

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 738**

51 Int. Cl.:

C08G 63/181 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

D01F 6/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2017** **PCT/EP2017/059419**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2017** **WO17182582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2017** **E 17721971 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2023** **EP 3445802**

54 Título: **Composiciones que contienen un nuevo poliéster**

30 Prioridad:

20.04.2016 IT UA20162764

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

14.02.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 958 738 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

Composiciones que contienen un nuevo poliéster

5 Esta invención se refiere a composiciones biodegradables que contienen al menos un poliéster que contiene ácido 2,5-furandicarboxílico y al menos un polímero seleccionado del grupo formado por polihidroxicanoatos y/o poliésteres de diácido-diol alifáticos y/o alifático-aromáticos, caracterizadas por sustanciales propiedades de trabajabilidad y caracterizadas porque pueden ser procesadas en productos tales como, por ejemplo, películas, fibras, telas no tejidas, láminas, artículos moldeados, moldeados por inyección, termoformados, moldeados por soplado y expandidos
10 caracterizados por excelentes propiedades mecánicas, asociadas con altas propiedades de barrera contra el oxígeno y el dióxido de carbono.

Con el paso de los años, los materiales poliméricos se han ido generalizando cada vez más debido a su versatilidad, su facilidad de elaboración y su bajo coste.

15 Por ejemplo, entre los materiales poliméricos termoplásticos ha tenido especial importancia el desarrollo de nuevas composiciones que contienen poliésteres. De hecho, los materiales poliméricos de este tipo han encontrado un uso sustancial en el campo de las fibras, los artículos moldeados, moldeados por inyección y moldeados por soplado y en películas.

20 Sin embargo, el uso cada vez mayor de materiales poliméricos en campos de aplicación cada vez más avanzados tecnológicamente requiere el desarrollo continuo de nuevos materiales capaces de garantizar prestaciones cada vez más elevadas durante su uso.

25 Por ejemplo, en el sector de los poliésteres termoplásticos para la producción de películas de embalaje, una de las mayores dificultades es la de obtener productos caracterizados por un buen equilibrio entre propiedades de tenacidad y deformabilidad y la capacidad de soportar rellenos elevadas.

30 En el sector de los artículos moldeados, por otra parte, una de las mayores dificultades es garantizar una alta productividad, minimizando la tendencia de los artículos fabricados a deformarse, por ejemplo durante la etapa de enfriamiento en el molde (conocida como contracción del molde). ZOULONG YU ET AL: "Chemosynthesis and characterization of fully biomass-based copolymers of ethylene glycol, 2,5-furandicarboxylic acid, and succinic acid", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY & SONS, INC, EE. UU., vol. 130, núm. 2, 15 de octubre de 2013, por ejemplo, divulga copolímeros de polietileno 2,5-furandicarboxilato-co-etileno (PEFS) de ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) y ácido succínico con una composición de FDCA de 11.98-91.32% en moles sintetizados mediante policondensación en estado fundido en presencia de etilenglicol utilizando titanato de tetrabutilo como catalizador.

40 El documento EP 2 496 630 A1 divulga poliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables que comprenden unidades que se derivan de ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos aromáticos polifuncionales y dioles, en los que las unidades que se derivan de ácidos aromáticos polifuncionales comprenden unidades que se derivan de al menos un diácido ftálico y al menos un diácido heterocíclico aromático de origen renovable.

45 El documento CN 103 570 925 A divulga un poliéster biodegradable que comprende adipato de dimetilo, ácido hexanodioico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, etilenglicol y dimetiléster del ácido furandicarboxílico.

El documento US 2013/095263 A1 divulga composiciones de poliéster hechas de ácido 2,5-furandicarboxílico o un éster del mismo o mezclas de los mismos, y 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol.

50 El documento US2015/001213 A1 divulga un proceso para preparar un producto polimérico que tiene una fracción de 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero para usarse en aplicaciones de botellas, películas o fibras.

55 El problema subyacente a esta invención es, por lo tanto, el de encontrar nuevas composiciones biodegradables que contengan al menos un poliéster que contenga ácido 2,5-furandicarboxílico y al menos un polímero seleccionado del grupo formado por polihidroxicanoatos y/o poliésteres de diácido-diol alifáticos y/o alifático-aromáticos capaces de garantizar un alto rendimiento de los productos obtenidos con su uso, y en particular una excelente trabajabilidad y propiedades mecánicas, junto con una alta propiedad de barrera contra el oxígeno y el dióxido de carbono.

60 Partiendo de este problema, ahora se ha descubierto sorprendentemente que es posible obtener composiciones que tengan las características mencionadas anteriormente.

Esta invención se refiere a composiciones biodegradables que comprenden, con respecto a la suma de componentes i. - iv.:

65 i) 20 - 60 %, preferiblemente 25 - 55 %, más preferiblemente 25 - 50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable;

ii) 20 - 70 %, preferiblemente 25 - 65%, en peso de al menos un polímero biodegradable que no es el poliéster i., seleccionado del grupo formado por polihidroxicarboxilatos y/o poliésteres de diácido-diol alifáticos y/o alifáticos-aromáticos que no son poliéster i., y sus mezclas;

iii) 0 - 50%, preferiblemente 3 - 45%, más preferiblemente 5 - 40% en peso de al menos un relleno;

iv) 0 - 30% en peso de fibras vegetales,

en las que el poliéster alifático-aromático biodegradable i. comprende:

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

a1) 85-65% en moles, preferiblemente 80-70% en moles, de unidades que se derivan del ácido 2,5-furandicarboxílico o un éster del mismo;

a2) 15-35% en moles, preferiblemente 20-30% en moles, de unidades que se derivan de al menos un ácido dicarboxílico saturado seleccionado del grupo formado por ácido adipico, ácido azelaico, ácido succínico, ácido sebáico, ácido brásico o un éster o un derivado de los mismos, preferiblemente ácido azelaico;

a3) 0 - 15% en moles, preferiblemente 0-10% en moles, de unidades que se derivan de al menos un ácido dicarboxílico saturado alifático que no es el ácido dicarboxílico saturado en el componente a2 y se selecciona preferiblemente del grupo formado por ácidos dicarboxílicos C₂-C₂₄, preferiblemente C₄-C₁₃, más preferiblemente C₄-C₁₁ saturados, o ésteres de los mismos.

a4) 0 - 5% en moles, preferiblemente 0.1 - 1% en moles, más preferiblemente 0.2 - 0.7% en moles, de unidades que se derivan de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado o un éster del mismo;

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

b1) 95 - 100% en moles, de unidades que se derivan de 1,2-etanodiol;

b2) 0 - 5% en moles, de unidades que se derivan de al menos un diol alifático saturado que no es el 1,2-etanodiol;

b3) 0 - 5% en moles, preferiblemente 0 - 3% en moles, de unidades que se derivan de al menos un diol alifático insaturado.

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

En cuanto se refiere a los dioles alifáticos saturados que no son 1,2-etanodiol (componente b2 del poliéster i.), éstos se seleccionan preferiblemente entre 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanol, dialquilenglicoles y polialquilenglicoles que tienen un peso molecular de 100 - 4000, tales como por ejemplo polietilenglicol, polipropilenglicol y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el componente diol que no es 1,2-etanodiol comprende al menos 50% en moles de uno o más dioles seleccionados entre 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol. Más preferiblemente dicho componente diol comprende o consiste en 1,4-butanodiol.

En cuanto se refiere a los dioles alifáticos insaturados (componente b3) del poliéster i., éstos se seleccionan preferiblemente entre cis 2-buteno-1,4-diol, trans 2-buteno-1,4-diol, 2-butino-1,4-diol, cis 2-penteno-1,5-diol, trans 2-penteno-1,5-diol, 2-pentino-1,5-diol, cis 2-hexeno-1,6-diol, trans 2-hexeno-1,6-diol, 2-hexino-1,6-diol, cis 3-hexeno-1,6-diol, trans 3-hexeno-1,6-diol, 3-hexino-1,6-diol.

Además del componente dicarboxílico y el componente diol, el poliéster i. de las composiciones de acuerdo con esta invención comprende preferiblemente unidades repetitivas que se derivan de al menos un hidroxiácido en una cantidad de entre 0 - 49%, preferiblemente entre 0 - 30%, en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Ejemplos de hidroxiácidos convenientes son los ácidos glicólico, hidroxibutírico, hidroxicaproico, hidroxivalérico, 7-hidroxioheptanoico, 8-hidroxicaproico o 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o lactidas.

Los hidroxiácidos pueden insertarse en la cadena como tales o también pueden haberse hecho reaccionar previamente con diácidos o dioles.

También pueden estar presentes moléculas largas con dos grupos funcionales, incluidos los grupos funcionales que no están en posición terminal, en cantidades no superiores al 10% en moles con respecto a los moles totales del

componente dicarboxílico. Ejemplos son ácidos dímeros, ácido ricinoleico y ácidos que incorporan grupos epoxi, incluidos polioxietilenos que tienen pesos moleculares entre 200 y 10,000.

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

Durante la preparación del poliéster i. de las composiciones de acuerdo con esta invención también se pueden añadir ventajosamente una o más moléculas con múltiples grupos funcionales en cantidades de entre 0.1 y 3% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico (incluido cualquier hidroxácido) para obtener productos ramificados. Ejemplos de estas moléculas son glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, triglicéridos ácidos, poligliceroles.

El peso molecular M_n del poliéster i. de las composiciones de acuerdo con esta invención es preferiblemente $\geq 20,000$, más preferiblemente $\geq 40,000$. En lo que respecta al índice de polidispersidad de los pesos moleculares, M_w/M_n , éste está en cambio preferiblemente entre 1.5 y 10, más preferiblemente entre 1.6 y 5 e incluso más preferiblemente entre 1.8 y 2.7.

Los pesos moleculares M_n y M_w se pueden medir mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La determinación se puede realizar con el sistema de cromatografía mantenido a 40 °C, utilizando un conjunto de tres columnas en serie (diámetro de partícula de 5 μm y porosidades de 500 unidades Å, 10,000 unidades Å y 100,000 unidades Å respectivamente), un detector de índice de refracción, hexafluoroisopropanol (HFIP) como eluyente (flujo 1 ml/min), utilizando poli(metacrilato de metilo) como estándar de referencia. Preferiblemente el poliéster i. de las composiciones de acuerdo con esta invención tiene una viscosidad inherente de más de 0.3 dl/g, preferiblemente entre 0.3 y 2 dl/g, más preferiblemente entre 0.4 y 1.2 dl/g (medida usando un viscosímetro Ubbelohde en relación 1:1 v/v de solución de diclorometano-ácido trifluoroacético a una concentración de 0.5 g/dl a 25°C).

El poliéster i. tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de entre 5°C y 60°C, medida mediante calorimetría diferencial de barrido.

El poliéster i. de las composiciones de acuerdo con esta invención es biodegradable. En el sentido de esta invención, por poliésteres biodegradables se entiende poliésteres biodegradables de acuerdo con la norma EN 13432.

El poliéster i. de las composiciones de acuerdo con esta invención pueden sintetizarse de acuerdo con cualquiera de los procesos conocidos en el estado de la técnica. En particular, pueden obtenerse ventajosamente mediante una reacción de policondensación.

Ventajosamente, el proceso de síntesis se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador adecuado. Como catalizadores adecuados se pueden citar, por ejemplo, compuestos organometálicos de estaño, por ejemplo derivados del ácido estannico, compuestos de titanio, por ejemplo titanato de ortobutilo, compuestos de aluminio, por ejemplo triisopropil-Al, compuestos de antimonio, zinc y circonio, y mezclas de los mismos.

En cuanto se refiere a los polímeros biodegradables que no son el poliéster i. (componente ii.), estos se seleccionan del grupo formado por polihidroxicanoatos y/o poliésteres de diácido-diol alifáticos y/o alifático-aromáticos que no son poliésteres i., y mezclas de los mismos.

En cuanto se refiere a los polihidroxicanoatos, éstos se seleccionan preferiblemente del grupo formado por poliésteres de ácido láctico, poli- ϵ -caprolactona, polihidroxiбутirato, polihidroxiбутirato-valerato, polihidroxiбутirato-propanoato, polihidroxiбутirato-hexanoato, polihidroxiбутirato-decanoato, polihidroxiбутirato-dodecanoato, polihidroxiбутirato-hexadecanoato, polihidroxiбутirato-octadecanoato, poli-3-hidroxiбутirato-4-hidroxiбутirato. Preferiblemente, el polihidroxicanoato en la composición comprende al menos 80% en peso de uno o más poliésteres de ácido láctico. En una realización preferida, dichos poliésteres de ácido láctico se seleccionan del grupo formado por ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico, el estereocomplejo poli-D-L-láctico, copolímeros que comprenden más del 50% en moles de dichos poliésteres de ácido láctico o mezclas de los mismos. Son particularmente preferidos los poliésteres de ácido láctico que contienen al menos un 95 % en peso de unidades repetitivas que se derivan de los ácidos L-láctico o D-láctico o combinaciones de los mismos que tienen un peso molecular M_w superior a 50,000 y una viscosidad de corte de entre 50 y 500 Pa.s., preferiblemente entre 100 y 300 Pa.s (medido de acuerdo con la norma ASTM D3835 a $T = 190^\circ\text{C}$, velocidad de corte = $1,000\text{ s}^{-1}$, $D = 1\text{ mm}$, $LID = 10$).

En una realización particularmente preferida de la invención, el poliéster de ácido láctico comprende al menos 95 % en peso de unidades que se derivan de ácido L-láctico, $\leq 5\%$ de unidades repetitivas que se derivan de ácido D-láctico, tiene un punto de fusión en el intervalo de 135-170°C, una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de 55 - 65°C y un MFR en el intervalo de 1-50 g/10 min (medido de acuerdo con la norma ISO 1133-1 a 190°C y 2.16 kilos). Ejemplos comerciales de poliésteres de ácido láctico que tienen estas propiedades son, por ejemplo, los productos de las marcas Ingeo^{MC} Biopolymer 4043D, 3251D y 6202D.

En cuanto se refiere a los poliésteres de diácido-diol (componente ii.) que no son poliéster i., éstos se seleccionan preferiblemente del grupo formado por poliésteres que comprenden:

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

- a11) 0 - 40%, preferiblemente 0 - 20%, en moles de uno o más diácidos aromáticos, sus ésteres o sales;
- a12) 60 - 100%, preferiblemente 80 - 100%, en moles de uno o más diácidos alifáticos, sus ésteres o sales;
- a21) 40 - 95 %, preferiblemente 45 - 80 %, en moles de uno o más diácidos aromáticos, sus ésteres o sales;
- a22) 5 - 60%, preferiblemente 20 - 55%, en moles de uno o más diácidos alifáticos, sus ésteres o sales;

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

- b1) 95 - 100% en moles de unidades que se derivan de al menos un diol alifático saturado;
- b2) 0 - 5% en moles de unidades que se derivan de al menos un diol alifático insaturado.

Preferiblemente, los ácidos dicarboxílicos aromáticos, los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, los ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados, los dioles alifáticos saturados y los dioles alifáticos insaturados para dichos poliésteres se seleccionan de los descritos anteriormente para el poliéster de acuerdo con esta invención (componente i.). Más preferiblemente dichos poliésteres de diácido-diol que no son poliéster i. se seleccionan del grupo formado por copolímeros de bloques o aleatorios del tipo poli(alquilato de alquilenos), poli(tereftalato de alquilenos-co-alquilato de alquilenos) o poli(2,5-furandicarboxilato de alquilenos-co-alquilato de alquilenos). Ejemplos preferidos de poliésteres de diácido-diol que no son poliéster i. se seleccionan del grupo formado por: poli(succinato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno), poli(adipato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno), poli(azelato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno), poli(sebacato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-adipato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-adipato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-adipato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(brasilato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-azelato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), sus copolímeros y mezclas.

En una realización preferida adicional de esta invención, dichos poliésteres de diácido-diol que no son poliéster i. se seleccionan del grupo formado por:

(A) poliésteres que comprenden unidades repetitivas que se derivan de ácidos dicarboxílicos aromáticos del tipo ácido ftálico, preferiblemente ácido tereftálico, ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos (AAPE-A) caracterizados por un contenido de unidades aromáticas comprendido entre 35 y 60% en moles, preferiblemente entre 40 y 55 % en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Los poliésteres AAPE-A se seleccionan

preferiblemente entre: poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno).

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

En otra realización preferida de esta invención, dichos poliésteres de diácido-diol que no son poliéster i. se seleccionan del grupo formado por: poli(succinato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno).

En una realización aún más preferida de esta invención, dichos poliésteres de diácido-diol que no son poliéster i. se seleccionan del grupo formado por: poli(succinato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno).

Los polímeros ii. de las composiciones de acuerdo con esta invención son biodegradables. En el sentido de esta invención, por polímeros biodegradables se entiende polímeros biodegradables de acuerdo con la norma EN 13432.

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

Por el término almidón se entiende en el presente documento todos los tipos de almidón, es decir: harina, almidón nativo, almidón hidrolizado, almidón desestructurado, almidón gelatinizado, almidón plastificado, almidón termoplástico, biorrellenos que comprenden almidón complejo o mezclas de los mismos. De acuerdo con la invención son particularmente adecuados almidones tales como almidón de patata, maíz, tapioca y guisantes.

Se han demostrado como especialmente ventajosos los almidones que se pueden desestructurar fácilmente y que tienen pesos moleculares iniciales elevados, como por ejemplo el almidón de patata o de maíz.

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

Por almidón desestructurado se hace referencia en el presente documento a las enseñanzas incluidas en las patentes EP-0 118 240 y EP-0 327 505, dicho almidón significa almidón que ha sido procesado para estar sustancialmente libre de las denominados "cruces de Malta" bajo un microscopio óptico con luz polarizada y los llamados "fantasmas" bajo un microscopio óptico de contraste de fases.

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

Preferiblemente, el almidón se desestructura en presencia de 1 - 40% en peso con respecto al peso del almidón de uno o más plastificantes seleccionados entre agua y polioles que tienen de 2 a 22 átomos de carbono. En cuanto al agua, esta también puede ser la que se encuentra naturalmente en el almidón. Entre los polioles se prefieren los polioles que tienen de 1 a 20 grupos hidroxilo que contienen de 2 a 6 átomos de carbono, sus éteres, tioéteres y ésteres orgánicos e inorgánicos. Ejemplos de polioles son glicerina, diglicerol, poliglicerol, pentaeritritol, etoxilato de

poliglicerol, etilenglicol, polietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, monoacetato de sorbitol, diacetato de sorbitol, monoetoxilato de sorbitol, dietoxilato de sorbitol y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el almidón se desestructura en presencia de glicerol o una mezcla de plastificantes que comprende glicerol, que contiene más preferiblemente entre 2 y 90% en peso de glicerol. Preferiblemente el almidón desestructurado y entrelazado de acuerdo con esta invención comprende entre 1 y 40% en peso de plastificantes con respecto al peso del almidón.

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

En una realización preferida de esta invención, el relleno comprende talco, carbonato de calcio o mezclas de los mismos, presentes en forma de partículas que tienen un diámetro aritmético medio inferior a 10 micrómetros, medido teniendo en cuenta el eje mayor de las partículas. De hecho, se ha descubierto que los rellenos del tipo antes mencionado que no se caracterizan por dicho diámetro medio aritmético mejoran significativamente menos las características de desintegrabilidad, durante el compostaje industrial, de los objetos moldeados que las contienen. Sin desear estar ligado a ninguna teoría específica, se considera que cuando se utilizan en las composiciones de acuerdo con la invención, dichos rellenos se estratifican y aglomeran durante la etapa de moldeo, frenando así la acción de los agentes responsables de la desintegración del cuerpo moldeado.

En la composición de acuerdo con esta invención, las fibras vegetales (componente iv.) se seleccionan preferiblemente entre fibras de celulosa, harina de madera, fibras de cannabis, residuos de lignocelulosa procedentes de materias primas de origen vegetal, como por ejemplo plantas de cardo y girasol, y recortes de pasto. Las composiciones de acuerdo con esta invención comprenden preferiblemente hasta un 30% en peso de fibra vegetal (componente iv.). De hecho, se ha descubierto que tal contenido tiene el efecto de mejorar significativamente las características de disgregabilidad de la composición polimérica, permitiendo al mismo tiempo fabricar artículos que tienen una temperatura de deflexión térmica elevada bajo carga y una estabilidad dimensional particularmente alta, permitiendo así preparar composiciones que también están desprovistas de rellenos.

En una realización preferida, la composición de acuerdo con esta invención comprende del 5 al 25% en peso de fibra vegetal. En particular, este contenido de fibra vegetal es particularmente adecuado para su uso en la composición de acuerdo con esta invención en técnicas de moldeo por inyección.

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

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

Los ejemplos particularmente preferidos de composiciones de acuerdo con esta invención son:

- Composiciones A, que comprenden, con respecto a la suma de los componentes i. - iv.:

- i) 20 - 60 %, preferiblemente 25 - 55 %, más preferiblemente 25 - 50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;
- ii) 20 - 70 %, preferiblemente 25 - 65 %, en peso de al menos un polihidroxialcanoato;
- iii) 0 - 50 %, preferiblemente 3 - 45 %, más preferiblemente 5 - 40% en peso de al menos un relleno;
- iv) 0 - 30% en peso de fibras vegetales.

- Composiciones B, que comprenden, con respecto a la suma de los componentes i. - iv.:

- i) 20 - 60 %, preferiblemente 25 - 55 %, más preferiblemente 25 - 50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;
- ii) 20 - 70%, preferiblemente 25 - 65%, en peso de al menos un poliéster de diácido-diol alifático;
- iii) 0 - 50%, preferiblemente 3 - 45%, más preferiblemente 5 - 40% en peso de al menos un relleno;
- iv) 0 - 30% en peso de fibras vegetales.

- Composiciones C, que comprenden, con respecto a la suma de los componentes i. - iv.:

- i) 20 - 60 %, preferiblemente 25 - 55 %, más preferiblemente 25 - 50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;

- ii) 20 - 70%, preferiblemente 25 - 65%, en peso de al menos un poliéster de diácido-diol alifático-aromático;
- iii) 0 - 50%, preferiblemente 3 - 45%, más preferiblemente 5 - 40% en peso de al menos un relleno;
- iv) 0 - 30% en peso de fibras vegetales.

5 - Composiciones D, que comprenden, con respecto a la suma de los componentes i. - iii.:

i) 20 - 60 %, preferiblemente 25 - 55 %, más preferiblemente 25 - 50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;

ii) 20 - 70 %, preferiblemente 25 - 65 %, en peso de al menos un polihidroxialcanoato;

10 iii) 3 - 45%, más preferiblemente 5 - 40% en peso de al menos un relleno.

- Composiciones E, que comprenden, con respecto a la suma de los componentes i. - iii.:

i) 20 - 60 %, preferiblemente 25 - 55 %, más preferiblemente 25 - 50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;

ii) 20 - 70%, preferiblemente 25 - 65%, en peso de al menos un poliéster de diácido-diol alifático;

15 iii) 3 - 45%, más preferiblemente 5 - 40% en peso de al menos un relleno.

- Composiciones F, que comprenden, con respecto a la suma de los componentes i. - iii.:

i) 20 - 60 %, preferiblemente 25 - 55 %, más preferiblemente 25 - 50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;

ii) 20 - 70%, preferiblemente 25 - 65%, en peso de al menos un poliéster de diácido-diol alifático-aromático;

20 iii) 3 - 45%, más preferiblemente 5 - 40% en peso de al menos un relleno.

- Composiciones G, que comprenden, con respecto a la suma de los componentes i. - iv.:

i) 25 - 50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;

ii) 25 - 65% en peso de al menos un polihidroxialcanoato;

30 iii) 0 - 50%, preferiblemente 3 - 45%, más preferiblemente 5 - 40% en peso de al menos un relleno;

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

- Composiciones H, que comprenden, con respecto a la suma de los componentes i. - iv.:

i) 25 - 50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;

ii) 25 - 65% en peso de al menos un poliéster de diácido-diol alifático;

35 iii) 0 - 50%, preferiblemente 3 - 45%, más preferiblemente 5 - 40% en peso de al menos un relleno;

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

- Composiciones I, que comprenden, con respecto a la suma de los componentes i. - iv.:

i) 25 - 50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;

ii) 25 - 65% en peso de al menos un poliéster de diácido-diol alifático-aromático;

40 iii) 0 - 50%, preferiblemente 3 - 45%, más preferiblemente 5 - 40% en peso de al menos un relleno;

45 iv) 0 - 30% en peso de fibras vegetales.

Además de los componentes i. -iv. las composiciones de acuerdo con esta invención también pueden comprender hasta un 5% en peso con respecto al peso total de la composición de un agente entrelazante y/o extensor de cadena. El agente entrelazante y/o extensor de cadena mejora la estabilidad a la hidrólisis y se selecciona de compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido o divinil éter y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el agente entrelazante y/o extensor de cadena comprende al menos un compuesto que contiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato. Más preferiblemente, el agente entrelazante y/o extensor de cadena comprende al menos 25% en peso de uno o más compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato. Particularmente preferidas son mezclas de compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato con compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos epóxido, incluso más preferiblemente que comprenden al menos 75% en peso de compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato.

Los compuestos con dos o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato se seleccionan preferiblemente entre diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4-difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenilen-4-cloro, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4,4-difenileno, diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4-difenilmetano, diisocianato de 3-metil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de difeniléter, diisocianato de 2,4-ciclohexano, diisocianato de 2,3-ciclohexano, diisocianato de 2,4-ciclohexil 1-metilo, diisocianato de 2,6-ciclohexil 1-metilo, bis-(isocianato ciclohexil)metano, triisocianato de 2,4,6-tolueno, Triisocianato de 2,4,4-difeniléter, poliisocianatos de polimetilen-polifenilo, diisocianato de metilendifenilo, triisocianato de trifenilmetano,

isocianato de 3,3'-ditolilen-4,4'-diisocianato, bis(2-metil-fenilisocianato) de 4,4'-metileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,3-ciclohexileno, diisocianato de 1,2-ciclohexileno y sus mezclas. En una realización preferida, el compuesto que incluye grupos isocianato es diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

- 5 En lo que respecta a los compuestos con dos y múltiples grupos funcionales que incorporan grupos peróxido, éstos se seleccionan preferiblemente entre peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de isononanoilo, di-(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa, alfa'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) y sus mezclas.

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

- 25 Ejemplos de compuestos con dos o múltiples grupos funcionales, incluidos grupos epóxido, que pueden usarse ventajosamente en la composición de acuerdo con esta invención son todos los poliepóxidos procedentes de aceites epoxilados y/o estiren-glicidil-éter-metacrilato de metilo, éter glicídico, metacrilato de metilo, incluidos en un intervalo de pesos moleculares de 1,000 a 10,000 y que tienen un índice de epóxido por molécula en el intervalo de 1 a 30 y preferiblemente de 5 a 25, y epóxidos seleccionados del grupo que comprende: dietilenglicol diglicidil éter, polietilenglicol diglicidil éter, glicerol poliglicidil éter, diglicerol poliglicidil éter, 1,2-epoxibutano, poliglicerol poliglicidil éter, diepóxido de isopreno y diepóxidos cicloalifáticos, 1,4-ciclohexandimetanol diglicidil éter, glicidil 2-metilfenil éter, glicerol propoxilato triglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, sorbitol poliglicidil éter, glicerol diglicidil éter, meta-xilenodiamina tetraglicidil éter y bisfenol A diglicidil éter y sus mezclas.

- 35 También se pueden usar catalizadores junto con compuestos con dos o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epóxido, anhídrido y éter divinílico en la composición de acuerdo con esta invención para aumentar la reactividad de los grupos reactivos. En el caso de los poliepóxidos se utilizan preferiblemente sales de ácidos grasos, incluso más preferiblemente estearatos de calcio y de zinc.

- 40 En una realización particularmente preferida de la invención, el agente entrelazante y/o extensor de cadena en la composición comprende compuestos que incluyen grupos isocianato, preferiblemente diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y/o que incluyen grupos carbodiimida, y/o que incluyen grupos epóxido, preferiblemente del tipo estireno-glicidil éter-metilmetacrilato.

- 45 Además de los componentes i.-iv. las composiciones de acuerdo con esta invención también pueden comprender hasta un 15%, preferiblemente hasta un 10%, más preferiblemente hasta un 5% en peso con respecto al peso total de la composición de un polímero que no es biodegradable.

- 50 El polímero que no es biodegradable se selecciona ventajosamente del grupo formado por polímeros vinílicos, poliésteres de diácido-diol que no son poliéster, i. o ii., poliamidas, poliuretanos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y mezclas de los mismos.

- De los polímeros vinílicos, los preferidos son: polietileno, polipropileno, sus copolímeros, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, acetato de polietilvinilo y alcohol polietilenvinílico, poliestireno, polímeros vinílicos clorados, poliácridatos.

- 55 Entre los polímeros vinílicos clorados, deben entenderse incluidos en el presente documento, además del cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, cloruro de polietileno, poli(cloruro de vinilo - acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo - etileno), poli(cloruro de vinilo - acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo - etileno), poli(cloruro de vinilo - propileno), poli(cloruro de vinilo - estireno), poli(cloruro de vinilo - isobutileno) y copolímeros en los que el cloruro de polivinilo representa más del 50% en moles. Dichos copolímeros pueden ser copolímeros aleatorios, en bloque o alternantes. En cuanto a los poliésteres de diácido-diol que no son poliéster, i. o ii., éstos se seleccionan preferiblemente del grupo formado por poliésteres que comprenden:

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

65

a11) 50 - 100 % en moles, preferiblemente 60 - 100 % en moles de uno o más diácidos aromáticos, sus ésteres o sales;

a12) 0 - 50% en moles, preferiblemente 0 - 40% en moles de uno o más diácidos alifáticos, sus ésteres o sales;

5 b) un componente diol que comprende unidades derivadas con respecto al total del componente diol:

b1) 95 - 100% en moles de unidades que se derivan de al menos un diol alifático saturado;

b2) 0 - 5% en moles de unidades que se derivan de al menos un diol alifático insaturado.

10 Preferiblemente, los ácidos dicarboxílicos aromáticos, los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, los ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados, los dioles alifáticos saturados y los dioles alifáticos insaturados para dichos poliésteres se seleccionan de los descritos anteriormente para el poliéster de acuerdo con esta invención (componente i. y ii.). Más preferiblemente dichos poliésteres de diácido-diol que no son poliéster i. y ii. se seleccionan del grupo formado por poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), poli(2,5-furandicarboxilato de etileno), poli(2,5-furandicarboxilato de polipropileno), poli(2,5-furandicarboxilato de butileno), y

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

45 En lo que respecta a las poliamidas en las composiciones de acuerdo con esta invención, éstas se seleccionan preferiblemente del grupo formado por poliamidas 6 y 6,6, poliamidas 9 y 9,9, poliamidas 10 y 10,10, poliamidas 11 y 11,11, poliamidas 12 y 12,12 y sus combinaciones del tipo 6/9, 6/10, 6/11, 6/12, sus mezclas y copolímeros tanto aleatorios como en bloque.

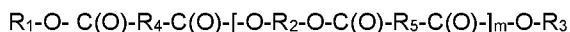
50 Preferiblemente, los policarbonatos en las composiciones de acuerdo con esta invención se seleccionan del grupo formado por carbonatos de polialquileno, más preferiblemente carbonatos de polietileno, carbonatos de polipropileno, carbonatos de polibutileno, sus mezclas y copolímeros aleatorios y de bloques.

55 Entre los poliéteres, los preferidos son los seleccionados del grupo formado por polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, sus copolímeros y mezclas que tienen pesos moleculares de 70,000 a 500,000.

60 Además de los componentes i. -iv. las composiciones de acuerdo con esta invención preferiblemente también comprenden al menos otro componente seleccionado del grupo formado por plastificantes, estabilizadores UV, lubricantes, agentes nucleantes, tensioactivos, agentes antiestáticos, pigmentos, agentes retardantes de llama, agentes compatibilizantes, lignina, ácidos orgánicos, antioxidantes, agentes contra el moho, ceras y coadyuvantes de proceso.

65 En lo que respecta a los plastificantes, en las composiciones de acuerdo con esta invención están preferiblemente presentes, además de cualquier plastificante usado preferiblemente para la preparación del almidón desestructurado y descrito anteriormente, uno o más plastificantes seleccionados del grupo formado por ftalatos, tales como por ejemplo ftalato de diisononilo, trimelitatos, tales como por ejemplo ésteres de ácido trimelítico con monoalcoholes C₄-

C₂₀ seleccionados preferiblemente del grupo formado por n-octanol y n-decanol, así como ésteres alifáticos que tienen la siguiente estructura:



en la cual:

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

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

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

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

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

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

Los lubricantes se seleccionan preferiblemente entre ésteres y sales metálicas de ácidos grasos tales como, por ejemplo, estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de aluminio y estearato de acetilo. Preferiblemente las composiciones de acuerdo con esta invención comprenden hasta un 1% en peso de lubricantes, más preferiblemente hasta un 0.5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Los ejemplos de agentes nucleantes incluyen la sal sódica de sacarina, silicato de calcio, benzoato de sodio, titanato de calcio, nitrato de boro, polipropileno isotáctico y PLA de bajo peso molecular. Estos aditivos se añaden preferiblemente en cantidades de hasta el 10% en peso y más preferiblemente entre el 2 y el 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

Si es necesario, también se pueden añadir pigmentos, por ejemplo dióxido de titanio, arcillas, ftalocianina de cobre, silicatos, óxidos e hidróxidos de hierro, negro de carbón y óxido de magnesio. Estos aditivos se añaden preferiblemente hasta un 10% en peso.

El proceso de producción de las composiciones de acuerdo con esta invención puede tener lugar de acuerdo con cualquiera de los procesos conocidos en el estado de la técnica. Ventajosamente, las composiciones de acuerdo con esta invención se obtienen mediante procesos de extrusión en los que los componentes poliméricos se mezclan en estado fundido. Al extrudir la composición, los componentes se pueden alimentar todos juntos o uno o más de ellos se pueden alimentar por separado a lo largo de la extrusora.

Las composiciones de acuerdo con esta invención son extremadamente adecuadas en numerosas aplicaciones prácticas para la fabricación de productos tales como, por ejemplo, películas, fibras, telas no tejidas, láminas, artículos moldeados, termoformados, soplados o expandidos y artículos laminados, incluido el uso de la técnica de recubrimiento por extrusión.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención son biodegradables. En el sentido de esta invención se entiende por composiciones biodegradables aquellas que se caracterizan por una desintegración superior al 90% en 90 días de acuerdo con la norma ISO 20200:2004.

Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la presente invención son biodegradables de acuerdo con la norma EN 13432.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención se caracterizan por valores del módulo G', obtenidos a 70°C mediante análisis mecánico-torsional dinámico (DMTA), superiores a 40 MPa, preferiblemente superiores a 50 MPa.

Las composiciones de acuerdo con esta invención se caracterizan por altas propiedades de barrera contra el oxígeno, el dióxido de carbono y el vapor de agua.

Las composiciones de acuerdo con esta invención tienen:

- una barrera de permeabilidad contra el oxígeno inferior a $20 \text{ (cm}^3 \times \text{mm)}/(\text{m}^2 \times 24 \text{ h} \times \text{bar})$ medida a 23°C - 50% de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM F2622-08, y
- una barrera de permeabilidad contra el dióxido de carbono inferior a $45 \text{ (cm}^3 \times \text{mm)}/(\text{m}^2 \times 24 \text{ h} \times \text{bar})$ medida a 23°C - 50% de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM F2476-05, y
- una barrera de permeabilidad contra la transmisión de vapor de agua (WVTR) inferior a $80 \text{ (g} \times 30 \text{ }\mu\text{m)}/(\text{m}^2 \times 24 \text{ h})$ medida a 23°C - 50% de gradiente de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM E96.

El índice de flujo volumétrico en estado fundido (MVR) de las composiciones de acuerdo con esta invención está comprendido entre 1 y $40 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$, preferiblemente 2 y $30 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$, medido a 190°C , 2.16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133-1.

Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la presente invención se caracterizan por excelentes propiedades mecánicas, en particular alta resistencia a la tracción, alargamiento y módulo de tracción.

Esta invención también se refiere a artículos que comprenden la composición de acuerdo con esta invención. Ejemplos de productos que comprenden la composición de acuerdo con esta invención son:

- películas, tanto monoorientadas como biorientadas, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
- películas para uso en el sector agrícola como películas para cobertura;
- películas que pueden ser estiradas, incluidas películas adhesivas para productos alimenticios, para balas en la agricultura y para envolver basura;
- bolsas y revestimientos para la recogida de productos orgánicos, como la recogida de residuos de comida y recortes de césped;
- envases termoformados para alimentos, tanto monocapa como multicapa, como por ejemplo envases para leche, yogur, carne, bebidas, etc.;
- recubrimientos obtenidos mediante la técnica de recubrimiento por extrusión;
- laminados multicapa con capas de papel, plásticos, aluminio, películas metalizadas;
- perlas expandidas o expandibles para la producción de piezas formadas por sinterización;
- productos expandidos y semiexpandidos, incluidos bloques expandidos formados por partículas preexpandidas;
- láminas expandidas, láminas expandidas termoformadas, recipientes obtenidos a partir de éstos para envasado de alimentos;
- envases en general para frutas y hortalizas;
- compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejo, almidón natural, harinas, otros agentes de relleno de origen vegetal natural o inorgánico, como rellenos;
- fibras, microfibras, fibras compuestas con un núcleo que comprende polímeros rígidos tales como PLA, PET, PTT, etc., y una cubierta exterior en el material de la invención, fibras compuestas deblens, fibras que tienen varias secciones transversales desde redondas hasta multilobuladas, fibras floculares, tejidos y telas no tejidas hiladas o termoadheridas para los sectores sanitario, de salud, agrícola y vestuario.

También se puede utilizar en aplicaciones como sustituto del PVC plastificado.

Las composiciones de acuerdo con esta invención también son particularmente adecuadas para su uso en moldeo por inyección y termoformado e hilado.

Las características de las composiciones de acuerdo con esta invención permiten de hecho fabricar artículos moldeados por inyección o termoformados que tienen una alta temperatura de deflexión térmica (HDT) y una alta estabilidad dimensional. Por ejemplo, las composiciones de acuerdo con esta invención son particularmente adecuadas para la producción de cubiertos, platos y vasos desechables, recipientes rígidos, cápsulas para el suministro de bebidas, preferiblemente bebidas calientes, tapas y envases, y envases para alimentos que pueden calentarse en hornos convencionales y de microondas.

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

En lo que respecta al proceso de moldeo por termoformado, las composiciones de acuerdo con esta invención pueden moldearse de acuerdo con métodos conocidos por los expertos en la técnica, partiendo por ejemplo de láminas, losas o películas, bajo presión o bajo vacío. Esta invención también se refiere a dichas láminas, losas o películas que comprenden la composición de acuerdo con esta invención utilizada para la producción de artículos moldeados mediante termoformado.

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

En lo que respecta al moldeo por inyección, las composiciones de acuerdo con esta invención tienen la ventaja adicional de que pueden alimentarse a maquinaria convencional sin requerir cambios sustanciales en las condiciones normales de trabajo, en comparación con otros polímeros convencionales tales como, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno y ABS. Preferiblemente, en el caso de objetos que tengan un espesor máximo del orden de 1 milímetro, éstos se pueden moldear usando una temperatura de fusión de 180 - 240°C, una presión oleodinámica de 7 a 110 bar, un tiempo de enfriamiento de 3 a 15 segundos y un tiempo de ciclo de 10 a 30 segundos.

En una realización particularmente preferida, los artículos moldeados por inyección que comprenden las composiciones de acuerdo con esta invención se someten a tratamientos de recocido en caliente a temperaturas entre 70 y 150°C. Esta invención también se refiere a artículos obtenidos mediante tratamientos de recocido (conocidos como productos recocidos).

Dichos tratamientos de recocido pueden realizarse ventajosamente en ambientes no confinados a temperatura constante, por ejemplo dentro de estufas. En este caso los tratamientos de recocido se llevan a cabo preferiblemente a temperaturas entre 80 y 150°C y con tiempos de residencia de 30 s - 60 min, preferiblemente 40 s - 30 min e incluso más preferiblemente 40 s - 5 min, siendo así particularmente ventajoso desde el punto de vista de la producción. Las condiciones específicas que deben usarse variarán dependiendo de las dimensiones del objeto que debe someterse a un tratamiento de recocido y del nivel de resistencia al calor requerido por la aplicación. En general, en el caso de objetos gruesos es preferible utilizar temperaturas más altas o tiempos de residencia más largos.

Dichos tratamientos de recocido también se pueden llevar a cabo en ambientes confinados, por ejemplo dentro de moldes precalentados a temperatura constante, preferiblemente de 80 a 100°C durante 1 a 5 minutos. Las condiciones específicas que deben utilizarse variarán dependiendo de las dimensiones del objeto sometido a tratamiento de recocido. En general, en el caso de objetos gruesos es preferible utilizar tiempos de residencia más largos.

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

Ejemplos

La síntesis de los componentes i, ii-1, ii-3, ii-4 se llevó a cabo en una planta de polimerización por lotes en un recipiente de acero inoxidable con un volumen geométrico de 0.07 m³. El reactor está equipado con entrada de nitrógeno, sistema de calentamiento de aceite circulante, aparato de agitación equipado con motor eléctrico, línea de destilación con columna (empaquetado estructurado), condensador y recipiente colector, línea de vacío con condensador, trampa de frío y una bomba rotativa para vacío.

Componente i: Poli(azelato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno)

Se alimentaron al reactor 12.3 kg de ácido 2,5-furandicarboxílico, 4.95 kg de ácido azelaico, 9.79 kg de etilenglicol, 58.1 g de glicerol y 8 g de Tyzor® TE bajo una capa de nitrógeno y luego 3 ciclos de vacío/nitrógeno, con el fin de eliminar el agua y las trazas de oxígeno del recipiente. La temperatura se elevó gradualmente hasta 220°C y la reacción se llevó a cabo, en flujo de nitrógeno, hasta que la conversión alcanzó el 140% (calculada como la relación entre la cantidad de destilado y la cantidad teórica de agua estequiométrica). Después de esto, se aplicó una rampa de vacío a 200 mbar en aproximadamente 30 minutos para eliminar el gran exceso de etilenglicol. La presión se ajustó a presión ambiente bombeando nitrógeno al reactor y, después de la adición de Tyzor® TnBT, la presión se redujo gradualmente desde presión atmosférica hasta alto vacío ($p < 2$ mbar) en 45 minutos y la temperatura se ajustó a 238°C. La polimerización se llevó a cabo hasta que se alcanzó el peso molecular deseado. El peso molecular se estimó mediante el esfuerzo de torsión medido en el eje de agitación. Al final de la etapa de polimerización, se neutralizó el vacío bombeando nitrógeno al interior del recipiente. A continuación se descargó el polímero en forma de hebra, se enfrió en un baño de agua fría, se peletizó mediante una máquina peletizadora y se secó.

Componente ii-1: Poli(succinato de 1,4-butileno)

Se alimentaron al reactor bajo una capa de nitrógeno 13.7 kg de ácido succínico, 12.0 kg de 1,4-butanodiol, 42.7 g de glicerol y 2 g de Tyzor®TE y la temperatura se elevó hasta 230°C gradualmente. La reacción se llevó a cabo, en flujo de nitrógeno, hasta que la conversión alcanzó el 130% (calculada como la relación entre la cantidad de destilado y la cantidad teórica de agua estequiométrica). Después de la adición de 20 g de Tyzor®TnBT, la presión se redujo gradualmente desde la presión atmosférica hasta un alto vacío ($p < 2$ mbar) en 45 minutos y la temperatura se ajustó a 235°C. La polimerización se llevó a cabo hasta que se alcanzó el peso molecular deseado. El peso molecular se estimó mediante el esfuerzo de torsión medido en el eje de agitación. Al final de la etapa de polimerización, se neutralizó el vacío bombeando nitrógeno al interior del recipiente. A continuación se descargó el polímero en forma de hebra, se enfrió en un baño de agua fría, se peletizó mediante una máquina peletizadora y se secó.

Componente ii-2: Ácido poliláctico Ingeo 3251D, MFR 35/10 min (a 190°C, 2.16 kg).

Componente ii-3: Poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno)

Se alimentaron al reactor bajo una capa de nitrógeno 7.22 kg de ácido tereftálico, 5.01 kg de ácido adipico, 2.77 kg de ácido azelaico, 10.83 kg de 1,4-butanodiol, 4.26 g de glicerol y 2 g de Tyzor®TE y la temperatura se elevó

gradualmente hasta 220°C. La reacción se llevó a cabo, en flujo de nitrógeno, hasta que la conversión alcanzó el 120% (calculada como la relación entre la cantidad de destilado y la cantidad teórica de agua estequiométrica). Después de la adición de Tyzor®TnBT, la presión se redujo gradualmente desde presión atmosférica hasta alto vacío ($p < 2$ mbar) en 45 minutos y la temperatura se ajustó a 235°C. La polimerización se llevó a cabo hasta que se alcanzó el peso molecular deseado. El peso molecular se estimó mediante el esfuerzo de torsión medido en el eje de agitación. Al final de la etapa de polimerización, se neutralizó el vacío bombeando nitrógeno al interior del recipiente. A continuación se descargó el polímero en forma de hebra, se enfrió en un baño de agua fría, se peletizó mediante una máquina peletizadora y se secó.

Componente ii-4: Poli(sebacato de 1,2-etileno)

Se alimentaron al reactor bajo una capa de nitrógeno 17.7 kg de ácido sebácico, 6.25 kg de etilenglicol, 40.4 g de glicerol y 2 g de Tyzor®TE y la temperatura se elevó hasta 220°C gradualmente. La reacción se llevó a cabo, en flujo de nitrógeno, hasta que la conversión alcanzó el 105% (calculada como la relación entre la cantidad de destilado y la cantidad teórica de agua estequiométrica). Después de la adición de Tyzor®TnBT, la presión se redujo gradualmente desde presión atmosférica hasta alto vacío ($p < 2$ mbar) en 45 minutos y la temperatura se ajustó a 235°C. La polimerización se llevó a cabo hasta que se alcanzó el peso molecular deseado. El peso molecular se estimó mediante el esfuerzo de torsión medido en el eje de agitación. Al final de la etapa de polimerización, se neutralizó el vacío bombeando nitrógeno al interior del recipiente. A continuación se descargó el polímero en forma de hebra, se enfrió en un baño de agua fría, se peletizó mediante una máquina peletizadora y se secó.

Componente iii: Talco micronizado que tiene un diámetro medio de 1 micrómetro (distribución del tamaño de partículas mediante un sedígrafo de acuerdo con la norma ISO 13317-3), calidad comercial Jetfine 3CA de Imerys.

Componente iv: fibra de celulosa fibrilar que tiene una longitud media de fibra de 550 micrómetros LID = calidad comercial C10 de 18 Alpha-Cel de International Fiber Europe NV.

Las composiciones reportadas en la Tabla 1 se alimentaron respectivamente a una extrusora de doble tornillo que rotan conjuntamente modelo MCM 25 HT Icma San Giorgio en las siguientes condiciones operativas:

Diámetro del tornillo (D) = 25 mm;

LID = 52;

Velocidad de rotación = 200 rpm;

Perfil de temperatura = 50 - 180 - 190x9 - 180 - 150x2°C;

Rendimiento 10.1 kg/h.

Tabla 1 - Composiciones

Ejemplo	Componentes (% en peso)						
	i	ii-1	ii-2	ii-3	ii-4	iii	iv
1	45	44	-	-	-	11	-
2	40	40	-	-	-	10	10
3	35.4	-	34	-	-	30.6	-
4	35.4	-	44	-	-	20.6	-
5	31.4	-	43	15	-	10.6	-
6	36.4	-	38	-	-	25.6	-
7	34.6	-	36.2	-	4.8	24.4	-

El índice de flujo volumétrico en estado fundido (MVR) de los gránulos así obtenidos se mide a 190°C, 2.16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133-1 (valores en la Tabla 2).

Las propiedades de barrera se han determinado en películas de 160-190 µm fabricadas con las composiciones preparadas de acuerdo con los Ejemplos 1-7. Dichas películas fueron sometidas a recocido a temperaturas entre 60 y 120 °C y con tiempos de residencia entre 0.5 y 5 minutos.

Las propiedades de barrera (valores en la Tabla 2) se han determinado mediante mediciones de permeabilidad realizadas en un permeabilímetro Extrasolution Multiperm a 23°C - 50% de humedad relativa, de acuerdo con la norma ASTM F2622-08 para oxígeno y la norma ASTM F2476-05 para dióxido de carbono, y medidas a 23°C - 50% de gradiente de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM E96 para vapor de agua.

Los gránulos así obtenidos se moldearon luego por inyección en una prensa modelo Engel Victory 120 en una cavidad de molde que tenía la geometría de una placa rectangular (ancho = 70 mm, largo = 80 mm, espesor = 1 mm), usando las siguientes condiciones de operación para el moldeo por inyección:

Temperatura de inyección = 200°C

Presión oleodinámica = 70 bar

Tiempo de llenado del molde = 0.6 s

Presión de mantenimiento = 500 bar

Tiempo de espera = 2 s

Tiempo de enfriamiento = 6 s

Tiempo de ciclo = 12 s

Velocidad de rotación del tornillo (RPM) = 90.

- 5 A partir de estas placas rectangulares, se obtuvieron barras (longitud 30 mm, ancho 6 mm, espesor 1 mm), que luego se sometieron a análisis mecánico-torsional dinámico (DMTA) en modo torsional utilizando un reómetro rotacional Ares G2 de TA Instrument. Las muestras se calentaron de 25°C a 120°C a 3°C/min imponiendo una deformación del 0.1% y una frecuencia de 1 Hz. Las composiciones se caracterizaron a 70°C mediante los valores de G' mostrados en la Tabla 2 siguiente.

10

Tabla 2 – Caracterización

Ejemplo	MVR (cm ³ /10 min)	P (O ₂) $\frac{\text{cm}^3 \times \text{mm}}{\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{bar}}$	P(CO ₂) $\frac{\text{cm}^3 \times \text{mm}}{\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{bar}}$	WVTR $\frac{\text{g} \times 30\mu\text{m}}{\text{m}^2 \times 24\text{h}}$	G' (MPa)
1	9.2	4.8	23.4	34	52
2	8.6	13.1	24.5	73	67
3	16.1	2.9	12.6	21	118
4	9.1	3.5	14.5	31	143
5	11.9	9.1	35.9	34	113
6	7.7	3.2	13.5	12	160
7	8.9	5.0	20.2	10	168

15

Se realizaron pruebas de desintegración en muestras de 25 mm de largo, 25 mm de ancho y 0.6 mm de espesor en condiciones de compostaje controladas de acuerdo con la norma ISO20200: 2004 "Plásticos - Determinación del grado de desintegración de materiales plásticos en condiciones de compostaje simuladas en una prueba a escala de laboratorio" a 58°C. Todas las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 1-7 muestran una pérdida de peso por desintegración superior al 90 % en 90 días.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones biodegradables que comprenden, con respecto a la suma de componentes i. - iv.:

- 5 i) 20 - 60 % en peso de al menos un poliéster biodegradable;
- ii) 20 - 70 % en peso de al menos un polímero biodegradable que no es el poliéster i., seleccionado del grupo formado por polihidroxicanoatos y/o poliésteres de diácido-diol alifáticos y/o alifáticos-aromáticos que no son poliéster i., y sus mezclas;
- 10 iii) 0 - 50% en peso de al menos un relleno;
- iv) 0 - 30% en peso de fibras vegetales,

en las que el poliéster biodegradable i. comprende:

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

- 15 a1) 85-65% en moles de unidades que se derivan del ácido 2,5-furandicarboxílico o un éster del mismo;
- a2) 15-35% en moles de unidades que se derivan de al menos un ácido dicarboxílico saturado seleccionado del grupo formado por ácido adípico, ácido azelaico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido brasílico o un éster o un derivado de los mismos, preferiblemente ácido azelaico;
- 20 a3) 0 - 15% en moles de unidades que se derivan de al menos un ácido dicarboxílico saturado alifático que no es el ácido dicarboxílico saturado en el componente a2 y se selecciona preferiblemente del grupo formado por ácidos dicarboxílicos C₂-C₂₄, preferiblemente C₄-C₁₃, más preferiblemente C₄-C₁₁ saturados, o ésteres de los mismos.
- a4) 0 - 5% en moles de unidades que se derivan de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado o un éster del mismo;

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

- b1) 95 - 100% en moles, de unidades que se derivan de 1,2-etanodiol;
- b2) 0 - 5% en moles, de unidades que se derivan de al menos un diol alifático saturado que no es el 1,2-etanodiol;
- 30 b3) 0 - 5% en moles de unidades que se derivan de al menos un diol alifático insaturado.

2. Composiciones biodegradables de acuerdo con la reivindicación 1 que comprenden, con respecto a la suma de componentes i. - iv.:

- 35 i) 20 - 60% en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;
- ii) 20 - 70% en peso de al menos un polihidroxicanoato;
- iii) 0 - 50% en peso de al menos un relleno;
- iv) 0 - 30% en peso de fibras vegetales.

3. Composiciones biodegradables de acuerdo con la reivindicación 1 que comprenden, con respecto a la suma de componentes i. - iv.:

- i) 20 - 60% en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;
- 45 ii) 20 - 70% en peso de al menos un poliéster de diácido-diol alifático;
- iii) 0 - 50% en peso de al menos un relleno;
- iv) 0 - 30% en peso de fibras vegetales.

4. Composiciones biodegradables de acuerdo con la reivindicación 1 que comprenden, con respecto a la suma de componentes i. - iv.:

- 50 i) 20 - 60 %, preferiblemente 25 - 55 %, más preferiblemente 25 - 50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;
- ii) 20 - 70%, preferiblemente 25 - 65%, en peso de al menos un poliéster de diácido alifático-aromático;
- iii) 0 - 50%, preferiblemente 3 - 45%, más preferiblemente 5 - 40% en peso de al menos un relleno;
- 55 iv) 0 - 30% en peso de fibras vegetales.

5. Composiciones biodegradables de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por una barrera de permeabilidad frente al oxígeno inferior a 20 (cm³ × mm)/(m² × 24 h × bar) medida a 23°C - 50% de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM F2622-08.

6. Composiciones biodegradables de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por una barrera de permeabilidad frente al dióxido de carbono inferior a 45 (cm³ × mm)/(m² × 24 h × bar) medida a 23°C - 50% de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM F2476-05.

7. Composiciones biodegradables de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por una barrera de permeabilidad contra la transmisión de vapor de agua inferior a $80 \text{ (g} \times 30 \text{ } \mu\text{m)} / (\text{m}^2 \times 24 \text{ h)}$ medida a 23°C - 50% de gradiente de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM E96.
- 5 8. Composiciones biodegradables de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por valores del módulo G' superiores a 40 MPa, obtenidos a 70°C mediante análisis mecánico-torsional dinámico.
9. Películas, fibras, telas no tejidas, láminas, artículos moldeados, termoformados, moldeados por soplado, expandidos y laminados que comprenden la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 10 10. Artículos moldeados por inyección que comprenden la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 15 11. Artículos moldeados por inyección de acuerdo con la reivindicación 10, adecuados para la producción de cubiertos, platos y vasos desechables, recipientes rígidos, cápsulas para el suministro de bebidas, preferiblemente bebidas calientes, tapas y cubiertas, y envases para alimentos que pueden calentarse en hornos convencionales y de microondas.