



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 428**

51 Int. Cl.:
C08G 63/16 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04077835 .9**
86 Fecha de presentación : **15.03.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1512709**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54 Título: **Copolímeros de poliésteres alifáticos biodegradables.**

30 Prioridad: **15.03.1999 IT TO99A0198**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

73 Titular/es: **Ministero dell' Universita' e della
Ricerca Scientifica e Tecnologica (M.U.R.S.T.)
Piazza J.F. Kennedy, 20
00144 Roma, IT**

72 Inventor/es: **Farachi, Fernanda;
Foa', Marco y
Milizia, Tiziana**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 294 428 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

Copolímeros de poliésteres alifáticos biodegradables.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a nuevos copolímeros de poliésteres alifáticos biodegradables según la reivindicación 1, que se pueden producir mediante policondensación entre dioles alifáticos y diácidos alifáticos o sus ésteres.

10 Antecedentes de la invención

Se sabe que los poliésteres alifáticos representan una clase de polímeros biodegradables. Sin embargo, la viabilidad para usarlos para producir productos está relacionada con la obtención de pesos moleculares elevados, que permiten que los productos tengan cualidades adecuadas, tales como, por ejemplo, una resistencia mecánica adecuada, que los hacen adecuados para uso.

En la bibliografía, se han intentado diversos métodos para lograr este objetivo.

20 En la patente US n° 5.306.787 y en la solicitud de patente europea EP-0565235, se describe el uso de diisocianatos como prolongadores de cadena sobre el polímero condensado. En la solicitud de patente EP 0 747 416 también se da a conocer el uso de triisocianatos junto con diisocianatos.

25 El uso de prolongadores de cadena hace el proceso de polimerización más complejo, puesto que requiere dos etapas distintas: la etapa de polimerización real, y la etapa de mejora para producir pesos moleculares elevados. En estos casos, el proceso de polimerización es también peligroso para la salud, y es capaz de modificar desfavorablemente la biodegradabilidad de los materiales y puede dar lugar a sustancias potencialmente tóxicas durante los procesos de biodegradación.

30 Según la patente US n° 5.741.882, la producción de poliésteres saturados de peso molecular elevado, a partir de diésteres y glicoles, está relacionada básicamente con la forma particular en la que se añade el sistema catalítico, y con la presencia de un depurador de radicales libres. El catalizador, que está constituido por alcoholatos o acetilacetatonatos de diversos metales de transición, preferentemente de titanio, puesto que están indicados como los más activos, se añade en al menos dos momentos durante el transcurso de la etapa de polimerización, preferentemente al comienzo y durante la desglicolación.

35 Además de la forma compleja y más definida de añadir el catalizador, el método reivindicado adolece de algunas limitaciones importantes, tales como la necesidad de comenzar con ésteres de los ácidos saturados, y el hecho de que al menos 30% de los ésteres son succinatos, y de que al menos 70% de los glicoles comprenden 1,4-butanodiol.

40 También existen limitaciones de estructura en el método descrito en la patente WO 94/14870. El ácido dicarboxílico usado es, de hecho, ácido succínico, o una mezcla del mismo con otro diácido alifático. El método también proporciona un sistema catalítico particularmente complejo, que comprende un catalizador para la primera etapa de la polimerización, y un catalizador para la segunda etapa. De hecho, durante la etapa de esterificación o de transesterificación, se proporciona el uso de titanato de tetrabutilo, solo o mezclado también con acetatos de calcio o de cinc, titanato de tetrapropilo, u óxido de dibutilestaño. Durante la etapa de desglicolación, se usa óxido de dibutilestaño, solo o mezclado con titanatos de butilo, *iso*-propilo, o *n*-propilo, o acetato de calcio.

45 Además, la polimerización en disolvente descrita en la solicitud de patente EP-0618249 no parece ser fácil de implementar en la práctica, debido a la necesidad de usar y deshidratar grandes cantidades de disolventes de alto punto de ebullición, tal como éter difenílico. Existe una dificultad adicional cuando la solubilidad del polímero es tal que requiere grandes cantidades de disolvente precipitante para el aislamiento.

50 Con relación al uso de catalizadores en el proceso de preparación del poliéster, se han descrito (patentes US n° 4.970.288, US n° 5.166.310) diversas clases de compuestos de estaño inorgánicos u organometálicos, usados principalmente para la producción de poliésteres aromáticos en la etapa de poliesterificación o de transesterificación. Sin embargo, en ningún caso se describe el uso de estos compuestos para la preparación de poliésteres alifáticos biodegradables.

55 Además, entre los compuestos de estaño organometálicos, no se describe el ácido butilestanoico como aquel que tiene una mayor actividad para la producción de poliésteres alifáticos biodegradables que los otros derivados de estaño.

60 Descripción de la invención

65 El objeto de la presente invención son poliésteres alifáticos biodegradables a partir de uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos (o a partir de diésteres de dichos ácidos dicarboxílicos alifáticos) y uno o más glicoles alifáticos lineales o ramificados, que se pueden sintetizar mediante un método que comprende una etapa de esterificación o de

ES 2 294 428 T3

transesterificación y una etapa de desglicolación a vacío, en el que el catalizador es ácido monobutilestanoico, y en el que el catalizador es el único catalizador para la etapa tanto de esterificación o de transesterificación como para la etapa de desglicolación a vacío.

5 En particular, es posible preparar poliésteres saturados biodegradables, ajustando de forma adecuada sus pesos moleculares según las aplicaciones prácticas a las que se destinan (películas, productos de moldeo por inyección, revestimientos de extrusión, fibras, etc.), en virtud del uso de un catalizador que es eficaz tanto en la etapa de esterificación o de transesterificación como en la etapa de desglicolación.

10 Este método proporciona así un intervalo adecuado de pesos moleculares, y supera las desventajas descritas en la técnica anterior.

Los poliésteres biodegradables obtenidos según este método muestran una buena estabilidad térmica (que les permiten una buena capacidad para procesarlos) y una buena biodegradabilidad.

15 Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos usados para producir poliésteres alifáticos saturados son ácidos oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, undecanodioico, dodecanodioico, bra-sílico, y ácidos dímeros.

20 Los ejemplos de dioles son 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, neopentilglicol, polioxialquilenos, y sorbitol anhidro y dianhidro.

25 El diol se carga en el sistema de reacción, preferentemente en cantidades de 1 a 1,5 moles por mol de diácido o de diéster.

Se ha encontrado que el método es particularmente adecuado en la síntesis de poli(sebacatos de alquileno).

La síntesis del poliéster se lleva a cabo en dos etapas siguientes:

30 1) la etapa de esterificación o de transesterificación, que se lleva a cabo preferentemente a temperaturas entre 180°C y 230°C y en una corriente de nitrógeno hasta que la destilación de los subproductos (agua y alcohol monovalente) está terminada;

35 2) la etapa de desglicolación, que se lleva a cabo preferentemente en un vacío dinámico, a una presión de <1 mmHg, y a temperaturas entre 220°C y 250°C, durante un período entre 3 y 10 h.

El catalizador del ácido monobutilestanoico se puede añadir en cualquier momento durante el proceso, antes del comienzo de la etapa de desglicolación, y, preferentemente, al comienzo del proceso de polimerización.

40 El catalizador se añade preferentemente en cantidades entre $0,5 \cdot 10^{-4}$ y $5 \cdot 10^3$ moles de catalizador/mol de ácido dicarboxílico.

45 El método también se puede usar ventajosamente para la síntesis de copolímeros de los poliésteres mencionados anteriormente, en particular que contienen hasta 10% en moles de hidroxiaácidos alifáticos.

Los ejemplos de estos hidroxiaácidos son ácidos glicólico, hidroxibutírico, hidroxicaproico, hidroxivalérico, 7-hidroxiheptanoico, 8-hidroxi octanoico, 8-hidroxinonanoico, láctico, ricinoleico, y 9,10-dihidroxiesteárico.

50 El método también es adecuado para la síntesis de poliésteres alifáticos ramificados, que se producen introduciendo comonomeros trifuncionales o polifuncionales en el sistema de reacción, en cantidades entre 0,1 y 5% en moles, con relación al ácido dicarboxílico.

Los ejemplos de estos comonomeros son glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano y ácido cítrico.

55 Los poliésteres producidos tienen viscosidades intrínsecas (medidas con un viscosímetro Ubbelohde para disoluciones en CHCl_3 con una concentración de 0,2 g/dl a 25°C) entre 0,8 y 1,5 dl/g, y preferentemente entre 0,9 y 1,3 dl/g, y MFR, medidos según el estándar de ASTM D1238 (150°C/2,16 kg) entre 0,1 g/10 min y 70 g/10 min, y preferentemente entre 2 g/10 min y 30 g/10 min. Estos valores hacen a los poliésteres particularmente adecuados para muchas aplicaciones prácticas.

Los poliésteres según la invención son adecuados para una gran cantidad de aplicaciones en las que se requiere una buena capacidad de procesamiento y/o una buena biodegradabilidad del polímero, tales como:

- 65
- revestimientos producidos mediante revestimiento por extrusión,
 - laminados de múltiples capas, con capas de papel, material plástico o material de papel/plástico, aluminio y películas metalizadas,

ES 2 294 428 T3

- películas tales como y películas de múltiples capas con otros materiales poliméricos,
- sacos y bolsas para desecho orgánico y para cortes de hierba con períodos de uso de más de 1 semana,
- 5 ■ empaquetamientos de una sola capa y de múltiples capas para alimentos, que comprenden recipientes para leche, yogur, quesos, carne y bebidas, en los que la capa en contacto con el alimento o la bebida está formada por el poliéster alifático,
- 10 ■ materiales compuestos con almidón gelatinizado o desestructurado, y/o almidón complejado o almidón natural como carga,
- películas monodireccionales y bidireccionales, películas de contracción, películas para estirar,
- 15 ■ productos semiexpandidos y expandidos, producidos por medios físicos y/o químicos, mediante extrusión, inyección, o aglomeración de las partículas expandidas previamente,
- láminas expandidas y recipientes expandidos para alimentos, para fármacos y para comida rápida,
- 20 ■ fibras, tejidos y tejidos no tejidos en los campos de la higiene, sanitarios y de vestir,
- materiales compuestos con cargas minerales y vegetales,
- láminas termoconformadas, para los campos del envasado de alimentos o de comida rápida,
- 25 ■ botellas para los campos de comida, cosmética y farmacéutico,
- redes de pescar,
- 30 ■ recipientes para frutas y vegetales,
- secciones extruidas utilizables en el campo de la comida rápida, y tuberías de irrigación en el campo agrícola.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Copolímeros de poliésteres alifáticos biodegradables obtenidos a partir de uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos, o diésteres de dichos ácidos, y uno o más glicoles alifáticos lineales o ramificados, **caracterizados** porque presentan una viscosidad intrínseca entre 0,8 y 1,5 dl/g, y porque contienen ácido ricinoleico.
- 10 2. Copolímeros según la reivindicación 1, **caracterizados** porque contienen hasta 10% en moles de ácido ricinoleico.
- 15 3. Copolímeros según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque dichos ácidos dicarboxílicos se seleccionan de entre el grupo constituido por ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido dímero.
- 20 4. Copolímeros según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque dichos glicoles se seleccionan de entre el grupo constituido por 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, neopentilglicol, polioxialquilenos, y sorbitol anhidro y dianhidro.
- 25 5. Copolímeros según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque dichos poliésteres alifáticos son poliésteres alifáticos ramificados que se producen introduciendo comonómeros trifuncionales o polifuncionales en el sistema de reacción, en cantidades entre 0,1 y 5% en moles, con relación al ácido dicarboxílico.
- 30 6. Copolímeros según la reivindicación 5, **caracterizados** porque dichos comonómeros trifuncionales o polifuncionales se seleccionan de glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano y ácido cítrico.
- 35 7. Copolímeros según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con una viscosidad intrínseca entre 0,9 y 1,3 dl/g.
- 40 8. Copolímeros según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con MFR entre 0,1 y 70 g/10 min.
- 45 9. Copolímeros según la reivindicación 8, con MFR entre 2 y 30 g/10 min.
- 50 10. Copolímeros según la reivindicación 7-9, en los que la estabilidad térmica medida como disminución de viscosidad es inferior a 10%.
- 55 11. Copolímeros según la reivindicación 7-9, en los que la biodegradabilidad es superior a 60% en 180 días.
- 60 12. Copolímeros según la reivindicación 11, en los que la biodegradabilidad es superior a 90% en 180 días.
- 65 13. Uso de copolímeros según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para:
- revestimientos producidos mediante revestimiento por extrusión;
 - laminados de múltiples capas, con capas de papel, material plástico o material de papel/plástico, aluminio y películas metalizadas;
 - películas tales como y películas de múltiples capas con otros materiales poliméricos;
 - sacos para desecho orgánico y para cortes de hierba con períodos de uso de más de una semana;
 - empaquetamientos de una sola capa y de múltiples capas para alimentos, que comprenden recipientes para leche, yogur, quesos, carne y bebidas, en los que la capa en contacto con el alimento o la bebida está formada por el poliéster alifático;
 - materiales compuestos con almidón gelatinizado o desestructurado, y/o almidón complejado o almidón natural como carga;
 - películas monodireccionales y bidireccionales, películas de contracción, películas para estirar;
 - productos semiexpandidos y expandidos, producidos por medios físicos y/o químicos, mediante extrusión, inyección, o aglomeración de las partículas expandidas previamente;
 - láminas expandidas y recipientes expandidos para alimentos, para fármacos y para comida rápida;
 - fibras, tejidos y tejidos no tejidos en los campos de la higiene, sanitarios y de vestir;

ES 2 294 428 T3

- materiales compuestos con cargas minerales y vegetales;
- láminas termoconformadas, para los campos del envasado de alimentos o de comida rápida;
- 5 • botellas para los campos de comida, cosmética y farmacéutico;
- redes de pescar;
- 10 • recipientes para frutas y vegetales;
- secciones extruidas utilizables en el campo de la comida rápida, y tuberías de irrigación en el campo agrícola.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

