricultura. Esta poliestereteramida biodegradable contiene un compuesto con al menos tres grupos capaces de reaccionar con uno o varios tipos de los grupos activos presentes en la masa de reacción, es decir, compuestos que conteniendo grupos éter en su estructura tengan grupos activos capaces de reaccionar en la masa de reacción formando grupos amida.

25

La denominación biodegradable se refiere al hecho de que la poliestereteramida se descompone a la intemperie en un intervalo de tiempo razonable, generalmente mediante una degradación hidrolítica y/o oxidativa, de forma enzimática, o por la influencia de microorganismos, tales como bacterias, levaduras, hongos y algas. En concreto, la poliestereteramida muestra un grado de biodegradabilidad de al menos 90% bajo las condiciones especificadas en la
30 norma DIN EN13432. Existen otros métodos para determinar la biodegradabilidad como ASTM D5338 y ASTM D6400.

Esta Patente EP2628761 "Poliestereteramida Biodegradable", describe asimismo un procedimiento de obtención de 5 etapas que consiste en:

35

- Esterificación/amidación 1: Etapa con ajuste de temperaturas para eliminar subproductos de bajo punto de ebullición. Temperatura columna 65 °C.
- Esterificación/amidación 2: Etapa con ajuste de temperaturas para eliminar subproductos de mayor punto de
40 ebullición. Temperatura columna 100 °C. Prepolicondensación, bajada a vacío y retirada del exceso de compuesto 3.
- Policondensación a alto vacío para alcanzar producto de peso molecular (Mn) entre 5.000 y 100.000 g/mol.
- Se añade el compuesto 6 (chain extender) para aumentar el peso molecular. Añadido sobre el polímero todavía

fundido procedente de la policondensación. En el propio reactor de la etapa 4, a través de un mezclador o en un procesado posterior. Extrusión, inyección o mezcla física.

En resumen, este procedimiento consiste en dos etapas diferenciadas de esterificación/amidación, una
5 prepolicondensación, una policondensación y una adición de chain extenders.

Por otra parte, son asimismo conocidos en el mercado procedimientos productivos de polímeros biodegradables, del tipo poliésteres biodegradables, tal y como podemos encontrar en la Patente US2011/0039999 "Método para la producción continua de poliésteres biodegradables" que describe un procedimiento de producción de un poliéster
10 biodegradable en continuo que incluye glicerol o bien la Patente US2011/0034662 "Método para la producción continua de poliésteres biodegradables" que asimismo reivindica un procedimiento de producción de un poliéster biodegradable en continuo que incluye un compuesto con 3 o más grupos funcionales. Estos procedimientos describen únicamente la producción de poliésteres biodegradables.

15 Descripción y ventajas de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de poliestereteramida biodegradable, diferente del conocido, y que comprende varias etapas secuenciales:

- 20 • Una primera etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación
- Una segunda etapa de prepolicondensación,
- Una tercera etapa de policondensación,
- Una cuarta etapa opcional de extracción,
- Una quinta etapa de secado,
- 25 • Una sexta etapa de extrusión.

Como se aprecia, se presenta una única etapa de esterificación/amidación que reduce el consumo energético y la inversión. La adición de Chain extender para aumentar el peso molecular se convierte en opcional en la etapa de extrusión. Y, en cuanto al producto en sí mismo permite la formación de copolímero al azar, que favorecerá la
30 biodegradabilidad del producto.

Asimismo, se introduce una etapa opcional de extracción, la cual mejora el color en caso de que el color del producto resulte anaranjado, sin afectar a la viscosidad o peso molecular, y se introduce una etapa de secado, donde el polímero final se acondiciona con menores niveles de humedad y tetrahidrofurano, haciendo un polímero más apto
35 para el posterior procesado y para el contacto con alimentos. El producto obtenido tras la quinta fase, de secado, se almacena temporalmente.

Finalmente se introduce una etapa de extrusión compounding donde se pueden añadir todo tipo de aditivos para mejorar el polímero y que sea útil para la aplicación final, como pigmentos, colorantes, estabilizantes, antioxidantes,
40 conservantes naturales, nucleantes, lubricantes, reforzadores o cargas, protectores de degradación hidrolítica, térmica o a la radiación UV, antiblockings, antiestáticos, almidón termoplástico, PLA, otros polímeros biodegradables

o biobasados, compuestos que favorecen la espumación, modificadores de impacto, agentes ignífugos, agentes antiespumantes y Chain extenders.

Toda la información referida a ejemplos o modos de realización, incluidas las tablas e ilustraciones, forma parte de la descripción de la invención. En particular, el detalle de cada fase se referencia en la realización preferente de la invención.

Una importante ventaja del procedimiento de obtención aquí descrito frente al contenido en la Patente EP2628761 es que permite obtener el polímero final en todo el rango de viscosidades deseado y que el polímero final se obtiene con bajos niveles de tetrahidrofurano (THF) al incorporar una etapa de secado y opcionalmente una etapa de extracción, que reduce también el contenido en THF.

Otra ventaja es que dicho polímero presenta un color mejorado frente al polímero procedente de otros procedimientos, entendiéndose por color mejorado el que la tonalidad naranja habitual en el polímero obtenido mediante otros procedimientos (color $a^* > 5$, b^* : 0-25 expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB) disminuye o incluso desaparece. El polímero final obtenido con nuestra invención rinde un color en tonalidades beiges (color $a^* < 5$, b^* : 0- 15 expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB), más apreciado comercialmente en el mercado.

Un menor uso y, en su caso, la eliminación de productos tóxicos en el procedimiento descrito aporta otra ventaja como es el aseguramiento mayor de la calidad del uso de la PEEA obtenida en aplicaciones con contacto con alimentos. Permite obtener productos mucho más seguros desde el punto de vista sanitario/alimentario y sin limitaciones en aplicaciones con contacto con alimentos.

Además hay un evidente ahorro económico implícito en el menor uso y en la eliminación de esos compuestos químicos, tanto por su propio coste como producto, como por su influencia en el coste global de montaje de la planta, y consumo energético durante el procedimiento productivo, Para el uso de dicho compuestos químicos peligrosos se requieren mezcladores dinámicos instalados en continuo al final de la polimerización, cuyo consumo energético es muy elevado, aproximadamente un 10-20% el consumo de la planta de polimerización. Instalar estos sistemas en continuo en una planta industrial da lugar a una instalación más compleja de diseñar y operar donde hay que duplicar equipos complejos y sofisticados y colocar más sistemas de control y de medida. La implantación de un sistema de extracción con agua a temperatura moderada y posterior secado es, en términos de diseño y operación, mucho más sencillo y energéticamente mucho más eficiente que el uso convencional de compuestos químicos para subir la viscosidad.

35

Es importante destacar asimismo que el uso final de una extrusión propicia que se puedan hacer lotes mucho más pequeños y a medida de cada cliente en condiciones óptimas para cada producto. La versatilidad aportada por la fase de extrusión permite adaptarse fácilmente a las necesidades particulares de cada cliente o pedido tanto en cantidad necesaria, viscosidad, porcentaje de cargas, de aditivos, de tipos y porcentajes de compuestos biobasados, sin crear interfaces.

40

Descripción de las figuras

Para comprender mejor el objeto de la presente Invención, en el diagrama anexo se ha representado una realización práctica preferencial del procedimiento de obtención de poliestereteramida biodegradable.

5

En la figura 1 se muestra dicho diagrama de bloques simplificado del procedimiento.

Realización preferente de la invención

10 El procedimiento de obtención de poliestereteramida biodegradable objeto de la presente Invención, pertenece a la clase de las basadas en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, polietertriaminas, y otros monómeros o aditivos, y comprende, como puede comprobarse en el diagrama anexo, varias etapas secuenciales:

- 15 • Una primera etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1),
• Una segunda etapa de prepolicondensación (2),
• Una tercera etapa de policondensación (3),
• Una cuarta etapa opcional de extracción (4),
• Una quinta etapa de secado (5),
20 • Una sexta etapa de extrusión (6).

La primera etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1) comprende a su vez un primer paso (8) en el que las materias primas descritas (9) y otros aditivos (10) se mezclan en un tanque empastador, y un segundo paso (11) de alimentación continua al reactor con las materias primas ya mezcladas previamente, y
25 opcionalmente catalizador y otros aditivos (12), a un reactor de esterificación y/o transesterificación y amidación, obteniéndose oligómero (13), entendiéndose como oligómero las materias primas ya reaccionadas, y como otros aditivos, aditivos tales como estabilizantes, antioxidantes, correctores de color, agentes ramificadores, otros monómeros.

30 La segunda etapa de prepolicondensación (2), comprende la alimentación continua de las materias primas ya reaccionadas u oligómero (13) y opcionalmente más catalizador y otros aditivos (12), a un reactor de prepolicondensación, obteniéndose prepolímero (14).

La tercera etapa de policondensación (3) comprende un primer paso (15) de alimentación continua con prepolímero
35 a un reactor de policondensación obteniendo un polímero con viscosidades intrínsecas en el rango 0,65 a 2,2 dl/g (60 a 320 cm³/g según DIN 53728) y un segundo paso (16) en el que este polímero fundido se enfría y corta, convirtiéndose en chips (17).

A continuación, puede realizarse opcionalmente la cuarta etapa de extracción (4) que comprende el lavado de los
40 chips de polímero (17) anteriormente obtenidos mediante agua (18), que se encuentra preferentemente a una temperatura comprendida entre 40 °C y 98 °C, durante un tiempo preferentemente comprendido entre 2 y 24 h.

La persona experta en la técnica entenderá que el rango entre 2 y 24 horas incluye 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 y 22 horas, así como que el rango entre 40 °C y 98 °C incluye 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C y 90 °C.

5 Esta etapa opcional de extracción (4) puede ser de dos tipos: de tipo continuo o de tipo discontinuo. En la etapa de extracción de tipo continuo se realiza una entrada y salida continua de agua (18) y de polímero (17), mientras que en la etapa de extracción de tipo discontinuo se carga el polímero (17) y el agua (18) en un recipiente, manteniéndolos en contacto durante un tiempo y seguidamente se renueva completamente el agua (18), repitiendo el ciclo varias veces.

10

La quinta etapa de secado (5) comprende el secado del polímero procedente de la etapa opcional de extracción (4), o directamente de los chips de polímero (17) procedentes de la etapa de policondensación (3), hasta alcanzar niveles de humedad menores de 500 ppm y niveles de tetrahidroturan o (THF) menores a 80 ppm.

15 A continuación, el producto obtenido en la etapa 5 se almacena en dispositivos de almacenamiento (7) de granzas.

Se finaliza con la sexta etapa de extrusión (6) en la que se realiza la mezcla, en una o varias extrusoras de compounding, de los polímeros procedentes del almacenamiento temporal, junto con los aditivos requeridos (19) para mejorar sus propiedades.

20

Estos aditivos requeridos (19) se eligen del grupo formado por pigmentos, colorantes, estabilizantes, antioxidantes, nucleantes, lubricantes, reforzadores o cargas, protectores de degradación hidrolítica, térmica o a la radiación UV, antiblockings, antiestéticos, almidón termoplástico, PLA, otros polímeros biodegradables o biobasados, compuestos que favorecen la espumación, modificadores de impacto, agentes ignífugos, agentes antiespumantes y Chain

25 extenders.

La persona experta en la técnica comprenderá fácilmente que puede combinar características de diferentes realizaciones con características de otras posibles realizaciones siempre que esa combinación sea técnicamente posible.

30

A continuación, se aportan una serie de ejemplos obtenidos experimentalmente durante las pruebas del procedimiento. En los ejemplos 1, 2, 3 y 4 se reflejan resultados obtenidos relativos a las etapas de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1), de prepolicondensación (2), de policondensación (3), opcional de extracción (4) y de secado (5).

35

Para la realización experimental de estos ejemplos se ha utilizado una instalación con cuatro tanques conectados en cascada, el primero es el tanque mezclador-empastador, con agitación. Los tres siguientes son los tres reactores (esterificación, prepolicondensación y policondensación) que son tanques con agitación, encamisados, capaces de resistir presión 5 bar y vacío, con sistema de extracción y condensación de volátiles.

40

Arranque de la planta

Se calienta el reactor de esterificación a 240 °C, se añaden a través del empastador 98 kg de 1-4 butanodiol (BDO), 62,5 kg de ácido tereftálico (PTA) y 66,8 kg de ácido adípico (ADA). Se dejan reaccionar durante 4 horas, mientras se libera agua a través de la columna de destilación. Cuando la temperatura de cabeza de columna empieza a disminuir la reacción ha terminado. Se descarga parte del producto hasta que quedan aproximadamente 100 kg en el interior del reactor de esterificación. Se ha preparado la "masa madre" donde a partir de ahora se añadirán en continuo las materias primas y aditivos.

Ejemplo 1

10

Se añaden al empastador 62,5 kg de PTA, 66,8 kg de ADA, 96 kg de BDO, 6 kg de polietertriamina y 1 kg de sal de sodio del ácido sulfoisotálico (SSIPa). Se mezclan durante 1 hora y se dosifica continuamente 93 kg/h de la mezcla al reactor esterificador, donde hay 100 kg de la masa madre preparada previamente y se encuentra a 240 °C y 400 mbar. Ya en el esterificador se añade un caudal de catalizador de 72 g/h de tetrabutyl titanato (TNBT) por la parte superior y un caudal de 115g/h de trietilfosfato (TEP) por la parte lateral.

Continuamente entran las materias primas y salen unos 72 kg/h de producto (monómero u oligómero) y agua y otros volátiles por la cabeza de la columna.

20 El producto obtenido entra, a la vez que 24 g/h de TNBT, a un reactor de prepolicondensación que trabaja a 240 °C y 60 mbar, y se obtiene prepolímero, que entra al reactor de policondensación, que trabaja a 240 °C y 1-2 mbar. Se mantiene durante un tiempo de residencia de 3 horas y a la salida se corta. A continuación, se seca a 65 °C durante un tiempo de residencia de 6 horas y se obtiene un polímero con las siguientes características:

25 - Viscosidad Intrínseca de 1,19 dl/g;

- Melt Volume Rate (MVR) (190 °C/2,16 kg): 20,58 cc/10min

- Color: L*a*b* de 76,57/8,44/18,94, expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB que se puede almacenar.

30 Ejemplo 2

Se añaden al empastador 65 kg de PTA, 63 kg de ADA, 96 kg de BDO, 3 kg de polietertriamina y 1,5 kg SSIPa. Se mezclan durante 1 hora y se dosifica continuamente 93 kg/h de la mezcla al reactor esterificador, donde hay 100 kg de la masa madre preparada previamente y se encuentra a 240 °C y 400 mbar. Ya en el esterificador se añade un caudal de 72 g/h de TNBT.

Continuamente entran las materias primas y salen unos 70 kg/h de producto (monómero u oligómero) y agua y otros volátiles por la cabeza de la columna.

40 El producto obtenido entra, a la vez que 24 g/h de TNBT, a un reactor de prepolicondensación que trabaja a 240 °C y 60 mbar, y se obtiene prepolímero, que entra al reactor de policondensación, que trabaja a 240 °C y 1-2 mbar. Se

mantiene durante un tiempo de residencia de 2 horas y a la salida se corta. A continuación, se seca a 65 °C durante un tiempo de residencia de 6 horas se obtiene un polímero con las siguientes características:

- Viscosidad Intrínseca: 1,15 dl/g
- 5 - MVR (190 °C/2,16 kg): 16,10 cc/10min
- Color L*a*b*: de 72,5/19,5/22,8, expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB que se puede almacenar.

Ejemplo 3

- 10 Se añaden al empastador 68 kg de PTA, 61,8 kg de ADA, 96 kg de BDO, 7,5 kg de polietertriamina y 1,5 kg SSIPA. Se mezclan durante 1 hora y se dosifica continuamente 93 kg/h de la mezcla al reactor esterificador, donde hay 100 kg de la masa madre preparada previamente y se encuentra a 240 °C y 400 mbar. Ya en el esterificador se añade un caudal de 82 g/h de TNBT.
- 15 Continúan entrando las materias primas y salen unos 72 kg/h de producto (monómero u oligómero) y agua y otros volátiles por la cabeza de la columna.

El producto obtenido entra, a la vez que 33 g/h de TNBT, a un reactor de prepolicondensación que trabaja a 240 °C y 60 mbar, y se obtiene prepolímero, que entra al reactor de policondensación, que trabaja a 240 °C y 1-2 mbar. Se

20 mantiene durante un tiempo de residencia de 4,5 horas y a la salida se corta. A continuación, se seca a 65 °C durante un tiempo de residencia de 6 horas y se obtiene un polímero con las siguientes características:

- Viscosidad Intrínseca: 1,47 dl/g
- MVR (190 °C/2,16 kg): 3,94 cc/10min.
- 25 - Color L*a*b*: de 70,6/12,0/20,5, expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB que se puede almacenar.

Ejemplo 4

- Se añaden al empastador 65 kg de PTA, 63 kg de ADA, 96 kg de BDO, 3 kg de polietertriamina y 1,5 kg SSIPA. Se
- 30 mezclan durante 1 hora y se dosifica continuamente 93 kg/h de la mezcla al reactor esterificador, donde hay 100 kg de la masa madre preparada previamente y se encuentra a 240 °C y 400 mbar. Ya en el esterificador se añade un caudal de 72 g/h de TNBT.

Continúan entrando las materias primas y salen unos 70 kg/h de producto (monómero u oligómero) y agua y otros

35 volátiles por la cabeza de la columna.

El producto obtenido entra, a la vez que 24 g/h de TNBT, a un reactor de prepolicondensación que trabaja a 240 °C y 60 mbar, y se obtiene prepolímero, que entra al reactor de policondensación, que trabaja a 240 °C y 1-2 mbar. Se

40 mantiene durante un tiempo de residencia de 2 horas y a la salida se corta; se obtiene un polímero con las siguientes características:

- Viscosidad intrínseca: 1,15 dl/g
- MVR (190 °C/2,16 kg): 16,10 cc/10min
- Color L*a*b*: de 72,5/19,5/22,8, expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB.

5 Se introduce continuamente el polímero obtenido en una unidad de extracción donde se mezcla en contra corriente con agua a 70 °C durante un tiempo de residencia de 6 horas. A continuación, se seca a 65 °C durante un tiempo de residencia de 6 horas y se obtiene un polímero final con las siguientes características:

- Viscosidad intrínseca: 1,12 dl/g
- 10 - MVR (190 °C/2,16Kg): 23,6 cc/10min
- Color L*a*b*: de 77,1/11,2/20,0, expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB que se puede almacenar.

Se ha comprobado en los ensayos experimentales que tras la etapa opcional de extracción (4) a temperaturas moderadas no se produce caída de viscosidad significativa, por lo que este procedimiento es compatible con
15 cualquier viscosidad deseada. En términos de MVR según la ISO 1133 a 190 °C/2,16kg, permite obtener un polímero con viscosidad en un rango comprendido entre 3 y 50 cc/10 min.

En estos ensayos experimentales comprobamos como se obtiene un polímero con un color mejorado tras el procedimiento opcional de lavado (4), entendiéndose dicha mejora del color como que la tonalidad naranja habitual en
20 los procedimientos productivos convencionales disminuye o incluso desaparece, dando lugar a un polímero final con color menos naranja, en tonalidades beige, mucho más apreciado por el mercado.

En PEEA, valores de L*a*b* en el rango: (63-84), (5-20), (14-27), en especial valores de a* superiores a 5 dan tonalidad naranja al polímero.

25

En los próximos ejemplos 5, 6, 7 y 8 se reflejan resultados obtenidos relativos especialmente a la etapa de extrusión (6) con aditivos:

Ejemplo 5

30

100 kg del producto obtenido en el ejemplo 1 se cargan en la tolva de dosificación de una extrusora COPERION ZSK26, D: 26 mm, L/D: 40. Se fija un perfil de temperaturas de 230- 230-235-235-240-240 °C, cuando se ha alcanzado, se fijan 200 rpm, se pone en marcha el motor de la extrusora y se prepara un producto con 69% de PEEA (ejemplo 1), 30% de carbonato cálcico, 1% de erucamida. Se obtiene un producto de MVR (190 °C/2,16 kg):
35 12 cc/10 min, adecuado para aplicaciones de Inyección de piezas.

Ejemplo 6

100 kg del producto obtenido en el ejemplo 2 se cargan en la tolva de dosificación de una extrusora COPERION
40 ZSK26, D: 26 mm, L/D: 40. Se fija un perfil de temperaturas de 160- 160-165-165-170-170 °C, cuando se ha alcanzado, se fijan 200 rpm, se pone en marcha el motor de la extrusora y se prepara un producto con 30% de

PEEA (ejemplo 2), 50% PBS, 10% PHA, 9% de carbonato cálcico, 1% de etilenbisestearamida. Se obtiene un producto de MVR (190 °C/2,16 kg): 14 cc/10 min, adecuado para aplicaciones de Inyección de piezas.

Ejemplo 7

5

100 kg del producto obtenido en el ejemplo 4 se cargan en la tolva de dosificación de una extrusora COPERION ZSK26, D: 26mm, L/D: 40. Se fija un perfil de temperaturas de 160- 160-165-165-170-170 °C, cuando se ha alcanzado, se fijan 200 rpm, se pone en marcha el motor de la extrusora y se prepara un producto con 50% de PEEA (ejemplo 2), 30% PBSA, 9% PHA, 10% de carbonato cálcico, 1% de etilenbisestearamida. Se obtiene un
10 producto de MVR (190 °C/2,16kg) 3,4 cc/10 min, adecuado para aplicaciones de extrusión de film soplado.

Ejemplo 8

100 kg del producto obtenido en el ejemplo 3 se cargan en la tolva de dosificación de una extrusora COPERION
15 ZSK26, D: 26mm, L/D: 40. Se fija un perfil de temperaturas de 230- 230-235-235-240-240 °C, cuando se ha alcanzado, se fijan 200 rpm, se pone en marcha el motor de la extrusora y se prepara un producto con 99,3% de PEEA (ejemplo 2), 0,5% de erucamida y 0,2% de sílice amorfa. Se obtiene un producto de MVR (190 °C/2,16 kg): 4,2 cc/10 min, adecuado para aplicaciones de extrusión de film soplado.

20 Asimismo, se han realizado pruebas experimentales acerca de la biodegradación de la poliestereteramida obtenida, expresando los resultados en el ejemplo 9. Para ello se han utilizado la definición y métodos de medida de la biodegradación especificados en la norma UNE-EN 13432.

Según la UNE-EN 13432 se considera biodegradabilidad a la descomposición de un compuesto químico orgánico
25 por microorganismos en presencia de oxígeno para dar dióxido de carbono, agua sales minerales de cualquier otro elemento presente (mineralización) y nueva biomasa; o bien en ausencia de oxígeno para dar dióxido de carbono, metano, sales minerales y nueva biomasa.

La norma UNE-EN 13432 se refiere a los envases y embalajes valorizares mediante compostaje y biodegradación.
30 Para que un envase o embalaje, o material de envase o embalaje o componente de envase y embalaje se considere orgánicamente biodegradable según la UNE-EN 13432 debe haber alcanzado en seis meses, al menos, un 90% de biodegradación total o un 90% de la biodegradación máxima de una sustancia de referencia adecuada (que suele ser polvo de celulosa microcristalina)

35 Según la norma UNE-EN 13432 sólo deben utilizarse aquellos ensayos de laboratorio de biodegradación que proporcionan información inequívoca sobre la biodegradabilidad última e inherente de un material de envase o embalaje o de sus componentes orgánicos significativos.

En el punto 6 la norma UNE-EN 13432 (Requisitos de los envases y embalajes valorizabas mediante compostaje y
40 biodegradabilidad) se indica que el ensayo de compostaje aerobio controlado, que se describe en la norma ISO 14855:1999 (Determinación de la biodegradabilidad aerobia en materiales plásticos en condiciones de compostaje

controladas), debe ser empleado si no es inapropiado para el tipo y propiedades del material objeto de ensayo.

Ejemplo 9

- 5 El polímero obtenido en el ejemplo 1 y en el ejemplo 3 se somete al ensayo de biodegradación aerobia según la ISO 14855:1999.

80 g de PEEA obtenida en los ejemplos 1 y 3 se trituran a polvo de tamaño de partícula 5 menor de 200 m y se mezclan cada uno con 480 g de compost. Se incuban a 58 °C durante 180 días. Se prepara de la misma forma como
10 referencia celulosa microcristalina de Sigma- Aldrich (REF: 310697-500G)

Se utilizaron recipientes de 2 litros con el fondo perforado, a través del cual se introduce 10 constantemente aire humidificado. La humedad del compost se mantiene a 50%. De cada muestra se preparan y muestrean 3 réplicas. La concentración de CO₂ generado por la reacción de los microbios se mide cada día por titulación ácido-base. En
15 la siguiente tabla se presentan los resultados de biodegradación de la PEEA de los ejemplos 1 y 3 y de la referencia.

	% Biodegradabilidad media calculada a partir del CO ₂ generado	% Biodegradabilidad media calculada a partir de la masa de materia orgánica	Duración del ensayo
Ejemplo 1	99,85 (176 días)	98,89	180 días
Ejemplo 3	99,56 (179 días)	98,62	180 días
Referencia	99,63 (111 días)	98,80	180 días

REIVINDICACIONES

1. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, de las basadas en ácidos dicarboxílicos
5 alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, polietertriaminas, y otros monómeros o aditivos, una primera etapa de esterificación y/o transesterificación y reacción de amidación (1), obteniendo un oligómero (13), una segunda etapa de prepolicondensación (2), obteniendo un prepolímero (14), una tercera etapa de policondensación (3), obteniendo el polímero en virutas (17),
10 una cuarta etapa opcional de extracción (4), que comprende el lavado con agua (18) las virutas de polímero obtenidas (17), una quinta etapa de secado (5), y, una sexta etapa de extrusión (6), donde se obtiene el polímero final.
- 15 2. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según la reivindicación anterior, caracterizado porque la primera etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1) comprende un primer paso (8) en el que las materias primas descritas (9) y otros aditivos (10) se mezclan en un tanque empastador, y un segundo paso (11) de alimentación continua al reactor con las materias primas ya mezcladas previamente, y opcionalmente catalizador y otros aditivos (12), a un reactor de esterificación y/o
20 transesterificación y amidación.
3. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la segunda etapa de prepolicondensación (2), comprende la alimentación continua con las materias primas ya reaccionadas u oligómero (13) y opcionalmente más catalizador y otros aditivos (12), a
25 un reactor de prepolicondensación.
4. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la tercera etapa de policondensación (3) comprende un primer paso (15) de alimentación continua con prepolímero a un reactor de policondensación obteniendo un polímero con viscosidades
30 intrínsecas en el rango 0,65 a 2,2 (60 a 320 cm³/g según DIN 53728) y un segundo paso (16) en el que este polímero fundido se enfría y corta, convirtiéndose en chips (17).
5. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agua (18) utilizada en la cuarta etapa opcional de extracción (4) se encuentra a
35 una temperatura comprendida entre 40° y 98 °C.
6. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la duración de la cuarta etapa opcional de extracción (4) está comprendida entre 2 y
24 h.
40
7. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cuarta etapa opcional de extracción (4) es de tipo continuo, con entrada y salida

continua de agua (18) y de polímero (17).

8. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cuarta etapa opcional de extracción (4) es de tipo discontinuo, cargando el 5 polímero (17) y el agua (18) en un recipiente, manteniéndolos en contacto durante un tiempo y seguidamente renovando completamente el agua (18) y repitiendo el ciclo varias veces.

9. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la quinta etapa de secado (5) comprende el secado del polímero procedente de la 10 etapa opcional de extracción (4), o directamente de los chips de polímero (17) procedentes de la etapa de policondensación (3), hasta alcanzar niveles de humedad menores de 500 ppm de humedad y niveles de tetrahidrofurano (THF) menores a 80 ppm.

10. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones 15 anteriores, caracterizado porque se realiza un almacenamiento temporal del producto obtenido en la etapa 5 en dispositivos de almacenamiento (7) de granzas.

11. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la sexta etapa de extrusión (6) se realiza la mezcla, en una o varias extrusoras 20 de compounding, de los polímeros obtenidos en la etapa 5, junto con aditivos requeridos (19) para mejorar sus propiedades.

12. Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las 5 reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aditivos requeridos (19) utilizados en la sexta etapa de extrusión (6) se eligen 25 del grupo formado por pigmentos, colorantes, estabilizantes, antioxidantes, nucleantes, lubricantes, reforzadores o cargas, protectores de degradación hidrolítica, térmica o a la radiación UV, antiblockings, antiestéticos, almidón termoplástico, PLA, otros polímeros biodegradables o biobasados, compuestos que 10 favorecen la espumación, modificadores de impacto, agentes ignífugos, agentes antiespumantes, chain extenders.

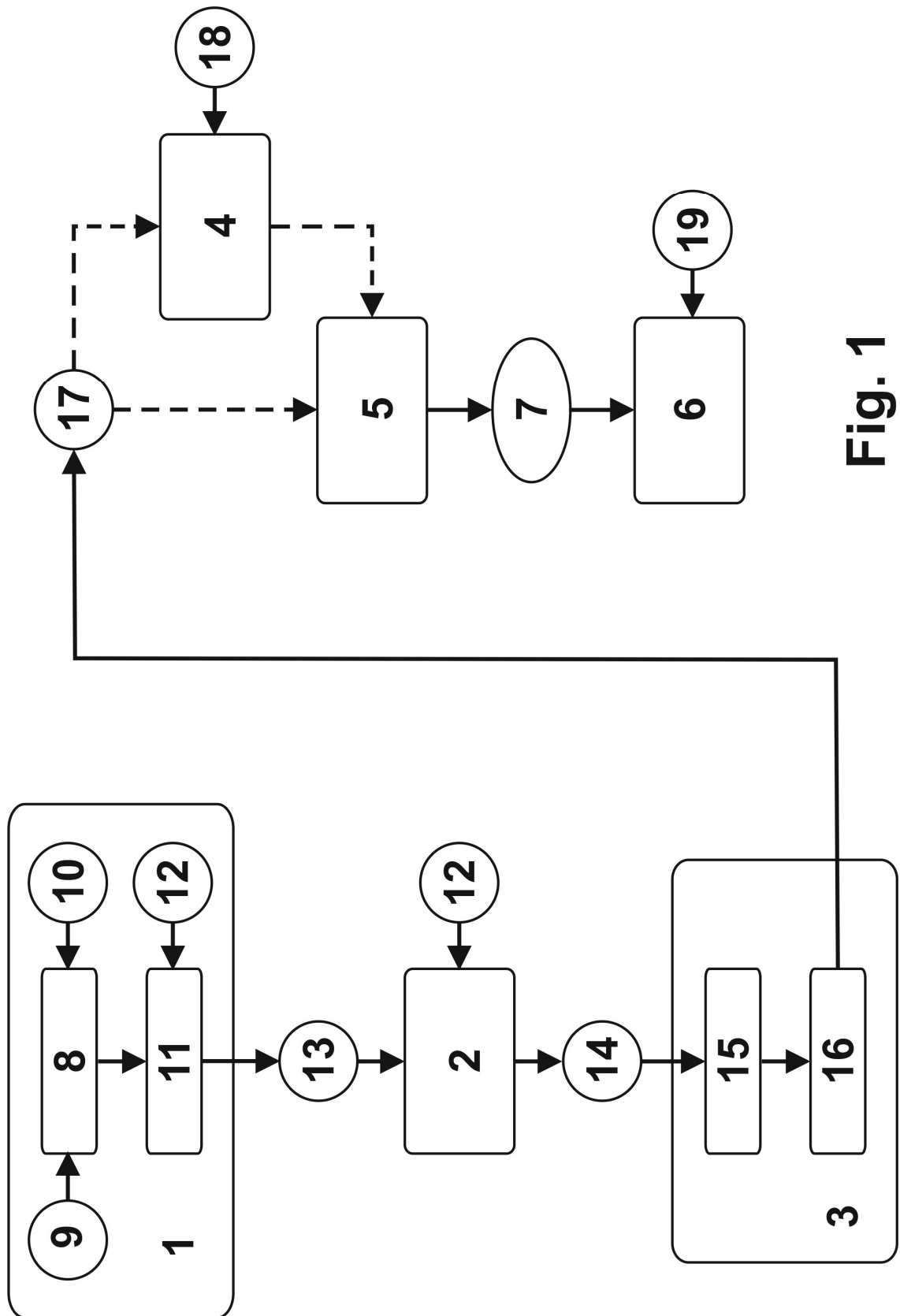


Fig. 1