

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 959**

51 Int. Cl.:

**C08L 3/00** (2006.01)

**C08L 33/06** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

**C08L 67/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2008 E 12156095 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **13.07.2022 EP 2497797**

54 Título: **Material polimérico y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

**22.10.2007 DE 102007050769**

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

**25.10.2022**

73 Titular/es:

**BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN  
GMBH & CO. KG (100.0%)  
Werner-Heisenberg-Strasse 32  
46446 Emmerich, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, HARALD;  
HESS, CHRISTOPH;  
MATHAR, JOHANNES y  
HACKFORT, RALF**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 605 959 T5**

## DESCRIPCIÓN

Material polimérico y procedimiento para su fabricación

- 5 La invención se refiere a un material polimérico que contiene almidón, a un procedimiento para su fabricación así como a piezas de moldeo, láminas y/o fibras fabricadas a partir del material.

10 Las combinaciones poliméricas basadas en almidón, que contienen almidón en combinación con uno o varios polímeros termoplásticos, por ejemplo, poliésteres; son conocidos en general. La fabricación y las propiedades de combinaciones poliméricas que contienen almidón sin plastificante se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 596 437 B1 y EP 0 917 540 B1.

15 Por regla general, las combinaciones poliméricas que contienen almidón sin plastificante contienen almidón hasta un porcentaje de cantidad de como máximo aproximadamente el 33 % en peso con respecto a la composición total de la combinación polimérica. Aunque sería deseable un aumento adicional del porcentaje de almidón por motivos económicos y ecológicos, esto no sería posible sin más, ya que un aumento del porcentaje de almidón por regla general va asociado a un considerable empeoramiento de las propiedades mecánicas del polímero.

20 Una combinación polimérica termoplástica sin plastificante a base de almidón, que es en particular adecuada para la extrusión de láminas sopladas, extrusión de láminas planas y para el moldeo por inyección de productos que se pueden degradar biológicamente por completo está disponible en el mercado con el nombre comercial "Bioplast® GF 106/02" de la empresa Biotec GmbH & Co. KG en Emmerich (Alemania).

25 El documento WO 2005/017034 A1 describe mezclas de poliéster degradables biológicamente que comprenden del 5 al 80 % en peso de un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos de dihidroxi alifáticos y del 20 al 95 % en peso de una materia prima renovable, por ejemplo almidón natural, y además del 0,1 al 15 % en peso de un componente que es adecuado para la formación de enlaces covalentes tanto con la materia prima renovable como con el poliéster, con respecto al peso total de poliéster y materia prima renovable.

30 La invención se basa en el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales que contienen almidón que se han mencionado al principio así como de los productos fabricados a partir de los mismos (por ejemplo, piezas de moldeo, láminas y/o fibras). En particular, la invención se basa en el objetivo de proporcionar combinaciones poliméricas sin plastificante a base de almidón, que presenten el mayor contenido posible en almidón con propiedades mecánicas al mismo tiempo excelentes.

35 Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la fabricación de un material polimérico que contiene almidón con un contenido de sustancias de bajo peso molecular inferior al 3 % en peso, con respecto a la composición total, en el que las sustancias de bajo peso molecular se seleccionan de agua, glicerol y sorbitol y/o mezclas de los mismos y en el que el contenido de agua asciende a menos del 1,5 % en peso con respecto a la composición total que se caracteriza por:

(a) preparación de una mezcla que contiene al menos

- 45 - del 1 al 75 % en peso de almidón y/o derivado de almidón,  
 - del 10 al 85 % en peso de poliéster  
 - del 0,05 al 3 % en peso de un polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo;

(b) homogeneización de la mezcla con suministro de energía térmica y/o mecánica;

- 50 (c) ajuste del contenido de agua de la mezcla, de tal manera que el producto final presente un contenido de agua de menos del 1,5 % en peso con respecto a la composición total de la mezcla.

En las reivindicaciones dependientes están descritas configuraciones ventajosas de la invención.

55 Una característica esencial del procedimiento de acuerdo con la invención es la adición de un polímero que contiene grupos epóxido. Sorprendentemente se comprobó que la presencia de polímeros que contienen grupos epóxido como aditivo durante la fabricación de materiales poliméricos que contienen almidón conduce a una considerable mejora de las propiedades mecánicas del material, en particular su resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y valores de caída de dardo (*dart drop*).

60 El material polimérico fabricado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por propiedades mecánicas excelentes. De esta manera, una lámina fabricada a partir del material polimérico puede presentar una resistencia a la tracción de acuerdo con DIN 53455 de 5 a 60 N/mm<sup>2</sup>, en particular de 10 a 40 N/mm<sup>2</sup> y/o un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 del 100 al 1000 %, en particular del 200 al 800 %.

65 Con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar además por primera vez combinaciones

poliméricas sin plastificante a base de almidón con un contenido de almidón mayor igual al 34 % en peso, presentando las láminas fabricadas a partir de las combinaciones poliméricas un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 de al menos el 300 % y/o un valor de caída de dardo de acuerdo con la norma ASTM D-1709 de al menos 10 g/μm.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención prevé que se homogeneice una mezcla que contiene almidón o derivado de almidón, poliéster y polímero que contiene grupos epóxido.

10 La fabricación de polímeros termoplásticos que contienen almidón mediante homogeneización de una mezcla de partida que contiene almidón es conocida en general y se realiza habitualmente en una extrusora. Están descritos procedimientos de fabricación adecuados para polímeros termoplásticos que contienen almidón, por ejemplo, en los documentos EP 0 596 437 B1 y EP 0 917 540 B1.

15 El almidón o el derivado de almidón usado en el procedimiento de acuerdo con la invención se selecciona preferentemente entre almidón de patata nativo, almidón de tapioca, almidón de arroz y almidón de maíz.

20 De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, la mezcla contiene del 5 al 75 % en peso, en particular del 10 al 75 % en peso, preferentemente del 15 al 50 % en peso, más preferentemente del 25 al 55 % en peso, lo más preferentemente del 34 al 51 % en peso de almidón y/o derivado de almidón.

El poliéster contenido en la mezcla se selecciona preferentemente del grupo constituido por copoliéster alifático-aromático, poliéster alifático, poliéster aromático, PHA, PLA, PHB y PHBV.

25 Para el procedimiento de acuerdo con la invención se consideran en particular (pero no exclusivamente) poliésteres que de acuerdo con EN 13432 son degradables biológicamente y/o presentan una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) menor de 0 °C, en particular menor de -4 °C, más preferentemente menor de -10 °C, aún más preferentemente menor de -20 °C y lo más preferentemente menor de -30 °C. Los poliésteres usados en el procedimiento de acuerdo con la invención además preferentemente son termoplásticos.

30 De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente de la invención se usa como poliéster un poliéster alifático-aromático, un copoliéster, en particular un copoliéster estadístico a base de al menos ácido adipico. Más preferentemente se trata de un copoliéster o copoliéster estadístico a base de 1,4-butanodiol, ácido adipico y ácido tereftálico o derivado de ácido tereftálico (por ejemplo, tereftalato de dimetilo DMT). Este puede presentar en particular una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de -25 a -40 °C, en particular de -30 a -35 °C y/o un intervalo de fusión de 100 a 120 °C, en particular de 105 a 115 °C.

40 Son poliésteres adecuados además en particular los poliésteres alifáticos que se seleccionan del grupo constituido por polihidroxivalerato, copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato y policaprolactona. Otros poliésteres alifáticos preferentes son los basados en succinato, pudiendo estar seleccionado el poliéster en particular del grupo compuesto por poli(succinato de butileno) (PBS), poli(succinato adipato de butileno) (PBSA) y poli(succinato de etileno) (PES) o mezclas de los mismos.

45 El contenido en poliéster en la mezcla es preferentemente del 20 al 85 % en peso, en particular del 30 al 80 % en peso, más preferentemente del 40 al 80 % con respecto a la composición total.

50 El material polimérico de acuerdo con la invención contiene además un polímero que contiene grupos epóxido, tratándose preferentemente de un copolímero que contiene grupos epóxido. Como polímeros o copolímeros que contienen grupos epóxido se consideran en particular los que presentan un peso molecular (M<sub>w</sub>) de 1.000 a 25.000, en particular de 3.000 a 10.000.

55 En el caso del polímero que contiene grupos epóxido se trata de un polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo. Un polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo adecuado es, por ejemplo, un copolímero de (a) estireno y/o etileno y/o metacrilato de metilo y/o metacrilato y (b) (met)acrilato de glicidilo. Es en particular adecuado como polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo un copolímero seleccionado del grupo constituido por estireno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, etileno-metacrilato-metacrilato de glicidilo y etileno-metacrilato de glicidilo. En el mismo está contenido (met)acrilato de glicidilo preferentemente en una cantidad del 1 al 60 % en peso, en particular del 5 al 55 % en peso, más preferentemente del 45 al 52 % en peso con respecto a la composición total del polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo.

60 Como polímeros que contienen grupos epóxido se consideran además copolímeros que contienen grupos epóxido basados en estireno, etileno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico.

65 La mezcla contiene del 0,05 al 3 % en peso, preferentemente del 0,1 al 2 % en peso con respecto a la composición total de polímero que contiene grupos epóxido.

La mezcla puede contener además de los constituyentes principales almidón o derivado de almidón, poliéster y

polímero que contiene grupos epóxido además aditivos habituales, tales como, por ejemplo, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, estabilizantes, retardantes de llama y/o cargas.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención prevé que se homogeneice la mezcla. La homogeneización puede realizarse mediante cualquier medida conocida por el experto activo en el campo de la técnica de plásticos. Preferentemente se realiza la homogeneización de la mezcla mediante dispersión, agitación, amasado y/o extrusión. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, durante la homogeneización actúan fuerzas de cizalla sobre la mezcla. Están descritos procedimientos de fabricación adecuados para polímeros termoplásticos que contienen almidón, que se pueden aplicar de forma análoga también a la fabricación del material polimérico de  
10 acuerdo con la invención, por ejemplo, en los documentos EP 0 596 437 B1 y EP 0 917 540 B1.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se calienta la mezcla durante la homogeneización (por ejemplo, en la extrusora), preferentemente hasta una temperatura de 90 a 250 °C, en particular de 130 a 220 °C.  
15

De acuerdo con la invención se prefiere mantener el contenido de agua de la mezcla lo menor posible. El contenido de agua de la mezcla se ajusta a menos del 1,5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso con respecto a la composición total.

20 Preferentemente se realiza el ajuste del contenido del agua mediante secado durante la homogeneización. El procedimiento de secado puede realizarse, por ejemplo, mediante desgasificación de la mezcla o de la masa fundida, de forma apropiada mediante la retirada de vapor de agua durante la extrusión.

De acuerdo con una forma de realización preferente adicional de la invención, el material polimérico preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención posee propiedades termoplásticas. Preferentemente, el material se puede procesar de forma termoplástica.  
25

Con el procedimiento de acuerdo con la invención es posible preparar combinaciones poliméricas termoplásticas sin plastificante a base de almidón que presentan un contenido de almidón de al menos el 34 % en peso y al mismo tiempo poseen propiedades mecánicas excelentes. Sin plastificante quiere decir en este contexto en particular que las combinaciones poliméricas no contienen glicerol y/o sorbitol. A partir del material polimérico preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden fabricar en particular láminas que presentan un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 de al menos el 200 % y un valor de caída de dardo de acuerdo con la norma ASTM D-1709 de al menos 5 g/μm.  
30  
35

Por tanto, la invención se refiere además a un material polimérico que se puede procesar de forma termoplástica que contiene almidón,

- 40 (a) conteniendo el material polimérico menos del 3 % en peso con respecto a la composición total de sustancias de bajo peso molecular y nada de glicerol y/o sorbitol, siendo sustancias de bajo peso molecular sustancias con un peso molecular inferior a 500 g/mol
- (b) ascendiendo el porcentaje de almidón del material polimérico al menos al 34 % en peso y
- 45 (c) presentando una lámina fabricada a partir del material polimérico un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 de al menos el 200 % y un valor de caída de dardo de acuerdo con la norma ASTM D-1709 de al menos 5 g/μm.
- (d) conteniendo el material polimérico poliéster y un copolímero que contiene grupos epóxido con un peso molecular ( $M_w$ ) de 1.000 a 25.000.

50 El material que contiene almidón de acuerdo con la invención contiene menos del 3 % en peso de sustancias de bajo peso molecular y, por tanto, esencialmente no tiene plastificante. Por sustancias de bajo peso molecular en el sentido de la invención se entienden sustancias con un peso molecular menor de 500 g/mol, en particular menor de 250 g/mol. Son sustancias de bajo peso molecular en el sentido de la invención en particular agua, glicerol, sorbitol y/o mezclas de los mismos.

55 El material polimérico de acuerdo con la invención no contiene glicerol y/o sorbitol.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, el porcentaje de almidón del material polimérico asciende al menos al 35 % en peso, en particular al menos al 36 % en peso, preferentemente al menos al 37 % en peso, más preferentemente al menos al 38 % en peso y lo más preferentemente al menos al 39 % en peso.  
60

El material polimérico de acuerdo con la invención contiene como otro constituyente además un poliéster, preferentemente en una cantidad de menos del 70 % en peso, en particular menos del 65 % en peso, más preferentemente menos del 60 % en peso, lo más preferentemente menos del 55 % en peso.

65 Los materiales poliméricos de acuerdo con la invención son adecuados para los más diversos fines. Particularmente, los materiales son adecuados para la fabricación de piezas de moldeo, láminas o fibras. La invención se refiere

como consecuencia también a piezas de moldeo, láminas o fibras fabricadas a partir de los materiales de acuerdo con la invención.

A continuación se describe con más detalle la invención mediante ejemplos de realización.

5

### Ejemplo 1

#### *Fabricación de material polimérico que contiene almidón modificado con glicidilo*

10 Una mezcla de almidón de patata nativo, copoliéster alifático-aromático y polímero que contiene grupos epóxido en las proporciones de ingredientes que se indican más adelante se introdujo en una extrusora de doble husillo.

15 Como copoliéster alifático-aromático se usó un copoliéster estadístico a base de 1,4-butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico con una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de -30 a -35 °C y un intervalo de fusión de 105 a 115 °C.

20 Como polímero que contiene grupos epóxido (aditivo de glicidilo) se usó un copolímero estadístico a base de estireno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo con un peso molecular M<sub>w</sub> de aproximadamente 6800 y un peso equivalente de grupos epoxi de 285 g/mol (aditivo A).

25 La mezcla se mezcló en la extrusora en un intervalo de temperaturas de 150 a 190 °C de forma intensiva, desgasificando al mismo tiempo la masa fundida para extraer agua de la mezcla. Se produjo una masa fundida homogénea que se pudo estirar y granular. El contenido de agua de la masa homogeneizada de la forma descrita, que se puede procesar de forma termoplástica se encontraba por debajo del 1 % en peso.

25

Mediante la mezcla y homogeneización del almidón con copoliéster alifático-aromático se preparó una combinación bifásica, en la que el almidón configuraba la fase dispersa y el copoliéster alifático-aromático la fase continua. La adición de polímero que contiene grupos epóxido (es decir, polímero que contiene glicidilo) produjo una asociación química intra- e intermolecular de almidón y copoliéster alifático-aromático, que se plasmó de forma significativa sobre las propiedades mecánicas de las combinaciones termoplásticas fabricadas.

30

A partir de los materiales fabricados se produjeron láminas con un espesor de aproximadamente 40 μm mediante extrusión de láminas sopladas. Para esto se puso el granulado en una extrusora de un árbol (L/D = 30, entrada enfriada, tamiz 250 μm), se fundió con de 165 a 190 °C, se sopló a través de una boquilla anular (mono, hendidura de boquilla 0,8 mm) hasta dar el tubo de lámina (proporción de soplado 3,5) y se retiró después del aplanamiento.

35

### Ejemplo 2

40 En este ejemplo se determinó la influencia del aditivo de glicidilo sobre las propiedades mecánicas de láminas sopladas con diferente contenido de almidón.

Se prepararon distintos materiales poliméricos que contienen almidón a partir de copoliéster alifático-aromático (del 59,5 al 66,1 % en peso), almidón de patata nativo (del 33,4 al 40 % en peso) y copolímero que contiene grupos epóxido (0,5 % en peso) de acuerdo con el Ejemplo 1. La proporción del almidón de patata nativo se varió a este respecto a costa del copoliéster aromático-alifático a entre el 33,4 al 40 % en peso gradualmente (véanse las Figuras 1 y 2).

45

50 Como formulación comparativa se preparó material polimérico sin aditivo de glicidilo a partir de copoliéster alifático-aromático (66,6 % en peso) y almidón de patata nativo (33,4 % en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

50

Después de la formación de compuestos de las distintas variantes de formulación se produjeron láminas sopladas a partir de los materiales poliméricos preparados y se determinaron sus propiedades mecánicas. Particularmente se determinaron la resistencia a la tracción (ZF), alargamiento a la rotura (RD), MFR (índice de fusión) y valores de caída de dardo (resistencia a la penetración) de las láminas.

55

La Figura 1 muestra las resistencias de la tracción y los alargamientos a la rotura de las láminas fabricadas con distintos contenidos de almidón.

60 En comparación con una lámina convencional fabricada a partir de la formulación comparativa sin aditivo de glicidilo, la correspondiente lámina modificada con glicidilo presenta con el mismo contenido de almidón (33,4 % en peso) una resistencia a la tracción considerablemente mayor. Esta diferencia, debido a los valores de tracción que generalmente disminuyen con una parte de almidón creciente, conduce a resistencias a la tracción comparables de láminas convencionales con almidón al 33,4 % y láminas modificadas con glicidilo con almidón al 40 %.

65

Suponiendo el mismo contenido de almidón, el valor para el alargamiento a la rotura de la lámina modificada con

glicidilo no se diferencia del de la lámina convencional. Sin embargo, mediante el uso del aditivo de glicidilo puede mantenerse incluso para una lámina con una parte de almidón del 40 % el nivel del alargamiento a la rotura (= elasticidad) en más del 400 %.

A este respecto se tiene que tener en cuenta que las láminas de material polimérico de la misma composición sin aditivo de glicidilo con más del 34 % de parte de almidón son extremadamente granuladas, frágiles y quebradizas, de tal forma que prácticamente no es posible una determinación de valores característicos mecánicos.

En la Figura 2 están representados los valores de MFR (índice de fusión) y de caída de dardo (resistencia a la penetración) de láminas modificadas con glicidilo con contenido creciente de almidón.

En la Figura 2 se ve que ambas curvas disminuyen sólo ligeramente con contenido creciente de almidón. Mientras que los valores de caída de dardo para la formulación convencional sin aditivo de glicidilo y la formulación modificada se encuentran al mismo nivel, el aditivo de glicidilo lleva a cabo una disminución del MFR a menos de la mitad del valor convencional.

El nivel de MFR claramente disminuido en comparación con la lámina convencional sin aditivo de glicidilo de las formulaciones tratadas con glicidilo se debe –sin vincularse a una determinada teoría– a la reticulación inducida por epóxido de las cadenas poliméricas. Por tanto, el MFR aparece como un parámetro adecuado para evaluar la reacción química de prolongadores de cadena/reticulantes correspondientes.

En la Figura 2 también son considerables los valores de caída de dardo estables a lo largo de todo el intervalo del enriquecimiento con almidón. Se confirma la observación ya realizada por aplicación de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura (Figura 1) de que mediante la adición de aditivos glicidilo reactivos a la formulación básica se puede contrarrestar habitualmente de forma eficaz una fragilidad creciente del material con aumento de la parte de almidón.

### Ejemplo 3

En este ejemplo se determinó la influencia de diferentes aditivos glicidilo sobre las propiedades mecánicas de láminas sopladas que contienen almidón.

El Ejemplo 2 se repitió con tres polímeros que contienen grupos epóxido (aditivos glicidilo) diferentes.

Se prepararon distintos materiales poliméricos que contienen almidón a partir de copoliéster alifático-aromático (del 59,5 al 66,1 % en peso), almidón de patata nativo (del 33,4 al 40 % en peso) y copolímero que contiene grupos epóxido (aditivo A, B o C, véase más adelante) (0,5 % en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. La proporción del almidón de patata nativo se varió a este respecto a costa del copoliéster aromático-alifático a entre el 33,4 y el 40 % en peso gradualmente (véase las Figuras 3 y 4).

Como formulación comparativa se preparó material polimérico sin aditivo de glicidilo a partir de copoliéster alifático-aromático (66,6 % en peso) y almidón de patata nativo (33,4 % en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Como aditivo A se usó un copolímero estadístico a base de estireno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo con un peso molecular  $M_w$  de aproximadamente 6800 y un peso equivalente de grupos epoxi de 285 g/mol.

Como aditivo B se usó un copolímero estadístico a base de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo con aproximadamente metacrilato al 24 % en peso, etileno al 68 % en peso y metacrilato de glicidilo al 8 % en peso y un peso equivalente de grupos epoxi de 1775 g/mol.

Como aditivo C se usó un copolímero estadístico a base de etileno-metacrilato de glicidilo con aproximadamente etileno al 92 % en peso y metacrilato de glicidilo al 8 % en peso y un peso equivalente de grupos epoxi de 1775 g/mol.

Los aditivos glicidilo usados se diferencian en particular en su contenido de unidades epoxi reactivas. La concentración referida a la masa de unidades epoxi es en el aditivo A mayor en el factor 6,23 que en los aditivos 2 y 3. De acuerdo con esto contienen, con la misma pesada, el aditivo B o el activo C menos de un sexto de grupos epóxido reactivos en comparación con el aditivo A.

Esta diferencia significativa se plasma de forma correspondientemente clara sobre las propiedades de formulaciones preparadas de forma comparable.

Las Figuras 3 y 4 muestran de forma ilustrativa el desarrollo dependiente del contenido de almidón de la resistencia a la tracción y MFR de materiales poliméricos que contienen almidón de acuerdo con el Ejemplo 2, mezclados con el 0,5 % de los aditivos A, B o C en cada caso.

En la Figura 3 se ve que la resistencia a la tracción de las láminas con el aditivo A aumenta linealmente con contenido creciente de almidón, mientras que disminuye con los aditivos 2 y 3.

En la Figura 4 se ve que los valores de MFR que disminuyen de forma lineal ligeramente en su totalidad con una parte creciente de almidón para el material tratado con el aditivo A se encuentran en un nivel muy bajo. Sin embargo, una comparación de los materiales tratados con los aditivos 2 o 3 con una lámina convencional sin aditivo de glicidilo no deja ver ninguna influencia significativa del aditivo de glicidilo sobre el índice de fusión.

Los desarrollos de curvas representados en las Figuras 3 y 4 muestran que apenas se puede comprobar una influencia notable de los aditivos 2 y 3 sobre las propiedades mecánicas de las láminas con la concentración usada del 0,5 % en peso. Del mismo modo se comprobó también en los aditivos B y C con la concentración usada una mejora de la compatibilidad de los constituyentes almidón y poliéster con respecto a la formulación comparativa sin aditivo de glicidilo.

#### 15 Ejemplo 4

En este ejemplo se determinó la influencia de diferentes concentraciones de polímero que contiene grupos epóxido (aditivo de glicidilo) sobre las propiedades mecánicas de láminas sopladas con un contenido de almidón de hasta el 42 % en peso.

En una instalación de fabricación (ZSK 70/7) se comprobó en primer lugar la eficacia de diferentes concentraciones de aditivo. Para esto se formaron combinaciones de materiales con tres concentraciones distintas de aditivos (aditivo de glicidilo al 0,1 % en peso, aditivo de glicidilo al 0,5 % en peso y una formulación comparativa (convencional) sin aditivo). Como polímero que contiene grupos epóxido se usó el aditivo A del Ejemplo 3.

Se prepararon distintos materiales poliméricos que contienen almidón a partir de copoliéster alifático-aromático (de 57,5 al 66,5 % en peso), almidón de patata nativo (del 33,4 al 42 % en peso) y polímero que contiene grupos epóxido (el 0,1 o el 0,5 % en peso) de acuerdo con el Ejemplo 1. La proporción del almidón de patata nativo se varió a este respecto a costa del copoliéster aromático-alifático a entre el 33,4 y el 42 % en peso gradualmente (véase las Figuras 5 y 6). Asimismo se varió la proporción del polímero que contiene grupos epóxido (aditivo A) a costa del copoliéster aromático-alifático.

Como formulación comparativa se preparó material polimérico sin aditivo de glicidilo a partir de copoliéster alifático-aromático (66,6 % en peso) y almidón de patata nativo (33,4 % en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

La Figura 5 muestra el desarrollo del índice de fusión (MFR) de láminas sopladas fabricadas a partir de los materiales dependiendo del contenido de almidón y la concentración de aditivo. De los valores se puede observar que el índice de fusión (MFR) (es decir, la fluidez) se reduce con contenido creciente de almidón y concentración creciente de glicidilo en los materiales. En comparación con la formulación convencional (círculo), el valor de MFR de la formulación disminuye con almidón al 42 % en peso y aditivo de glicidilo al 0,5 % en peso a menos de un quinto (triángulo), un signo de la amplia reticulación de los polímeros contenidos.

Sin vincularse a ninguna teoría en particular, este desarrollo puede explicarse con una reacción de reticulación del aditivo de glicidilo con el poliéster o el almidón. La división en dos partes brusca de MFR con almidón al 40 % en peso en la transición de la curva continua a la discontinua muestra que el valor de MFR descendente no puede deberse solamente a un aumento del porcentaje de almidón (tal como es el caso en el caso de la curva continua entre el 33 y el 40 % en peso), sino probablemente también a una reacción aumentada del aditivo de glicidilo usado de modo más concentrado.

En la Figura 6 está representado el desarrollo de la resistencia a la tracción (ZF), alargamiento a la rotura (RD) y caída de dardo (DD) para láminas con diferentes contenidos de almidón y aditivo de glicidilo. Mientras que ZF y RD disminuyen con contenido creciente de almidón, el valor de DD permanece a nivel constante.

En la Figura 6 se puede ver que el alargamiento a la rotura que disminuye de forma lineal con una parte creciente de almidón no se ve influido de forma notable por la adición de aditivo de glicidilo. Incluso con una parte de aditivo al 0,5 % en peso (curva continua), el valor continua descendiendo después de sobrepasar el almidón al 40 % en peso. La resistencia a la penetración (valor de DD) se mantiene en un nivel constante a lo largo de todo el intervalo examinado.

Sin vincularse a ninguna teoría en particular, se supone que el efecto de un valor de DD que disminuye habitualmente con una parte creciente de almidón (es decir, la lámina se hace más frágil) se compensa mediante la reticulación del polímero con el aditivo de glicidilo. La unión de cadenas más extensa con un contenido mayor de aditivo de glicidilo se puede comprobar mediante una resistencia a la tracción significativamente mayor con la misma parte de almidón (transición brusca de la curva de rayas y puntos con almidón al 40 % en peso).

**Ejemplo 5**

En este ejemplo se compararon los aditivos glicidilo 1 y 2 del Ejemplo 3 con partes de glicidilo equivalentes.

5 En primer lugar se preparó un material polimérico que contiene almidón a partir de copoliéster alifático-aromático (59,9 % en peso), almidón de patata nativo (40 % en peso) y *aditivo A* del Ejemplo 3 (0,1 % en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

10 A continuación se preparó un material polimérico que contiene almidón a partir de copoliéster alifático-aromático (59,4 % en peso), almidón de patata nativo (40 % en peso) y *aditivo B* del Ejemplo 3 (0,6 % en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Los dos materiales preparados de este modo o las láminas sopladas fabricadas a partir de los mismos se compararon entre sí. La Figura 7 muestra los resultados:

15 La Figura 7 muestra que los aditivos 1 y 2 conducen con partes de glicidilo equivalentes en cuanto a la cantidad (*aditivo A* al 0,1 % en peso frente a *aditivo B* al 0,6 % en peso) a propiedades comparables de material del material polimérico. Únicamente el valor para el alargamiento a la rotura (RD) es claramente mayor en la lámina que contiene aditivo B.

20 Como resultado se puede comprobar lo siguiente mediante los ensayos realizados:  
Las propiedades de material de materiales poliméricos que contienen almidón genéricos se pueden modificar significativamente mediante la adición de aditivos que contienen glicidilo. Mientras que los materiales poliméricos que contienen almidón convencionales sin aditivo de glicidilo presentan por encima de aproximadamente el 34 % en peso propiedades mecánicas insuficientes, incluso un contenido del 0,1 % de aditivo de glicidilo posibilita la  
25 fabricación de un material polimérico con un contenido de almidón del 40 % en peso con propiedades mecánicas al mismo tiempo excelentes.

Mientras que el aumento del porcentaje de almidón de forma forzosa va a costa de la elasticidad del material modificado con glicidilo, la resistencia a la penetración del material modificado con glicidilo no se ve influida por un  
30 aumento de la parte de almidón.

35 Sin vincularse a ninguna teoría en particular, se supone que el aditivo de glicidilo actúa como compatibilizador entre los polímeros por lo demás incompatibles almidón y poliéster. La eficacia de la reticulación del polímero se manifiesta en valores aumentados de resistencia a la tracción con un índice de fusión (MFR) al mismo tiempo bajo.

La invención se ha explicado anteriormente de forma ilustrativa mediante ejemplos de realización. A este respecto se entiende que la invención no está limitada a los ejemplos de realización descritos. Más bien resultan para el experto en el marco de la invención diversas posibilidades de cambio y modificación y el alcance protector de la invención se fija en particular mediante las siguientes reivindicaciones.

- 40 1. Procedimiento para la fabricación de un material polimérico que contiene almidón, caracterizado por:
- (a) fabricación de una mezcla que contiene al menos
    - 45 - del 1 al 75 % en peso de, almidón y/o derivado de almidón
    - del 10 al 85 % en peso de poliéster
    - del 0,01 al 7 % en peso de un polímero que contiene grupos epóxido;
  - (b) homogeneización de la mezcla con suministro de energía térmica y/o mecánica;
  - 50 (c) ajuste del contenido de agua de la mezcla, de modo que el producto final presente un contenido de agua de menos aproximadamente el 12 % en peso con respecto a la composición total de la mezcla.
- 55 2. Procedimiento de acuerdo con la forma de realización 1, caracterizado por que la mezcla contiene del 5 al 75 % en peso, en particular del 10 al 75 % en peso, preferentemente del 15 al 70 % en peso, más preferentemente del 25 al 55 % en peso, lo más preferentemente del 34 al 51 % en peso de almidón y/o derivado de almidón.
- 60 3. Procedimiento de acuerdo con la forma de realización 1 o 2, caracterizado por que la mezcla contiene del 20 al 85 % en peso, en particular del 30 al 80 % en peso, más preferentemente del 40 al 80 % en peso de poliéster.
- 65 4. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que la mezcla contiene polímero que contiene grupos epóxido del 0,01 al 5 % en peso, en particular del 0,05 al 3 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 2 % en peso.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el material

polimérico es degradable biológicamente de acuerdo con EN 13432.

- 5 6. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el poliéster se selecciona del grupo constituido por copoliéster alifático-aromático, poliéster alifático, poliéster aromático, PHA, PLA, PHB y PHBV.
- 10 7. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el poliéster presenta una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) menor de  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , en particular menor de  $-4\text{ }^\circ\text{C}$ , más preferentemente menor de  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , aún más preferentemente menor de  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  y lo más preferentemente menor de  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ .
- 15 8. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que como poliéster alifático-aromático se usa un copoliéster, en particular un copoliéster estadístico basado en al menos ácido adípico.
- 20 9. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que como poliéster alifático-aromático se usa un copoliéster, en particular un copoliéster estadístico basado en 1,4-butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico o derivado de ácido tereftálico (por ejemplo, tereftalato de dimetilo DMT).
- 25 10. Procedimiento de acuerdo con la forma de realización 10, caracterizado por que el poliéster presenta una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $-25$  a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , en particular de  $-30$  a  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  y/o un intervalo de fusión de  $100$  a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , en particular de  $105$  a  $115\text{ }^\circ\text{C}$ .
- 30 11. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el poliéster es un poliéster alifático seleccionado entre el grupo constituido por polihidroxicvalerato, copolímero de polihidroxi-butanotereftalato y policaprolactona.
- 35 12. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el poliéster es un poliéster alifático basado en succinato, seleccionándose el poliéster en particular entre el grupo constituido por poli(succinato de butileno) (PBS), poli(succinato adipato de butileno) (PBSA) y poli(succinato de etileno) (PES).
- 40 13. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el poliéster es degradable biológicamente de acuerdo con EN 13432.
- 45 14. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el polímero que contiene grupos epóxido es un copolímero.
- 50 15. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el polímero que contiene grupos epóxido es un polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo.
- 55 16. Procedimiento de acuerdo con la forma de realización 15, caracterizado por que el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo es un copolímero de (a) estireno y/o etileno y/o metacrilato de metilo y/o acrilato de metilo y (b) (met)acrilato de glicidilo.
- 60 17. Procedimiento de acuerdo con la forma de realización 15 o 16, caracterizado por que el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo es un copolímero que contiene grupos epóxido basado en estireno, etileno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico.
- 65 18. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 15 a 17, caracterizado por que el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo es un copolímero que se selecciona del grupo constituido por estireno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo y etileno-metacrilato de glicidilo.
19. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 15 a 18, caracterizado por que el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo contiene (met)acrilato de glicidilo en una cantidad del 1 al 60 % en peso, en particular del 5 al 55 % en peso, más preferentemente del 45 al 52 % en peso con respecto a la composición total del polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo.
20. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el polímero que contiene grupos epóxido presenta un peso molecular ( $M_w$ ) de  $1.000$  a  $25.000$ , en particular de  $3.000$  a  $10.000$ .
21. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que la homogeneización de la mezcla se realiza mediante dispersión, agitación, amasado y/o extrusión.

## ES 2 605 959 T5

22. Procedimiento de acuerdo con la forma de realización 21, caracterizado por que la homogeneización de la mezcla se realiza mediante extrusión.
- 5 23. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que la homogeneización de la mezcla se realiza mediante acción de fuerzas de cizalla sobre la mezcla.
- 10 24. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que la mezcla se calienta durante la homogeneización o extrusión a una temperatura de 90 a 250 °C, en particular de 130 a 220 °C.
- 15 25. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el contenido de agua de la mezcla se ajusta en menos del 10 % en peso, en particular menos del 7 % en peso, más preferentemente menos del 3 % en peso, aún más preferentemente menos del 1,5 % en peso y lo más preferentemente menos del 1 % en peso, con respecto a la composición total.
- 20 26. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el contenido de agua de la mezcla se ajusta durante la homogeneización.
- 25 27. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el contenido de agua de la mezcla se ajusta mediante desgasificación de la mezcla, en particular mediante desgasificación de la masa fundida.
- 30 28. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que el contenido de agua de la mezcla se ajusta mediante secado de la mezcla durante la homogeneización o extrusión.
- 35 29. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que una lámina fabricada a partir del material polimérico presenta una resistencia a la tracción de acuerdo con DIN 53455 de 5 a 60 N/mm<sup>2</sup>, en particular de 10 a 40 N/mm<sup>2</sup>.
30. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizado por que una lámina fabricada a partir del material polimérico presenta un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 del 100 al 1000 %, en particular del 200 al 800 %.
31. Material polimérico fabricado de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 30.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un material polimérico que contiene almidón con un contenido de sustancias de bajo peso molecular inferior al 3 % en peso, con respecto a la composición total, en el que las sustancias de bajo peso molecular se seleccionan de agua, glicerol, sorbitol y/o mezclas de los mismos y en el que el producto final presenta un contenido de agua inferior al 1,5 % en peso con respecto a la composición total de la mezcla, **caracterizado por:**
- (a) fabricación de una mezcla que contiene al menos
- del 1 % al 75 % en peso de almidón y/o de un derivado de almidón,
  - del 10 % al 85 % en peso de poliéster y
  - del 0,05 % al 3 % en peso de un polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo;
- (b) homogeneización de la mezcla con aporte de energía térmica y/o mecánica;
- (c) ajuste del contenido de agua de la mezcla, de modo que el producto final presente un contenido de agua inferior al 1,5 % en peso con respecto a la composición total de la mezcla.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la mezcla contiene del 5 % al 75 % en peso, en particular del 10 % al 75 % en peso, preferentemente del 15 % al 70 % en peso, más preferentemente del 25 % al 55 % en peso, lo más preferentemente del 34 % al 51 % en peso de almidón y/o de un derivado de almidón; y/o por que la mezcla contiene del 20 % al 85 % en peso, en particular del 30 % al 80 % en peso, más preferentemente del 40 % al 80 % en peso de poliéster; y/o por que la mezcla contiene del 0,05 % al 3 % en peso, más preferentemente del 0,1 % al 2 % en peso de polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material polimérico es degradable biológicamente de acuerdo con EN 13432.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el poliéster se selecciona del grupo constituido por copoliéster alifático-aromático, poliéster alifático, poliéster aromático, PHA, PLA, PHB y PHBV; y/o por que el poliéster presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) menor de 0 °C, en particular menor de -4 °C, más preferentemente menor de -10 °C, aún más preferentemente menor de -20 °C y lo más preferentemente menor de -30 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como poliéster alifático-aromático se usa un copoliéster, en particular un copoliéster estadístico a base de al menos ácido adípico; y/o por que como poliéster alifático-aromático se usa un copoliéster, en particular un copoliéster estadístico a base de 1,4-butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico o un derivado de ácido tereftálico (por ejemplo, tereftalato de dimetilo DMT), en donde el poliéster presenta opcionalmente una temperatura de transición vítrea (Tg) de -25 a -40 °C, en particular de -30 a -35 °C y/o un intervalo de fusión de 100 a 120 °C, en particular de 105 a 115 °C.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el poliéster es un poliéster alifático seleccionado del grupo constituido por polihidroxivalerato, copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato y policaprolactona; y/o por que el poliéster es un poliéster alifático a base de succinato, seleccionándose el poliéster en particular del grupo constituido por poli(succinato de butileno) (PBS), poli(succinato adipato de butileno) (PBSA) y poli(succinato de etileno) (PES); y/o por que el poliéster es degradable biológicamente de acuerdo con EN 13432.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo es un copolímero.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo es un copolímero de (a) estireno y/o etileno y/o metacrilato de metilo y/o acrilato de metilo y (b) (met)acrilato de glicidilo; y/o por que el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo es un copolímero que contiene grupos epóxido a base de estireno, etileno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico; y/o por que el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo es un copolímero que se selecciona del grupo constituido por estireno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo y etileno-metacrilato de glicidilo; y/o por que el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo contiene (met)acrilato de glicidilo en una cantidad del 1 % al 60 % en peso, en particular del 5 % al 55 % en peso, más preferentemente del 45 % al 52 % en peso con respecto a la composición total del polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo presenta un peso molecular ( $M_w$ ) de 1.000 a 25.000, en particular de 3.000 a 10.000.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la homogeneización de la mezcla tiene lugar mediante dispersión, agitación, amasado y/o extrusión; y/o por que la homogeneización de la mezcla tiene lugar mediante la acción de fuerzas de cizalla sobre la mezcla.
- 5 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la mezcla se calienta durante la homogeneización o la extrusión hasta una temperatura de 90 °C a 250 °C, en particular de 130 °C a 220 °C; y/o por que el contenido de agua de la mezcla se ajusta en menos del 1,5 % en peso, preferentemente a menos del 1 % en peso, con respecto a la composición total; y/o por que el contenido de agua de la mezcla se ajusta durante la homogeneización; y/o por que el contenido de agua de la mezcla se ajusta mediante desgasificación de la mezcla, en particular mediante desgasificación de la masa fundida; y/o por que el contenido de agua de la mezcla se ajusta mediante secado de la mezcla durante la homogeneización o la extrusión.
- 10
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** una lámina fabricada a partir del material polimérico presenta una resistencia a la tracción de acuerdo con DIN 53455 de 5 N/mm<sup>2</sup> a 60 N/mm<sup>2</sup>, en particular de 10 N/mm<sup>2</sup> a 40 N/mm<sup>2</sup>; y/o por que una lámina fabricada a partir del material polimérico presenta un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 del 100 % al 1000 %, en particular del 200 % al 800 %.
- 15
13. Material polimérico que contiene almidón y que se puede procesar de forma termoplástica, **caracterizado por que**
- 20
- (a) el material polimérico contiene menos del 3 % en peso con respecto a la composición total de sustancias de bajo peso molecular y nada de glicerol y/o sorbitol, siendo sustancias de bajo peso molecular sustancias con un peso molecular inferior a 500 g/mol,
- 25
- (b) el porcentaje de almidón del material polimérico asciende al menos al 34 % en peso,
- (c) una lámina fabricada a partir del material polimérico presenta un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 de al menos el 200 % y/o un valor de caída de dardo de acuerdo con ASTM D-1709 de al menos 5 g/μm,
- (d) el material polimérico contiene poliéster y un copolímero que contiene grupos epóxido con un peso molecular (M<sub>w</sub>) de 1.000 a 25.000.
- 30
14. Material polimérico de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** el porcentaje de almidón del material polimérico asciende al menos al 35 % en peso, en particular al menos al 36 % en peso, preferentemente al menos al 37 % en peso, más preferentemente al menos al 38 % en peso y lo más preferentemente al menos al 39 % en peso.
- 35
15. Material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizado por que** una lámina fabricada a partir del material polimérico presenta un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 de al menos el 300 % y/o un valor de caída de dardo de acuerdo con la norma ASTM D-1709 de al menos 10 g/μm; y/o por que el material polimérico contiene como componente adicional un poliéster, preferentemente en una cantidad menor del 70 % en peso, en particular menor del 65 % en peso, más preferentemente menor del 60 % en peso, lo más preferentemente menor del 55 % en peso.
- 40
16. Uso de un material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de piezas de moldeo, láminas o fibras.
- 45
17. Piezas de moldeo, láminas o fibras que contienen un material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15.

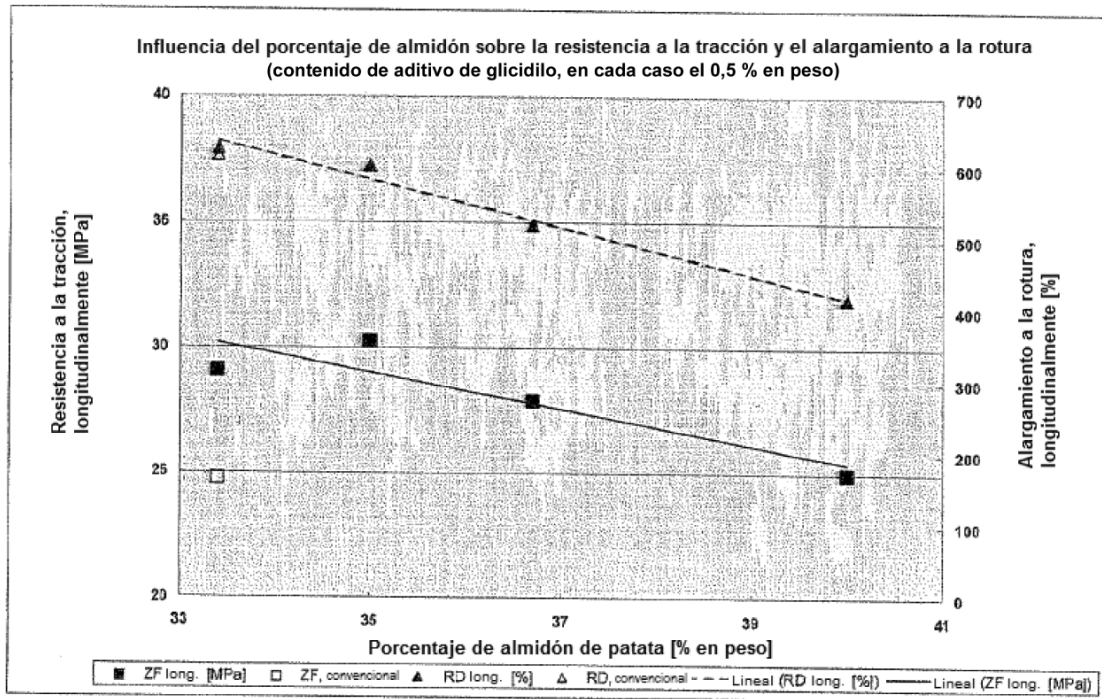


Figura 1

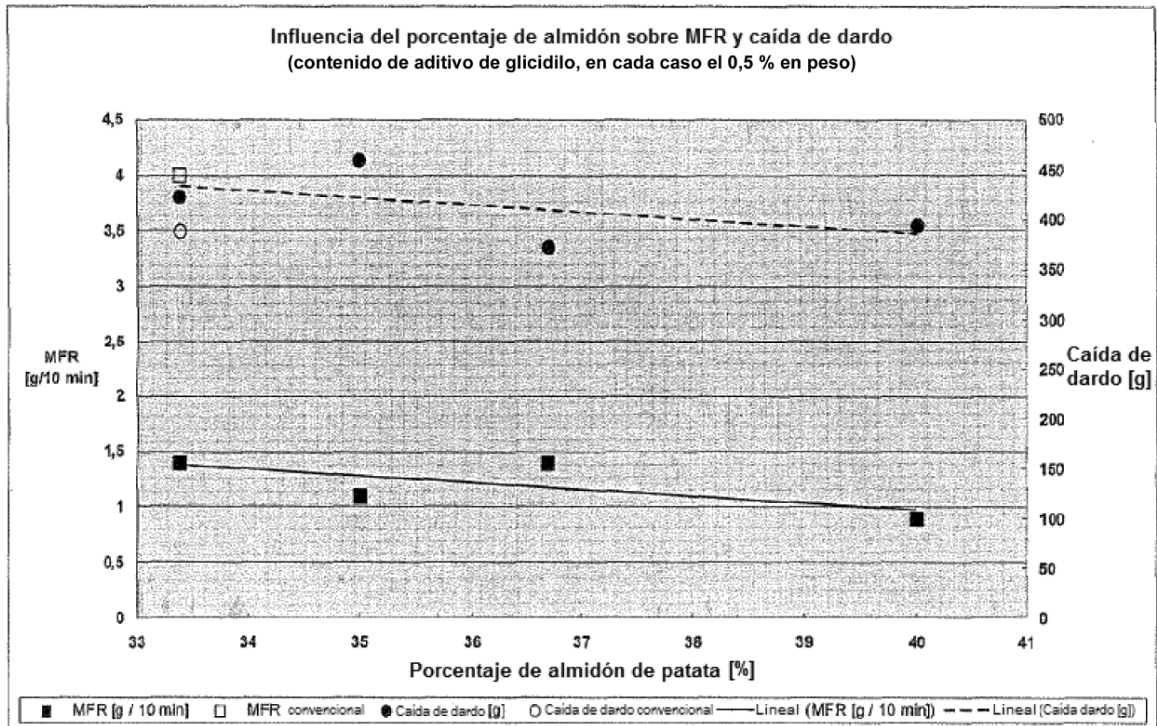


Figura 2

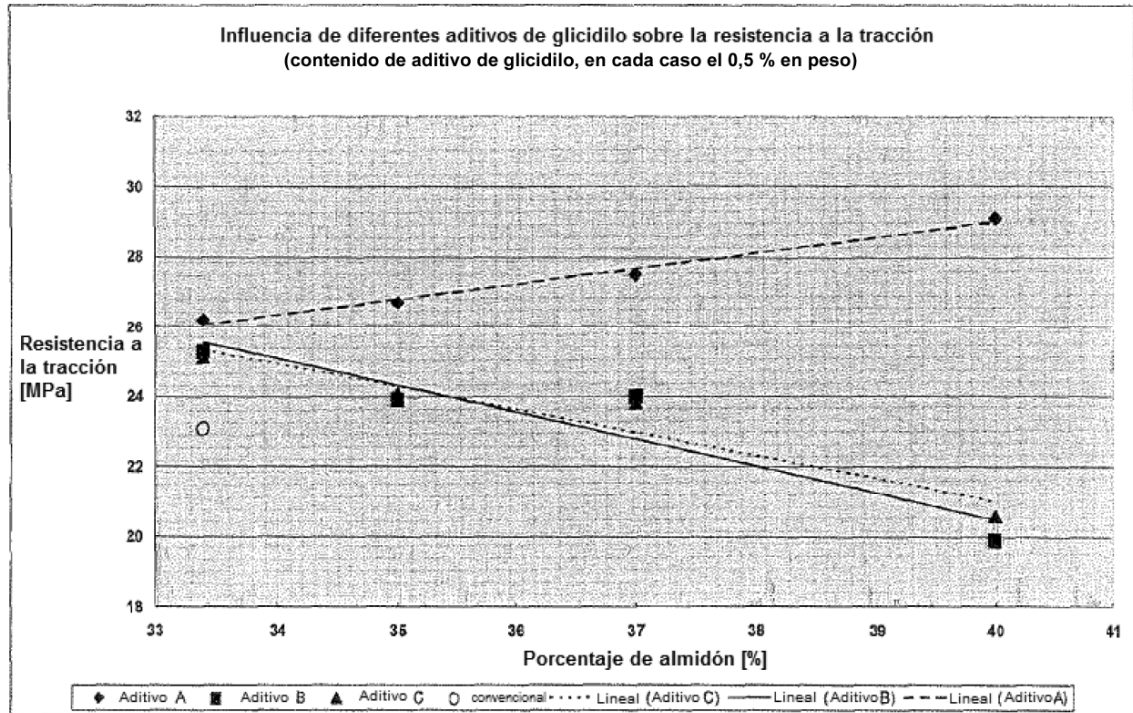


Figura 3

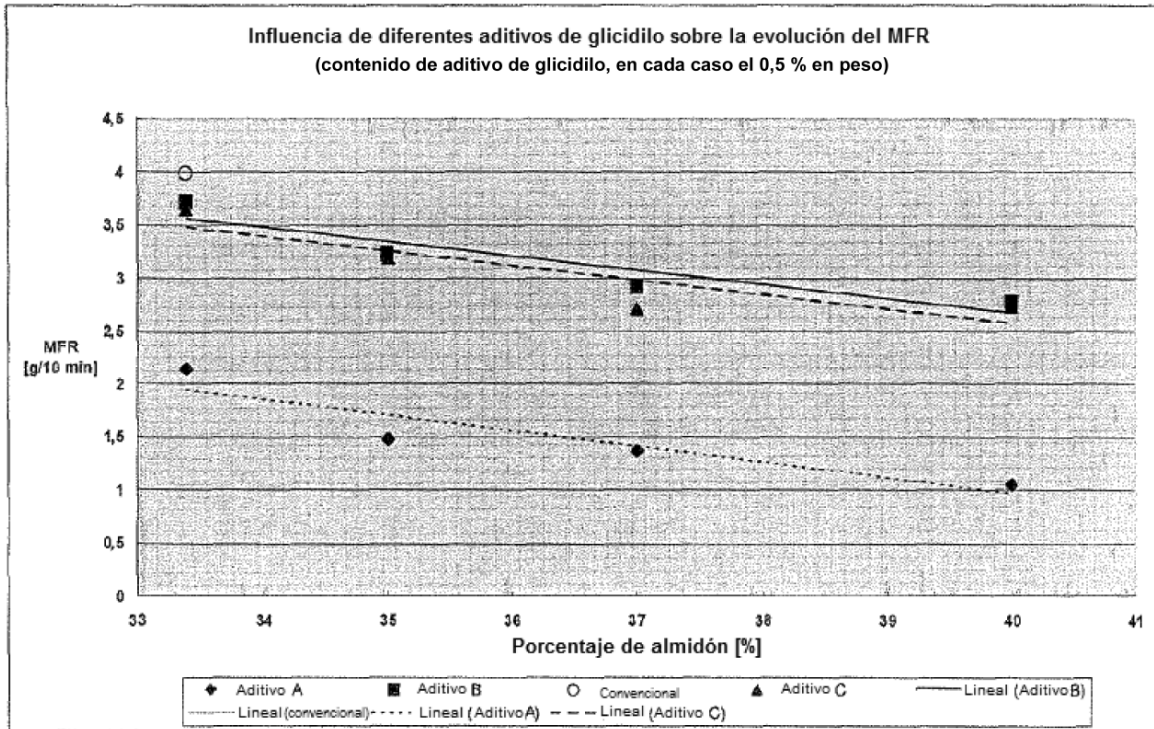


Figura 4

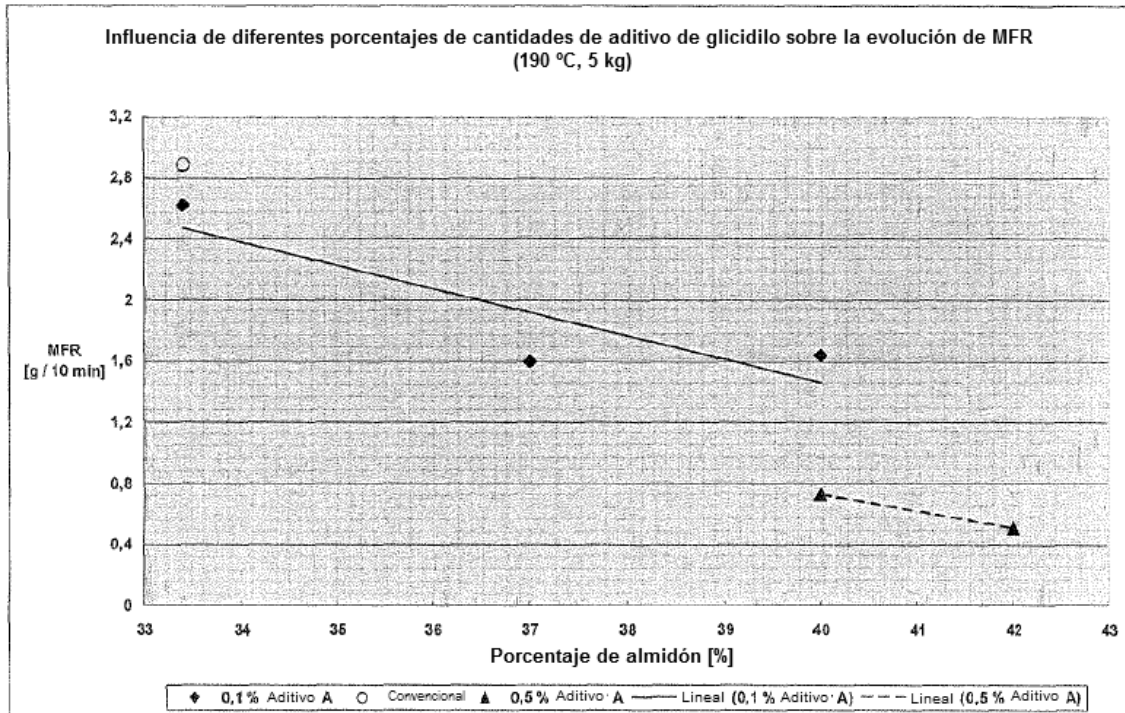


Figura 5

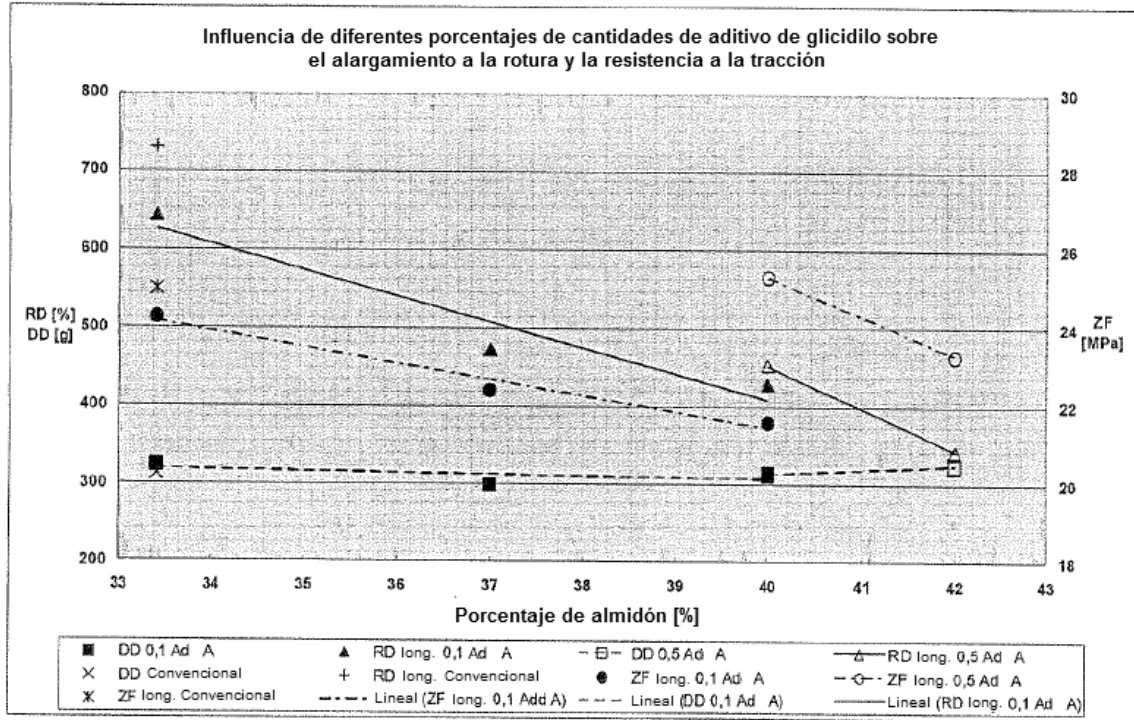


Figura 6

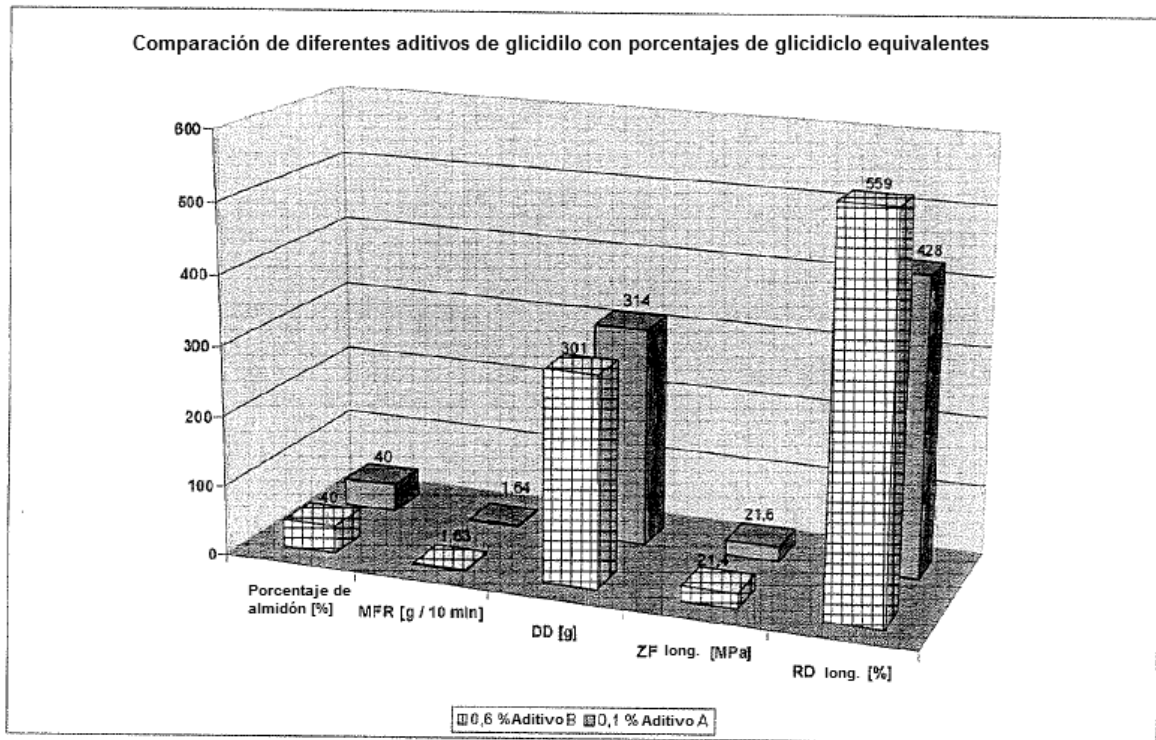


Figura 7