



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 303 081**

⑯ Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

C08L 3/04 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **04741363 .8**

⑯ Fecha de presentación : **04.08.2004**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1656423**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **17.05.2006**

⑯ Título: **Mezcla de poliéster biodegradable.**

⑯ Prioridad: **06.08.2003 DE 103 36 387**

⑯ Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

⑯ Fecha de publicación de la mención BOP: **01.08.2008**

⑯ Inventor/es: **Yamamoto, Motonori;**
Heufel, Dietmar;
Stärke, Dirk;
Witt, Uwe y
Skupin, Gabriel

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **01.08.2008**

⑯ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 303 081 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

Mezcla de poliéster biodegradable.

- 5 La presente invención se refiere a mezclas de poliéster biodegradables que comprenden
- un 5 a un 80% en peso, referido al peso total de componentes i a ii, al menos de un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, y dihidroxícompuesto alifático (componente i) y
- 10 un 20 a un 95% en peso, referido al peso total de componentes i a ii, de al menos una materia prima regenerativa (componente ii), y
- 15 un 0,1 a un 15% en peso, referido al peso total de componentes i a ii, un componente iii, que es apropiado para la formación de enlaces covalentes tanto con el componente i, como también con componentes ii, y que contiene ii o más grupos epóxido en la molécula.

La presente invención se refiere además a procedimientos para la obtención de mezclas de poliéster biodegradables, al empleo de mezclas de poliéster biodegradables para la obtención de mezclas, piezas moldeadas, láminas o fibras, así como mezclas, piezas moldeadas, láminas o fibras que contienen mezclas de poliéster biodegradables.

20 Las mezclas biodegradables de materiales polímeros obtenidos por vía sintética, y substancias que se presentan en la naturaleza, en la mayor parte de los casos de peso molecular elevado o polímeros de base vegetal, las denominadas materias primas regenerativas, son conocidas. Tales mezclas reúnen de modo ideal las propiedades deseables de los componentes aislados, a modo de ejemplo las propiedades de elaboración y mecánicas, generalmente buenas, de polímeros sintéticos con la disponibilidad más económica habitualmente, y aptitud para obtención y eliminación inofensiva desde el punto de vista ecológico de substancias que se presentan en la naturaleza.

30 No obstante, en la práctica frecuentemente es difícil conseguir la combinación de propiedades deseada. De este modo, si bien por motivos económicos y ecológicos es deseable perseguir en tales mezclas una fracción lo más elevada posible de materias primas regenerativas disponibles económicamente, e inofensivas desde el punto de vista ecológico, tales mezclas, debido a la miscibilidad, apenas insuficiente en muchos casos, y a la fracción reducida de polímero sintético, no poseen una elaborabilidad suficientemente buena, o no poseen propiedades mecánicas suficientes.

35 “Interpolímeros” biodegradables, o bien mezclas de polímeros sintéticos y naturales con miscibilidad mejorada de componentes se dan a conocer en la WO 93/23456. Como polímeros sintéticos, según la enseñanza de este documento son apropiados casi todos los polímeros, también no biodegradables, en tanto presenten un grupo funcional que forme enlaces covalentes y físicos con el polímero natural, a modo de ejemplo hidrato de carbono, como almidón o celulosa, por medio de mezclas reactivas a temperaturas elevadas. No obstante, en estos “interpolímeros”, o bien mezclas, es desfavorable que la propiedad de biodegradabilidad se de sólo para los enlaces entre polímeros sintético y natural, así 40 como el componente polímero natural; fracciones eventuales de polímeros sintéticos, no biodegradables, siguen siendo no biodegradables. Los “interpolímeros”, o bien mezclas dadas a conocer en la WO 93/23456, son biodegradables sólo parcialmente en tal medida.

45 Las mezclas completamente biodegradables de poliésteres alifáticos que contienen restos ácido hidroxícarboxílico alifáticos y materiales de biomasa, se describen por la EP-A2 897 943. La miscibilidad mejorada de estos componentes se posibilita mediante la presencia de un ácido carboxílico insaturado, que forma enlaces covalentes con los poliésteres alifáticos por una parte, y los materiales de biomasa por otra parte, durante un proceso de calentamiento y amasado. Como la mezcla total, también los poliésteres alifáticos unidos mediante enlace covalente, que contienen restos ácido hidroxícarboxílico alifáticos, son completamente biodegradables; pero la velocidad de descomposición de mezclas, es decir, la fracción de material degradado en un intervalo de tiempo definido, requiere mejora respecto a muchos fines de aplicación.

55 En la JP2003221423 se describen masas biodegradables constituidas por poliésteres alifáticos-aromáticos, materiales de biomasa, ácido carboxílico insaturado y un iniciador de radicales.

55 Por consiguiente, la presente invención toma como base la tarea de poner a disposición mezclas de polímeros biodegradables con fracción elevada de materias primas regenerativas, económicas, e inofensivas desde el punto de vista ecológico, que presentan velocidades de degradación mejoradas, además de buenas propiedades de elaboración y mecánicas.

60 Esta tarea se cumple por las mezclas de poliéster biodegradables definidas al inicio, que se describen más detalladamente a continuación.

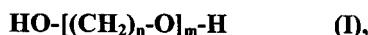
65 En principio, para la obtención de mezclas de poliéster biodegradables según la invención entran en consideración como componente i) todos los poliésteres a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y dihidroxícompuesto alifático, los denominados poliésteres parcialmente aromáticos. Naturalmente, también son apropiadas mezclas de varios poliésteres de tal naturaleza como componente i).

Según la invención se entenderá por poliésteres parcialmente aromáticos también derivados de poliéster, como ésteres de poliéster, amidas de poliéster o esteramidas de poliéster. A los poliésteres parcialmente aromáticos apropiados pertenecen poliésteres lineales de cadenas no prolongadas (WO 92/09654). Son preferentes poliésteres parcialmente aromáticos de cadenas prolongadas y/o ramificados. Estos últimos son conocidos por los documentos citados al inicio, 5 WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 255446, o la WO 98/12242, a los que se hace referencia expresamente. Del mismo modo entran en consideración mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos.

Entre los poliésteres parcialmente aromáticos especialmente preferentes cuentan poliésteres que contienen como componentes esenciales

10

- A) un componente ácido constituido por
 - 15 a1) un 30 a un 99% en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático, o al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático, o sus derivados esterificantes, o mezclas de los mismos
 - a2) un 1 a un 70% en moles de al menos un ácido dicarboxílico aromático o su derivado esterificante, o mezclas de los mismos, y
 - 20 a3) un 0 a un 5% en moles de un compuesto que contiene grupos sulfonato,
- B) un componente diol seleccionado a partir de al menos un alcanodiol con 2 a 12 átomos de carbono, y al menos un cicloalcanodiol con 5 a 10 átomos de carbono, o mezclas de los mismos, 25 y en caso deseado uno o varios componentes seleccionados a partir de
- C) un componente seleccionado a partir de
 - 30 c1) al menos un dihidroxocompuesto que contiene funciones éter de la fórmula I

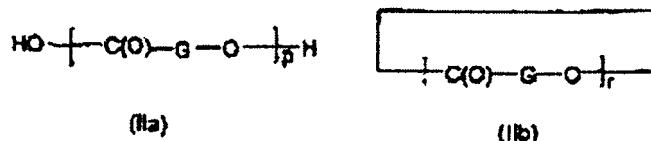


35

en la que n representa 2, 3 o 4, y m representa un número entero de 2 a 250,

40

- c2) al menos un ácido hidroxicarboxílico de la fórmula IIa o IIb



45

en las que p significa un número entero de 1 a 1500, y r un número entero de 1 a 4, y G representa un resto que es seleccionado a partir del grupo constituido por fenileno, $-(\text{CH}_2)_q-$, significando q un número entero de 1 a 5, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ y $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$, representando R metilo o etilo,

50

- c3) al menos un amino-alcanol con 2 a 12 átomos de carbono, o al menos un amino-cicloalcanol con 5 a 10 átomos de carbono, o mezclas de los mismos,
- c4) al menos un diamino-alcano con 1 a 8 átomos de carbono,
- 55 c5) al menos una 2,2'-bisoxazolina de la fórmula general III

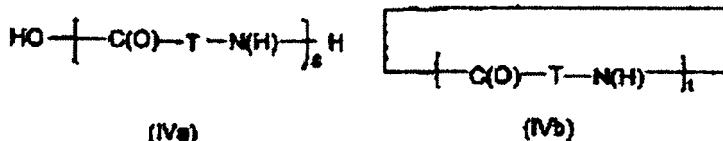
60



significando R^1 un enlace sencillo, un grupo $(\text{CH}_2)_z$ -alquíleno, con $z = 2, 3$ o 4 , o un grupo fenileno,

65

- c6) al menos un ácido aminocarboxílico seleccionado a partir del grupo constituido por los aminoácidos naturales, poliamidas, obtenibles mediante policondensación de un ácido dicarboxílico con 4 a 6 átomos de carbono y una diamina con 4 a 10 átomos de carbono, compuestos de las fórmulas IVa y IVb



en las que s significa un número entero de 1 a 1500, y t significa un número entero de 1 a 4, y T representa un resto que es seleccionado a partir del grupo constituido por fenileno, $-(CH_2)_u-$, significando u un número entero de 1 a 12, $-C(R^2)H-$ y $-C(R^2)HCH_2$, representando R^2 metilo o etilo,

10 y polioxazolinas con la unidad recurrente V



20 en la que R^3 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 8 átomos de carbono, fenilo no substituido, o mono- fenilo substituido con grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o tetrahidrofurilo,

25 o mezclas de c1 a c6,

y

30 D) un componente seleccionado a partir de

- 35 d1) al menos un compuesto con al menos tres grupos aptos para la formación de éster,
- d2) al menos un isocianato,
- d3) al menos un diviniléter,
- o mezclas de d1) a d3).

40 El componente ácido A de los poliésteres parcialmente aromáticos contiene un 30 a un 70, en especial un 40 a un 60% en moles de a1, y un 30 a un 70, en especial un 40 a un 60% en moles de a2, en un forma de ejecución preferente.

45 Como ácidos alifáticos y los correspondientes derivados a1, en general entran en consideración aquellos con 2 a 10 átomos de carbono, preferentemente 4 a 6 átomos de carbono. Estos pueden ser tanto lineales, como también ramificados. Los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos empleables en el ámbito de la presente invención son generalmente aquellos con 7 a 10 átomos de carbono, y en especial aquellos con 8 átomos de carbono. No obstante, en principio también se pueden emplear ácidos dicarboxílicos con un mayor número de átomos de carbono, a modo de ejemplo con hasta 30 átomos de carbono.

50 A modo de ejemplo se deben citar: ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, ácido 1,3-ciclopantanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido diglicólico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido 2,5-norbornanodicarboxílico.

55 Como derivados esterificantes de los ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos citados anteriormente, que son igualmente empleables, se deben citar en especial los ésteres de dialquilo con 1 a 6 átomos de carbono, como ésteres de dimetilo, dietilo, di-n-propilo; di-isopropilo, di-n-butilo, di-iso-butilo, di-t-butilo, di-n-pentilo, di-iso-pentilo o di-n-hexilo. Del mismo modo se pueden emplear anhídridos de ácidos dicarboxílicos.

60 En este caso, los ácidos dicarboxílicos, o sus derivados esterificantes, se pueden emplear aislados, o como mezcla de dos o más de los mismos.

65 De modo especialmente preferente se emplea ácido adípico o ácido sebácico, o sus respectivos derivados esterificantes, o mezclas de los mismos. De modo especialmente preferente se emplea ácido adípico o sus derivados esterificantes, como sus ésteres de alquilo, o sus mezclas.

70 Como ácido dicarboxílico aromático a2 se deben citar en general aquellos con 8 a 12 átomos de carbono, y preferentemente aquellos con 8 átomos de carbono. A modo de ejemplo menciónense ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftoico y ácido 1,5-naftoico, así como derivados esterificantes de los mismos. En este caso se deben citar

ES 2 303 081 T3

en especial los ésteres de dialquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo ésteres de dimetilo, dietilo, di-n-propilo, di-iso-propilo, di-n-butilo, di-iso-butilo, di-t-butilo, di-n-pentilo, di-iso-pentilo o di-n-hexilo. Los anhídridos de ácidos dicarboxílicos a2 son igualmente derivados esterificantes apropiados.

5 No obstante, en principio se pueden emplear también ácidos dicarboxílicos aromáticos a2 con un mayor número de átomos de carbono, a modo de ejemplo hasta 20 átomos de carbono.

10 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos, o sus derivados esterificantes a2, se pueden emplear aislados, o como mezcla de dos o más de los mismos. De modo especialmente preferente se emplea ácido tereftálico o sus derivados esterificantes, como tereftalato de dimetilo.

15 Como compuesto que contiene grupos sulfonato se emplea habitualmente una sal metálica alcalina o alcalinotérrea de un ácido dicarboxílico que contiene grupos sulfonato, o sus derivados esterificantes, preferentemente sales metálicas alcalinas de ácido 5-sulfoisoflálico, o sus mezclas, es especialmente preferente la sal sódica.

20 15 Según una de las formas de ejecución preferente, el componente ácido A contiene un 40 a un 60% en moles de a1, un 40 a un 60% en moles de a2, y un 0 a un 2% en moles de a3. Según otra forma de ejecución preferente, el componente ácido A contiene un 40 a un 59,9% en moles de a1, un 40 a un 59,9% en moles de a2, y un 0,1 a un 1% en moles de a3, en especial un 40 a un 59,8% en moles de a1, un 40 a un 59,8% en moles de a2, y un 0,2 a un 0,5% en moles de a3.

25 En general, los dioles B se seleccionan entre alcanodioles ramificados o lineales con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 4 a 6 átomos de carbono, o cicloalcanodioles con 5 a 10 átomos de carbono.

30 25 Son ejemplos de alcanoldioles apropiados etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pantanodiol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, en especial etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol); ciclopantanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodiometanol, 1,4-ciclohexanodimetanol o 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol. También se pueden emplear mezclas de diferentes alcanoldioles.

35 35 Independientemente de que se deseé un exceso de grupos ácido u OH terminales, se puede emplear en exceso el componente A, o bien el componente B. Según una forma de ejecución preferente, la proporción molar de componentes A respecto a B empleados se sitúa en el intervalo de 0,4 : 1 a 1,5 : 1, preferentemente en el intervalo de 0,6 : 1 a 1,1 : 1.

40 35 Además de los componentes A y B, los poliésteres en los que se basan las mezclas de poliéster según la invención, pueden componer otros componentes.

45 40 Como dihidroxicomponentes c1 se emplea preferentemente dietilenglicol, trietylenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrahidrofurano (poli-THF), de modo especialmente preferente dietilenglicol, trietylenglicol y polietilenglicol, pudiéndose emplear también mezclas de los mismos, o compuestos que presentan variables n diferentes (véase fórmula I), a modo de ejemplo polietilenglicol, que contiene unidades propileno (n = 3), a modo de ejemplo obtenibles mediante polimerización según métodos conocidos en sí, en primer lugar de óxido de etileno, y a continuación con óxido de propileno, de modo especialmente preferente un polímero a base de polietilenglicol, con variables n diferentes, predominando unidades formadas por óxido de etileno. Por regla general se selecciona el peso molecular (M_n) de polietilenglicol en el intervalo de 250 a 8000, preferentemente de 600 a 3000 g/mol.

50 45 Según una de las formas de ejecución preferentes, a modo de ejemplo se puede emplear un 15 a un 98, preferentemente un 60 a un 99,5% en moles de dioles B, y un 0,2 a un 85, preferentemente un 0,5 a un 30% en moles de dihidroxicomponentes c1, referido a la cantidad molar de B y c1, para la obtención de poliésteres parcialmente aromáticos.

55 50 En una forma de ejecución preferente se emplea como ácido hidroxicarboxílico c2): ácido glicólico, ácido D-, L-, D,L-láctico, ácido 6-hidroxihexanoico, sus derivados cílicos, como glicólido (1,4-dioxan-2,5-diona), D-, L-dilactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona), ácido p-hiroxibenzoico, así como sus oligómeros y polímeros, como ácido 3-polihidroxibutírico, ácido polihidroxivalérico, polilactida (a modo de ejemplo obtenible como EcoPLA® (firma Cargill)), así como una mezcla de ácido 3-polihidroxibutírico y ácido polihidroxivalérico (este último se puede adquirir bajo el nombre Biopol® de Zeneca), para la obtención de poliésteres parcialmente aromáticos son especialmente preferentes los derivados de bajo peso molecular y cílicos de los mismos.

60 55 Los ácidos hidroxicarboxílicos se pueden emplear, a modo de ejemplo, en cantidades de un 0,01 a un 50, preferentemente de un 0,1 a un 40% en peso, referido a la cantidad de A y B.

65 60 Como amino-alcanol con 2 a 12 átomos de carbono o amino-cicloalcanol con 5 a 10 átomos de carbono (componente c3), correspondiendo a los mismos también 4-aminometilciclohexanometanol, se emplea preferentemente amino alcanoles con 2 a 6 átomos de carbono, como 2-aminoetanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 5-aminopentanol, 6-aminohexanol, así como amino-cicloalcanoles con 5 a 6 átomos de carbono, como aminociclopentanol y aminociclohexanol, o mezclas de los mismos.

ES 2 303 081 T3

Como diamino alcano con 1 a 8 átomos de carbono (componente c4) se emplean preferentemente diaminoalcanos con 4 a 6 átomos de carbono, como 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano y 1,6-diaminohexano (hexametilendiamina "HMD").

5 Según una forma de ejecución preferente se puede emplear un 0,5 a un 99,5% en moles, preferentemente un 0,5 a un 50% en moles de c3, referido a la cantidad molar de B, y un 0 a un 50, preferentemente un 0 a un 35% en moles de c4, referido a la cantidad molar de B, para la obtención de poliésteres parcialmente aromáticos.

10 Las 2,2'-bisoxazolinas c5 de la fórmula general III son obtenibles en general mediante el procedimiento de Angew. Chem. Int. Edit. Vol. 11 (1972), páginas 287 - 288. Son bisoxazolinas especialmente preferentes aquellas en las que R¹ significa un enlace sencillo, un grupo (CH₂)_z-alquileno, con z = 2, 4 o 4, como metileno, etano-1,2-diilo, propano, 1,3-diilo, propano-1,2-diilo, o un grupo fenileno. Como bisoxazolinas especialmente preferentes citense 2,2'-bis(2-oxazolina), bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano o 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, en especial 1,4-bis(2-oxazolinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benceno, o 1,3-bis(2-oxazolinil)benceno.

15 Para la obtención de poliésteres parcialmente aromáticos se puede emplear, a modo de ejemplo, un 70 a un 98% en moles de B, hasta un 30% en moles de c3, y un 0,5 a un 30% en moles de c4, y un 0,5 a un 30% en moles de c5, referido respectivamente a la suma de cantidades molares de componentes B, c3, c4 y c5. Según otra forma de ejecución preferente es posible emplear un 0,1 a un 5, preferentemente un 0,2 a un 4% en peso de c5, referido al peso total de A y B.

20 Como componente c6 se pueden emplear ácidos aminocarboxílicos naturales. Entre estos cuentan valina, leucina, isoleucina, treonina, metionina, fenilalanina, triptófano, lisina, alanina, arginina, ácido aspartámico, cisteína, ácido glutamínico, glicina, histidina, prolina, serina, triosina, asparagina o glutamina.

25 Los ácidos aminocarboxílicos preferentes de las fórmulas generales IVa y IVb son aquellos donde s significa un número entero de 1 a 1000, y t un número entero de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, y T es seleccionado a partir del grupo fenileno y -(CH₂)_u-, significando 1, 5 o 12.

30 Además, c6 puede ser una polioxazolina de la fórmula general V. No obstante, c6 puede ser también una mezcla de diferentes ácidos aminocarboxílicos y/o polioxazolinas.

35 Según una forma de ejecución preferente, c6 se puede emplear en cantidades de un 0,01 a un 50, preferentemente de un 0,1 a un 40% en peso, referido a la cantidad total de componentes A y B.

Como componentes adicionales, que se pueden emplear opcionalmente para la obtención de poliésteres parcialmente aromáticos, cuentan compuestos d1, que contienen al menos tres grupos aptos para la formación de ésteres.

40 Los compuestos d1 contienen preferentemente tres a diez grupos funcionales, que son aptos para la formación de enlaces tipo éster. Los compuestos d1 especialmente preferentes tienen tres a seis grupos funcionales de este tipo en la molécula, en especial tres a seis grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo. A modo de ejemplo citense:

45 ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico;

trimetilolpropano, trimetiloletano;

pentaeritrita;

50 polietertrioles;

glicerina;

ácido trimésico;

55 ácido, anhídrido trimelítico;

ácido, -dianhídrido piromelítico, y

60 ácido hidroxiisoftálico.

Los compuestos d1 se emplean generalmente en cantidades de un 0,01 a un 15, preferentemente un 0,05 a un 10, de modo especialmente preferente un 0,1 a un 4% en moles, referido al componente A.

65 Como componente d2 se emplea uno, o preferentemente una mezcla de diferentes isocianatos. Se pueden emplear diisocianatos aromáticos o alifáticos. No obstante, también se pueden emplear isocianatos de funcionalidad más elevada.

ES 2 303 081 T3

En el ámbito de la presente invención se entiende por un diisocianato aromático d2 sobre todo 2,4-diisocianato de toluleno, 2,6-diisocianato de toluleno, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftileno, o diisocianato de xilileno.

5 Entre estos son especialmente preferentes diisocianato de 2,2'-, 2,4'- así como 4,4'-difenilmetano como componente d2. En general se emplean los últimos diisocianatos como mezcla.

Como isocianato trinuclear d2 entra en consideración también tri(4-isocianatofenil)metano. Los diisocianatos aromáticos polinucleares se producen, a modo de ejemplo, en la obtención de diisocianatos mono- o dinucleares.

10 En cantidades subordinadas, por ejemplo hasta un 5% en peso, referido al peso total del componente d2, el componente d2 puede contener también grupos uretdiona, a modo de ejemplo para el bloqueo de grupos isocianato.

15 En el ámbito de la presente invención se entiende por un diisocianato alifático d2 sobre todo diisocianatos de alquileno lineales o ramificados, o diisocianatos de cicloalquileno con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). Los diisocianatos alifáticos d2 especialmente preferentes son diisocianato de 1,6-hexametileno y diisocianato de isoforona.

20 Entre los isocianuratos preferentes cuentan los isocianuratos alifáticos, que se derivan de diisocianatos de alquileno o diisocianatos de cicloalquileno con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo diisocianato de isoforona o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). En este caso, los diisocianatos de alquileno pueden ser tanto lineales, como también ramificados. Son especialmente preferentes isocianuratos que se basan en diisocianato de n-hexametileno, a modo de ejemplo trímeros cíclicos, pentámeros u oligómeros superiores de diisocianato de n-hexametileno.

25 En general, el componente d2 se emplea en cantidades de un 0,01 a un 5, preferentemente un 0,05 a un 4% en moles, de modo especialmente preferente un 0,1 a un 4% en moles, referido a la suma de cantidades molares de A y B.

30 Como diviniléter d3 se puede emplear en general todos los diviniléteres habituales y adquiribles en el comercio. Preferentemente se emplean 1,4-butanodiol-diviniléter, 1,6-hexanodiol-diviniléter o 1,4-ciclohexanodimetanol-diviniléter, o mezclas de los mismos.

35 Preferentemente se emplean los diviniléteres en cantidades de un 0,01 a un 5, en especial de un 0,2 a un 4% en peso, referido al peso total de A y B.

Los ejemplos de poliésteres parcialmente aromáticos preferentes se basan en los siguientes componentes

40 A, B, d1

A, B, d2

A, B, d1, d2

45 A, B, d3

A, B, c1

50 A, B, c1, d3

A, B, c3, c4

A, B, c3, c4, c5

55 A, B, d1, c3, c5

A, B, c3, d3

60 A, B, c3, d1

A, B, c1, c3, d3

A, B, c2.

65 Entre estos son preferentes poliésteres parcialmente aromáticos, que se basan especialmente en A, B, d1 o A, B, d2 o en A, B, d1, d2. Según otra forma de ejecución preferente, los poliésteres parcialmente aromáticos se basan en A, B, c3, c4, c5 o A, B, d1, c3, c5.

ES 2 303 081 T3

Los citados poliésteres parcialmente aromáticos, y las mezclas de poliéster según la invención, son biodegradables por regla general.

En el sentido de la presente invención, la característica “biodegradable” para una substancia o una mezcla de substancias se cumple si esta substancia o la mezcla de substancias presenta un grado porcentual de degradación biológica de al menos un 60% en al menos uno de los tres procedimientos definidos en DIN V 54900-2 (norma provisional, Stand September 1998).

En general, la biodegradabilidad conduce a que las mezclas de poliéster se descompongan en un intervalo de tiempo razonable e identificable. La degradación se puede efectuar por vía enzimática, hidrolítica, oxidativa y/o mediante acción de radiación electromagnética, a modo de ejemplo radiación UV, y se puede ocasionar casi siempre, en parte predominante, mediante la acción de microorganismos, como bacterias, levaduras, hongos y algas. La biodegradabilidad se puede cuantificar, a modo de ejemplo, mezclándose poliéster con compost, y almacenándose durante un tiempo determinado. A modo de ejemplo, según DIN V 54900-2, procedimiento 3, se deja circular aire a través de compost madurado durante el compostaje, y se somete este a un programa de temperatura definido. En este caso, la biodegradabilidad se define a través del a proporción de la liberación de CO₂ neto de la muestra (tras extracción de la liberación de CO₂ a través del compost sin muestra) respecto a la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada a partir del contenido en carbono de la muestra) como grado porcentual de degradación biológica. Mezclas de poliéster biodegradables muestran generalmente claros fenómenos de degradación, como crecimiento de hongos, formación de grietas y orificios, ya después de pocos días de compostaje.

Se describen otros métodos para la determinación de la biodegradabilidad, a modo de ejemplo, en ASTM D 5338 y ASTM D 6400.

La obtención de poliésteres parcialmente aromáticos es conocida en sí o se puede efectuar según métodos conocidos en sí.

Los poliésteres parcialmente aromáticos preferentes están caracterizados por un peso molecular (M_n) en el intervalo de 1000 a 100000, en especial en el intervalo de 9000 a 75000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 10000 a 50000 g/mol y un punto de fusión en el intervalo de 60 a 170, preferentemente en el intervalo de 80 a 150°C.

Los citados poliésteres parcialmente aromáticos pueden presentar grupos terminales hidroxilo y/o carboxilo en cualquier proporción. Los citados poliésteres parcialmente aromáticos se pueden modificar también en sus grupos terminales. A modo de ejemplo, se pueden modificar con ácido grupos terminales OH mediante reacción con ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico o anhídrido de ácido piromelítico.

En principio son apropiados como componentes ii de las mezclas de poliéster biodegradables materias primas regenerativas conocidas en sí. Las materias primas regenerativas empleables según la invención, y sus procedimientos de obtención, son conocidas por el especialista, y se describen, a modo de ejemplo, en la WO 93/23456 y EP-A2 897 943, a la que se hace referencia expresamente en este punto.

Las materias primas regenerativas preferentes son polisacáridos de origen vegetal. A las materias primas regenerativas pertenecen también los denominados cereales, es decir, componentes de plantas que contienen celulosa, lignina, almidón y/o madera, a modo de ejemplo también cereales desmenuzados y molidos, y componentes de granos de cereales. Las materias primas regenerativas especialmente preferentes son seleccionadas a partir del grupo almidón, celulosa, lignina y madera, en especial es apropiado almidón.

Las materias primas regenerativas son empleables tanto en su forma natural, como también derivatizadas, a modo de ejemplo el denominado almidón desestructurado. Preferentemente se emplea almidón en su forma presente en la naturaleza, es decir, no desestructurado. Las materias primas regenerativas se pueden emplear, a modo de ejemplo, en forma de fibras o polvos.

En principio, como componentes iii de las mezclas de poliéster biodegradables son apropiados compuestos que son aptos para la formación de enlaces covalentes tanto con el componente i, como también con el componente ii, y contienen dos o más grupos epóxido en la molécula.

Los componentes iii son compuestos que contienen dos o más grupos epóxido en la molécula. En especial son apropiados compuestos oligómeros o polímeros epoxidados, a modo de ejemplo éster di- o poliglicídico de ácidos di- o policarboxílicos, o éter di- o poliglicídico de di- o polioles, o copolímeros de estireno y (met)acrilatos de glicidilo, como se distribuyen, a modo de ejemplo, por la firma Johnson Polymer, bajo la marca Joncryl® ADR 4368. Del mismo modo son especialmente apropiados aceites de soja o línaza epoxidados, como se distribuyen, a modo de ejemplo, por la firma Henkel bajo la marca Edenol®.

Las mezclas de poliéster biodegradables según la invención contienen habitualmente un 5 a un 80% en peso, preferentemente un 10 a un 70% en peso, de modo especialmente preferente un 15 a un 60% en peso, en especial un 20 a un 50% en peso de componente i, y un 20 a un 95% en peso, preferentemente un 30 a un 90% en peso, de modo especialmente preferente un 40 a un 85% en peso, de modo muy especialmente preferente un 50 a un 80% en peso de

componente ii, refiriéndose los porcentajes en peso respectivamente al peso total de componentes i a ii, y dando por resultado conjuntamente un 100% en peso.

5 Las mezclas de poliéster biodegradables según la invención contienen además, habitualmente, un 0,1 a un 15% en peso, preferentemente un 0,5 a un 10% en peso, de modo especialmente preferente un 1 a un 10% en peso de componente iii, refiriéndose los porcentajes en peso respectivamente al peso total de componentes i a ii.

10 Las mezclas de poliéster biodegradables según la invención pueden contener otras substancias de contenido conocidas, pero no esenciales para la invención. Las substancias de contenido posibles de este tipo son, a modo de ejemplo polímeros biodegradables diferentes a los componentes i a ii, como homo- o copoliésteres alifáticos, a modo de ejemplo polilactida, policaprolactona, polihidroxialcanoatos o poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos, o aditivos habituales en la técnica de materiales sintéticos, como estabilizadores, agentes de neutralización, agentes deslizantes y antiadherentes, agentes separadores, colorantes o cargas.

15 15 La obtención de las mezclas de poliéster biodegradables según la invención a partir de los componentes aislados se puede efectuar según procedimientos conocidos. Tales procedimientos son conocidos por el especialista, y se describen, a modo de ejemplo, en la EP-A2 897 943 y la US 4,762,890, a las que se hace referencia expresamente en este punto.

20 20 A modo de ejemplo, todos los componentes i, ii y iii se pueden mezclar y hacer reaccionar en un paso de procedimiento en los dispositivos de mezcla conocidos por el especialista, a modo de ejemplo amasadoras o extrusoras a temperaturas elevadas, a modo de ejemplo de 120°C a 240°C. La reacción se lleva a cabo preferentemente en presencia de un iniciador de radicales. Los compuestos apropiados como iniciadores de radicales, a modo de ejemplo compuestos de peróxido o azocompuestos orgánicos, y cantidades, son conocidos por el especialista y se describen, a modo de ejemplo, en la EP-A2 897 943.

30 30 No obstante, para la obtención de mezclas de poliéster biodegradables según la invención, en un primer paso de procedimiento se puede mezclar componente iii con un componente i o ii, preferentemente componente i, y hacer reaccionar, en caso dado, en presencia de un iniciador de radicales, y en segundo paso de procedimiento se pueden mezclar y hacer reaccionar los componentes ii o i, aún no empleados, preferentemente componente ii. Substancias, dispositivos y procedimientos apropiados son conocidos por el especialista, y se describen, a modo de ejemplo, en la EP-A2 897 943.

35 35 Las mezclas de poliéster biodegradables según la invención son apropiadas especialmente para la obtención de mezclas, piezas moldeadas, láminas o fibras. La obtención se puede efectuar según métodos conocidos por el especialista.

40 40 Un campo de aplicación especial de mezclas de poliéster biodegradables con velocidades de degradación mejoradas se refiere al empleo para la obtención de láminas, en especial láminas orgánicas para la agricultura. Tales láminas orgánicas se distribuyen sobre superficies agrícolas para la protección de asentamientos jóvenes en la mayor parte de los casos. Tras la cosecha, estas láminas orgánicas se dejan sobre la superficies agrícolas o se entierran con el arado. Hasta el comienzo de la cosecha del siguiente año es necesaria forzosamente la degradación biológica casi completa de estas láminas orgánicas.

45 45 Con ayuda de las mezclas de poliéster biodegradables según la invención se ponen a disposición mezclas de polímeros biodegradables con fracción elevada de materias primas regenerativas, económicas e infensivas desde el punto de vista ecológico, que presentan velocidades de degradación mejoradas, además de buenas propiedades de elaboración y mecánicas.

50 Ejemplos

Medidas técnicas de aplicación

El peso molecular M_n de los poliésteres parcialmente aromáticos se determinó como sigue:

55 55 se disolvieron 15 mg de poliésteres parcialmente aromáticos en 10 ml de hexafluoropropanol (HFIP). Respectivamente 125 μ l de estas disolución se analizaron por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Para la elución se empleó HFIP + 0.05% en peso de sal de Ka de ácido trifluoracético. La velocidad de elución ascendía a 0,5 ml/min. En este caso se empleó la siguiente combinación de columnas (todas las columnas obtenidas por la firma Showa Denko Ltd.; Japan): Shodex[®] HFIP-800P (diámetro 8 mm, longitud 5 cm), Shodex[®] HFIP-803 (diámetro 8 mm, longitud 30 cm), Shodex[®] FIP-803 (diámetro 8 mm, longitud 30 cm). Los poliésteres parcialmente aromáticos se detectaron por medio de un detector RI (Refractometría diferencial). El calibrado se efectuó con estándar de metacrilato de polimetilo distribuido estrechamente, con pesos moleculares de $M_n = 505$ a $M_n = 2.740.000$. Mediante extrapolación se determinaron intervalos de elución situados fuera de este intervalo.

60 60 Las temperaturas de fusión de poliésteres parcialmente aromáticos se determinaron mediante medidas por DSC con un aparato Exstet DSC 6200R de la firma Seiko:

10 a 15 mg de las respectivas muestras se calentaron con una velocidad de calefacción de 20°C/min de -70°C a 200°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Como temperaturas de fusión de las muestras se indicaron las temperaturas máximas del pico de fusión observado en este caso. Como referencia se empleó respectivamente un crisol de muestra vacío.

5 La homogeneidad de las mezclas de componentes i, ii y iii, así como de las mezclas obtenidas como comparación se determinó prensándose estas mezclas a 190°C respectivamente para dar láminas con un grosor de 30 μm . La fracción de componente ii presente no dispersado en estas láminas se valoró mediante inspección visual.

10 Las velocidades de degradación de las mezclas de poliéster biodegradables, y de las mezclas obtenidas en comparación, se determinaron como siguen:

15 a partir de las mezclas de poliéster biodegradables, y las mezclas obtenidas como comparación, se obtuvieron respectivamente láminas con un grosor de 30 μm mediante prensado a 190°C. Estas láminas se cortaron respectivamente en piezas cuadradas con una longitud de canto de 20 cm. El peso de estas piezas lámbricas se determinó respectivamente, y se definió como “100% en peso”. Durante un intervalo de tiempo de 4 semanas se colocaron las piezas lámbricas en una cámara climatizada sobre una cubeta cargada con tierra, teniendo la tierra una humedad del suelo, controlada una vez al día, de aproximadamente un 40%, referido a la máxima capacidad de absorción de agua del suelo. Durante estas cuatro semanas se ajustaron condiciones ambientales constantes en la cámara climatizada:

20 una temperatura de 30°C, una humedad relativa del aire de aproximadamente un 50%, y una irradiación de láminas generada mediante un aparato de exposición rápida SUNTEST de la firma Haraeus en un intervalo de longitudes de onda de aproximadamente 300 a 800 nm, con una intensidad de irradiación de 765 W/m². En el intervalo de una semana se midió respectivamente el peso remanente de piezas lámbricas, y se transformó en % en peso (referido al peso determinado al comienzo del ensayo, y definido, “100% en peso”).

25 *Substancias de empleo*

Componente i

30 i-1: Para la obtención del poliéster i-1 se mezclaron 87,3 kg de tereftalato de dimetilo, 80,3 kg de ácido adípico, 117 kg de 1,4-butanodiol y 0,2 kg de glicerina junto con 0,028 kg de ortotitanato de tetrabutilo (TBOT), ascendiendo la proporción molar entre componentes alcohólicos y componente ácido a 1,30. La mezcla de reacción se calentó a una temperatura de 180°C, y se hizo reaccionar durante 6 horas a esta temperatura. A continuación se aumentó la temperatura a 240°C, y se destiló el dihidroxocompuesto excedente bajo vacío durante un intervalo de tiempo de 3 horas. A continuación se añadió con dosificación a 240°C 0,9 kg de diisocianato de hexametileno lentamente en el intervalo de 1 hora.

35 El poliéster i-1 obtenido de este modo presentaba una temperatura de fusión de 119°C, y un peso molecular (M_n) de 23000 g/mol.

40 Componente ii

Como componente ii se empleó:

45 ii-1: Almidón de patata en forma de polvo con un diámetro medio de partícula de 30 μm .

ii-2: Fibras de celulosa distribuidas bajo la marca Abocell® Typ FD600-30 de la firma J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co., con una longitud de fibra promedio de 45 μm , y un grosor de fibra promedio de 25 μm .

50 Componente iii:

Como componente iii se empleó (no según la invención):

55 iii-1: Anhídrido de ácido maleico.

55 *Otros componentes*

Como componente para la obtención de mezclas no según la invención se empleó:

60 i-1-V: Un poliéster alifático, polilactida Natureworks® 2000D de la firma Cargill-Dow.

Obtención y control de mezclas de poliéster según la invención, así como mezclas como comparación

65 en una amasadora Rheocord® de la firma Haake se fundieron respectivamente 50 g de componente i-1 a un índice de revoluciones de 50 rpm y una temperatura de 160°C bajo atmósfera de argón, se añadió el componente iii-1 y se amasó la mezcla 10 minutos. A continuación se añadió ii-1 y se amasó 10 minutos más a 160°C. Las cantidades respectivas de componentes iii-1 y ii-1 se seleccionaron en este caso de modo que resultaron las composiciones repre-

ES 2 303 081 T3

sentadas en la tabla 1. En este caso se añadió el componente iii-1 en forma de una disolución, que estaba constituida por una parte en peso de iii-1, una parte en peso de metiletilcetona, y 0,03 partes en peso de peróxido de di-t-butilo.

Las homogeneidades de las mezclas obtenidas determinadas según el método descrito anteriormente se representan 5 igualmente en la tabla 1.

TABLA 1

	ii-1 20 % en peso*	ii-1 40 % en peso*	ii-1 60 % en peso*	ii-1 70 % en peso*	ii-1 80 % en peso*
0 % en peso* iii-1 (como comparación)	+	-	-	-	-
1,0 % en peso* iii-1	++	++	+	-	-
1,5 % en peso* iii-1	++	++	++	+	+
3,0 % en peso* iii-1	++	++	++	++	++
5,0 % en peso* iii-1	++	++	++	++	++

*: Los % en peso se refieren al peso total de componentes i-1 y ii-1.
-: Mezclas inhomogénea con grandes fracciones de componente ii-1 no dispersado.
+: Mezcla sensiblemente homogénea con componente ii-1 aislado no dispersado.
++: Mezcla homogénea con componente ii-1 completamente dispersado.

En una amasadora Rheocord® de la firma Haake se fundieron respectivamente 50 g de componente i-1 a un índice de revoluciones de 60 rpm y una temperatura de 160°C bajo atmósfera de argón, se añadió el componente iii-1 y se amasó la mezcla 10 minutos. A continuación se añadió el componente ii-2 y se amasó 10 minutos más a 160°C. Las respectivas cantidades de componentes iii-1 y ii-2 se seleccionaron en este caso de modo que resultan las 35 composiciones representadas en la tabla 2. El componente iii-1 se añadió en este caso en forma de una disolución, que estaba constituida por una parte en peso de iii-1, una parte en peso de metiletilcetona, y 0,03 partes en peso de peróxido de di-t-butilo.

Las homogeneidades de mezclas obtenidas determinadas según el método descrito anteriormente se representan 40 del mismo modo en la tabla 2.

TABLA 2

	ii-2 20 % en peso*	ii-2 40 % en peso*	ii-2 60 % en peso*	ii-2 70 % en peso*	ii-2 80 % en peso*
0 % en peso* iii-1 (como comparación)	+	-	-	-	-
1,0 % en peso* iii-1	++	++	+	-	-
1,5 % en peso* iii-1	++	++	++	+	+
3,0 % en peso* iii-1	++	++	++	++	++
5,0 % en peso* iii-1	++	++	++	++	++

*: Los % en peso se refieren al peso total de componentes i-1 y ii-2.
-: Mezclas inhomogénea con grandes fracciones de componente ii-2 no dispersado.
+: Mezcla sensiblemente homogénea con componente ii-2 aislado no dispersado.
++: Mezcla homogénea con componente ii-2 completamente dispersado.

En una amasadora Rheocord® de la firma Haake se fundieron respectivamente 50 g de componente i-1 o i-1-V a un índice de revoluciones de 60 rpm y una temperatura de 190°C bajo atmósfera de argón, se añadió el componente iii-1, y se amasó la mezcla 10 minutos. A continuación se añadieron los componentes ii-1, y se amasaron 10 minutos más 65

ES 2 303 081 T3

a 190°C. Las respectivas cantidades de componentes iii-1 y ii-1 se seleccionaron en este caso de modo que resultan las composiciones representadas en la tabla 3. En este caso se añadió el componente iii-1 en forma de una disolución, que estaba constituida por una parte en peso de iii-1, una parte en peso de metiletilcetona, y 0,03 partes en peso de peróxido de di-t-butilo.

5

Las velocidades de degradación** de las mezclas obtenidas, determinadas según el método descrito anteriormente, se representan del mismo modo en la tabla 3.

10

TABLA 3

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Mezcla	Velocidad de degradación** después de 0 semanas (% en peso)	Velocidad de degradación** después de 1 semana (% en peso)	Velocidad de degradación** después de 2 semanas (% en peso)	Velocidad de degradación** después de 3 semanas (% en peso)	Velocidad de degradación** después de 4 semanas (% en peso)
i-1-V, 50 % en peso*	100	95	89	82	78
ii-1, 50 % en peso*					
iii-1 0 % en peso* (como comparación)					
i-1-V, 50 % en peso*	100	98	94	91	87
ii-1, 50 % en peso*					
iii-1 1,0 % en peso* (como comparación)					
i-1, 50 % en peso*	100	95	87	70	52
ii-1, 50 % en peso*					
iii-1 0 % en peso* (como comparación)					
i-1, 50 % en peso*	100	94	72	53	31
ii-1, 50 % en peso*					
iii-1, 1,0 % en peso*					

*: Los % en peso se refieren al peso total de componentes i-1 (o bien i-1-V) y ii-1.

**: Velocidad de degradación se define como en la página 17, líneas 13 a 15.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de poliéster biodegradable que comprende

5 un 5 a un 80% en peso, referido al peso total de componentes i a ii, al menos de un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, y dihidroxicomponente alifático (componente i) y

10 un 20 a un 95% en peso, referido al peso total de componentes i a ii, de al menos una materia prima regenerativa (componente ii), y

15 un 0,1 a un 15% en peso, referido al peso total de componentes i a ii, de un compuesto como componente iii, que contiene dos o más grupos epóxido en la molécula.

15 2. Mezcla de poliéster biodegradable según la reivindicación 1, estando constituido el componente i por:

A) un componente ácido constituido por

20 a1) un 30 a un 99% en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático, o al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático, o sus derivados esterificantes, o mezclas de los mismos

a2) un 1 a un 70% en moles de al menos un ácido dicarboxílico aromático o su derivado esterificante, o mezclas de los mismos y

25 a3) un 0 a un 5% en moles de un compuesto que contiene grupos sulfonato,

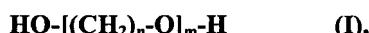
dando por resultado conjuntamente un 100% el porcentaje en moles de los componentes a1) a a3) y

B) un componente diol constituido al menos por un alkanodiol con 2 a 12 átomos de carbono, a un cicloalcanodiol con 5 a 10 átomos de carbono, o mezclas de los mismos,

30 y en caso deseado además uno o varios componentes seleccionados a partir de

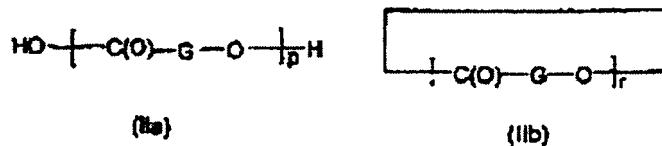
C) un componente seleccionado a partir de

35 c1) al menos un dihidroxicomponente que contiene funciones éter de la fórmula I



40 en la que n representa 2, 3 o 4, y m representa un número entero de 2 a 250,

c2) al menos un ácido hidroxicarboxílico de la fórmula IIa o IIb



50 en las que p significa un número entero de 1 a 1500, y r un número entero de 1 a 4, y G representa un resto que es seleccionado a partir del grupo constituido por fenileno, $-(\text{CH}_2)_q-$, significando q un número entero de 1 a 5, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ y $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$, representando R metilo o etilo,

55 c3) al menos un amino-alcanol con 2 a 12 átomos de carbono, o al menos un amino-cicloalcanol con 5 a 10 átomos de carbono, o mezclas de los mismos

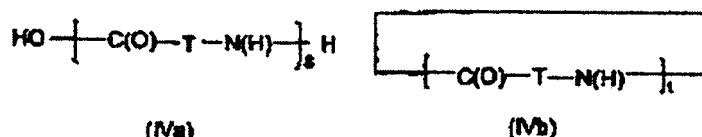
c4) al menos un diamino-alcano con 1 a 8 átomos de carbono,

60 c5) al menos una 2,2'-bisoxazolina de la fórmula general III



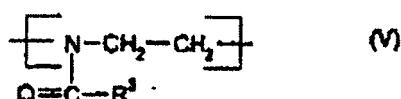
significando R^1 un enlace sencillo, un grupo $(\text{CH}_2)_z$ -alquíleno, con z = 2, 3 o 4, o un grupo fenileno,

- 5 c6) al menos un ácido aminocarboxílico seleccionado a partir del grupo constituido por los aminoácidos naturales, poliamidas, obtenibles mediante policondensación de un ácido dicarboxílico con 4 a 6 átomos de carbono y una diamina con 4 a 10 átomos de carbono, compuestos de las fórmulas IVa y IVb



en las que s significa un número entero de 1 a 1500, y t significa un número entero de 1 a 4, y T representa un resto que es seleccionado a partir del grupo constituido por fenileno, $-(CH_2)_u-$, significando u un número entero de 1 a 12, $-C(R^2)H-$ y $-C(R^2)HCH_2$, representando R^2 metilo o etilo,

20 y polioxazolinas con la unidad recurrente V



en la que R^3 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 8 átomos de carbono, fenilo no substituido, o mono- fenilo substituido con grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o tetrahidrofurilo,

30 o mezclas de c1 a c6,

y

- 35 D) un componente seleccionado a partir de

d1) al menos un compuesto con al menos tres grupos aptos para la formación de éster,

d2) al menos un isocianato,

d3) al menos un diviniléter,

40 o mezclas de d1 a d3).

3. Mezcla de poliéster biodegradable según las reivindicaciones 1 a 2, siendo el componente ii al menos una substancia seleccionada a partir del grupo almidón, celulosa, lignina, madera y cereales.

45 4. Mezcla de poliéster biodegradable según las reivindicaciones 1 a 3, siendo el componente iii un compuesto oligómero o polímero epoxidado.

50 5. Mezcla de poliéster biodegradable según la reivindicación 4, siendo el componente iii un copolímero de estireno y (met)acrilatos de glicidilo.

6. Mezcla de poliéster biodegradable según las reivindicaciones 1 a 5, que comprende

un 10 a un 70% en peso de componente i y

55 un 30 a un 90% en peso de componente ii,

referido respectivamente al peso total de componentes i a ii.

60 7. Mezcla de poliéster biodegradable según las reivindicaciones 1 a 6, que comprende un 0,5 a un 10% en peso de componente iii, referido al peso total de componente i a ii.

8. Mezcla de poliéster biodegradable según las reivindicaciones 1 a 7, que contiene además polilactida, policaprolactona, polihidroxialcanoato o un poliéster de ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos.

65 9. Procedimiento para la obtención de mezclas de poliéster biodegradables según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque los componentes i, ii y iii se mezclan en un paso y se hacen reaccionar, en caso dado en presencia de un iniciador de radicales.

ES 2 303 081 T3

10. Procedimiento para la obtención de mezclas de poliéster biodegradables según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque en un primer paso se mezcla el componente iii con uno o de los componentes i o ii y se hace reaccionar, en caso dado en presencia de un iniciador de radicales, y en un segundo paso se mezcla y se hace reaccionar el componente ii o i aún no empleado en cada caso.

5

11. Empleo de mezclas de poliéster biodegradables según las reivindicaciones 1 a 10 para la obtención de mezclas, piezas moldeadas, láminas o fibras.

12. Mezclas, piezas moldeadas, láminas o fibras que comprenden mezclas de poliéster biodegradables según las 10 reivindicaciones 1 a 11.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65