

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de publicación internacional
WO 2017/207828 A1

(43) Fecha de publicación internacional
07 de diciembre de 2017 (07.12.2017) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación internacional de patentes:

C08G 63/18 (2006.01) *C08G 63/685* (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01) *C08G 69/40* (2006.01)
C08G 63/80 (2006.01)

ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070408

(22) Fecha de presentación internacional:

30 de mayo de 2016 (30.05.2016)

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- con reivindicaciones modificadas (Art. 19(1))

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(71) Solicitante: **SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO ARAGONESA** [ES/ES]; Paseo Independencia 21, 3º, 50001 Zaragoza (ES).

(72) Inventores: **ALFONSO ALEGRE, María José**; Paseo Independencia 21, 3º, 50001 Zaragoza (ES). **ZAGALAZ LASIERRA, Patricia**; Paseo Independencia 21, 3º, 50001 Zaragoza (ES). **CABALLERO LÓPEZ, Miguel Ángel**; Paseo Independencia 21, 3º, 50001 Zaragoza (ES).

(74) Mandatario: **AZAGRA SÁEZ, Pilar**; Paseo de las Damas 17 Pral Ctro, 50008 Zaragoza (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL,

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING BIODEGRADABLE POLYMERS

(54) Título: PROCESO DE OBTENCIÓN DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining biodegradable polymers, which comprises a step of performing esterification and/or transesterification and/or amidation, a step of performing pre-polycondensation, a step of performing polycondensation, a step of extracting and a step of drying, thereby dispensing with the use of chain extenders. The main advantage of the method is that the polymer thus obtained can be produced in the entire desired range of viscosities and with an improved colour in comparison with polymers obtained by means of other methods using chain extenders, all with a method that is more efficient, more ecological, cleaner and safer for the operator.

(57) Resumen: Proceso de obtención de polímeros biodegradables que comprende una etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y/o amidación, una etapa de prepolicondensación, una etapa de policondensación, una etapa de extracción y una etapa de secado, eliminando de esta forma el uso de chain extenders. La invención que se presenta aporta la principal ventaja de que el polímero así obtenido puede alcanzarse en todo el rango de viscosidades deseado y con un color mejorado frente al polímero procedente de otros procesos donde se utilizan chain extenders, todo ello con un proceso más eficiente, más ecológicamente más limpio y más seguro para los operarios.



WO 2017/207828 A1

DESCRIPCION

Proceso de obtención de polímeros biodegradables

5 La presente memoria descriptiva se refiere, como su título indica, a un proceso de obtención de polímeros biodegradables, que comprende una etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación, una etapa de prepolicondensación, una etapa de policondensación, una etapa de extracción y una etapa de secado, eliminando de esta forma el uso de chain extenders, que comúnmente se usan cuando se producen estos polímeros.

10

Campo de la invención

La invención pertenece al campo de los procesos de obtención de polímeros biodegradables basados en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi
15 alifáticos tales como la poliestereteramida biodegradable.

Antecedentes de la invención

Son numerosos y bien conocidos los procesos de obtención de polímeros biodegradables.
20 Dichos procesos adolecen del problema de la utilización, en una o varias de sus etapas, de compuestos extensores de cadena, o chain extenders. Estos chain extenders presentan una multitud de problemas e inconvenientes ya que son generalmente compuestos químicos no amigables medioambientalmente, con los que hay que tener muchas precauciones para una manipulación segura. Estos compuestos también tienen limitaciones en aplicaciones con
25 contacto con alimentos debido a su nivel de toxicidad.

Los chain extenders más típicos son diisocianatos. Los isocianatos son altamente tóxicos debido a la alta reactividad del grupo isocianato. Los isocianatos más tóxicos son aquellos con altas presiones de vapor que debido a su volatilidad pueden ser inhalados por vías
30 respiratorias, como es el caso del isocianato de metilo, agente principal del desastre de Bhopal en una fábrica de pesticidas en la India.

En el caso del HDI (hexameten diisocianato), un tipo de chain extender, es indispensable el uso de una mascarilla adecuada de gases. En contacto con la piel puede provocar irritación
35 y por inhalación puede dar lugar a problemas respiratorios e incluso alergia. Es necesario el

uso traje de protección completa, gafas, guantes y/o caretas, que deben ser desechados apropiadamente.

Otros chain extenders comunes, como los copolímeros acrílicos de glicidilo (por ejemplo el 5 Joncryl ADR 4300, 4368 o 4380) en su ficha de seguridad exponen peligros como tóxico, cancerígeno y puede perjudicar la fertilidad.

Por otra parte, son conocidos en el mercado procesos productivos que incorporan un proceso de extracción mediante el lavado con agua, lo cual es una práctica común en 10 algunas poliamidas, del tipo PA6, tal y como podemos encontrar en las Patentes KR920000314 "*Manufacturing process of full aromatic polyamide fiber*", JP2004204027 "*Continuous production process of polyamide*", ES253765 "*Procesos de purificación y secado de hidrogeles de polímeros*" ó ES2263492 "*Procedimiento para producir fibra de poliamida meta-aromática*", pero estos procesos productivos nunca se han utilizado para 15 producir polímeros biodegradables.

El nuevo proceso aquí descrito incorpora una etapa de extracción mediante el lavado con agua para la obtención de polímeros biodegradables. Hasta donde sabemos no se ha descrito previamente esta opción de extracción, que aporta ventajas evidentes frente a 20 procesos ya descritos y utilizados.

Descripción de la invención

Para solventar la problemática existente en la actualidad por el uso de chain extenders en la 25 producción de polímeros biodegradables, se ha ideado el proceso de obtención objeto de la presente invención. El proceso comprende varias etapas secuenciales: una etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación, una etapa de prepolicondensación, una etapa de policondensación hasta baja, media o alta viscosidad, una etapa de extracción y una etapa de secado, eliminando de esta forma el uso de chain 30 extenders.

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

Ventajas de la invención

Este proceso de obtención de polímeros biodegradables, de los basados en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, que se presenta, aporta múltiples ventajas sobre los procesos conocidos y utilizados en la actualidad. La principal es que el polímero así obtenido puede alcanzarse en todo el rango de viscosidades deseado sin necesidad de añadir chain extenders,

Otra ventaja adicional la constituye el hecho de que el polímero se obtiene con un color mejorado frente al polímero procedente de otros procesos donde no se utilizan chain extenders. Definimos color mejorado el que la tonalidad naranja habitual en el polímero procedente de procesos donde no se utilizan chain extenders disminuye o incluso desaparece. El polímero final obtenido con nuestra invención de un color beige o casi blanco, más apreciado comercialmente por el mercado.

15

Otra importante ventaja de eliminar la utilización de chain extenders es que se eliminan los riesgos de toxicidad y contaminación tanto para el personal de la planta productiva como para el medio ambiente, con el efecto adicional de evitar el uso del molesto equipo de protección por dicho personal.

20

Es importante asimismo destacar la ventaja adicional desde el punto de vista del rendimiento económico del proceso productivo que implica que, al no usar chain extenders se ahorra el uso de un reactivo que se dosifica habitualmente en un 0,5-2% en peso respecto al producto final, con el consiguiente ahorro económico.

25

Otra ventaja destacable estriba en la utilización de los polímeros obtenidos en aplicaciones con contacto con alimentos, ya que permite obtener productos mucho más seguros, ya que los chain extenders tienen limitaciones en aplicaciones con contacto con alimentos debido a su toxicidad.

30

Por último, aunque no menos importante, resaltar que la utilización de este proceso permite disminuir tanto el coste de montaje de la planta, como su consumo energético durante el proceso productivo, ya que en los procesos convencionales que añaden los chain extenders en continuo se requieren mezcladores dinámicos o extrusores, cuyo consumo energético es muy elevado, aproximadamente un 10-20% el consumo de la planta de polimerización. Instalar estos sistemas para añadir chain extenders en continuo en una planta industrial da

lugar a una instalación más compleja de diseñar y operar donde hay que duplicar equipos complejos y sofisticados y colocar más sistemas de control y de medida. La implantación de un sistema de extracción con agua a temperatura moderada y posterior secado es, en términos de diseño y operación, mucho más sencillo y energéticamente mucho más eficiente 5 que el uso convencional de chain extenders para subir la viscosidad.

Descripción de las figuras

Para comprender mejor el objeto de la presente invención, en el diagrama anexo se ha 10 representado una realización práctica preferencial del proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable. En la figura -1- se muestra dicho diagrama de bloques simplificado del proceso.

Realización preferente de la invención

15

El proceso de obtención de polímeros biodegradables objeto de la presente invención, pertenecientes a la clase de los basados en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, comprende, como puede comprobarse en el plano anexo, varias etapas secuenciales:

- 20
- una primera etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1),
 - una segunda etapa de prepolicondensación (2),
 - una tercera etapa de policondensación (3),
 - una cuarta etapa de extracción (4) y

25

 - una quinta etapa de secado (5).

La primera etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1) comprende a su vez un primer paso (6) en el que las materias primas descritas (7) y otros aditivos (8) se mezclan en un tanque empastador, y un segundo paso de alimentación 30 continua al reactor (9) con las materias primas ya mezcladas previamente, y opcionalmente catalizador y otros aditivos (10), a un reactor de esterificación y/o transesterificación y amidación, obteniéndose oligómero (11), entendiéndose como oligómero las materias primas ya reaccionadas, y como otros aditivos, aditivos tales como estabilizantes, | antioxidantes, correctores de color, agentes ramificadores, otros monómeros.

35

La segunda etapa de prepolicondensación (2), comprende la alimentación continua con las materias primas ya reaccionadas u oligómero, y opcionalmente más catalizador y otros aditivos (10), a un reactor de prepolicondensación, obteniéndose prepolímero (12).

5 La tercera etapa de policondensación (3) comprende un primer paso (13) de alimentación continua con prepolímero a un reactor de policondensación, obteniendo un polímero con viscosidades intrínsecas en el rango 0,65 a 2,2 dl/g (60 a 320 cm³/g según DIN 53728) y un segundo paso (14) en el que este polímero fundido se enfría y corta, convirtiéndose en chips de polímero (15).

10

La cuarta etapa de extracción (4) comprende el lavado de los chips de polímero (15) anteriormente obtenidos mediante agua (16), que se encuentra preferentemente a una temperatura comprendida entre 40°C y 98°C, durante un tiempo preferentemente comprendido entre 2 y 24 h.

15

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

20 Esta etapa de extracción puede ser de dos tipos: de tipo continuo o de tipo discontinuo. En la etapa de extracción de tipo continuo se realiza una entrada y salida continua de polímero (15) y agua (16), mientras que en la etapa de extracción de tipo discontinuo se carga el polímero (15) y el agua (16) en un recipiente, manteniéndolos en contacto durante un tiempo y seguidamente se renueva completamente el agua (16), repitiendo el ciclo varias veces.

25

La quinta etapa de secado (5) comprende el secado del polímero procedente de la etapa de extracción hasta alcanzar niveles de humedad menores de 500 ppm y niveles de tetrahidrofurano (THF) menores a 80 ppm.

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

A continuación, se aportan una serie de ejemplos obtenidos experimentalmente durante las
35 pruebas del proceso.

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

Arranque de la planta.

Se calienta el reactor de esterificación a 240°C, se añaden a través del empastador 98 kg de 10 1-4 butanodiol (BDO) + 62,5 kg de ácido tereftálico (PTA) y 66,8 kg de ácido adípico (ADA), se dejan reaccionar durante 4 horas, mientras se libera agua a través de la columna de destilación. Cuando la temperatura de cabeza de columna empieza a disminuir la reacción ha terminado. Se descarga parte del producto hasta que quedan aproximadamente 100 kg en el interior del reactor de esterificación. Se ha preparado la "masa madre" donde a partir 15 de ahora se añadirán en continuo las materias primas y aditivos.

Ejemplo 1

Se añaden al empastador 62,5 kg de PTA, 66,8 kg de ADA, 96 kg de BDO, 6 kg de 20 polietertriamina y 1 kg de sal de sodio del ácido sulfoisoftálico (SSIPA). Se mezclan durante 1 hora y se dosifica continuamente 93 kg/h de la mezcla al reactor esterificador, donde hay 100 kg de la masa madre preparada previamente y se encuentra a 240°C y 400 mbar. Ya en el esterificador se añade un caudal de catalizador de 72 g/h de tetrabutyl titanato (TNBT) por la parte superior y un caudal de 115g/h de trietilfosfato (TEP) por la parte 25 lateral.

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

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

- 35 - Viscosidad intrínseca 1,19 dl/g.
- Melt Volume Rate (MVR) (190°C/2,16 kg) de 20,58 cc/10min.

- Color CIELAB: L*a*b* de 76,6/8,4/18,9.

Ejemplo 2

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

10 Continúan entrando las materias primas y salen unos 70 kg/h de producto (monómero o oligómero) y agua y otros volátiles por la cabeza de la columna.

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

- Viscosidad intrínseca 1,15 dl/g.
- Melt Volume Rate (MVR) (190°C/2,16 kg) de 16,10 cc/10min.
- 20 - Color CIELAB: L*a*b* de 72,5/19,5/22,8.

Ejemplo 3

Se añaden al empastador 68 kg de PTA, 61,8 kg de ADA, 96 kg de BDO, 7,5 kg de polietertriamine y 1,5 kg SSIPA. Se mezclan durante 1 hora y se dosifica continuamente 93 kg/h de la mezcla al reactor esterificador, donde hay 100 kg de la masa madre preparada previamente y se encuentra a 240°C y 400 mbar. Ya en el esterificador se añade un caudal de 82 g/h de TNBT.

30 Continúan entrando las materias primas y salen unos 72 kg/h de producto (monómero o oligómero) y agua y otros volátiles por la cabeza de la columna.

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

Se mantiene durante un tiempo de residencia de 4,5 horas y se obtiene un polímero con las siguientes características:

- Viscosidad intrínseca 1,47 dl/g.
- Melt Volume Rate (MVR) (190°C/2,16 kg) de 3,94 cc/10min.
- 5 - Color CIELAB: L*a*b* de 70,6/12,0/20,5.

Ejemplo 4

Los resultados de los ensayos experimentales de la etapa de extracción, se expresan a
10 continuación en forma de tablas por cada serie de experimentos, tanto en lo relativo a viscosidad como a otros parámetros importantes. En estas tablas, por comodidad se abrevia la poliestereteramida biodegradable como PEEA.

Cuando se produce PEEA de alta viscosidad en reacción, por lo general el color del
15 polímero es de tonalidad naranja. Son comunes valores de color CIELAB L*a*b* en el rango: (63-84), (5-20), (14-27), en especial valores de a* superiores a 5 dan tonalidad naranja al polímero.

20

Tabla 1 – Estudio cambio de color PEEA. Serie 1.

	L*	a*	b*	MVR (cc/10 min)	Humedad (ppm)	Viscosidad Intrínseca (dl/g)
PEEA, ejemplo 1	76,57	8,44	18,94	20,58	884	1,19
PEEA, ejemplo 1. Etapa de extracción discontinua + secado final. 500 g PEEA en un recipiente + 1 l agua a T 100°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 4 veces. TOTAL 8 horas. Secado a 65°C, 15h	81,52	0,13	15,2	2.113,12	1155	0,52
PEEA, ejemplo 1. Sólo secado a vacío, con N₂ a 90°C. Se pone en estufa de vacío, purgando con N ₂ a 90°C, 15 h	77,34	6,97	17,71	20,56	734	1,18

Con una extracción a 100°C durante 8 horas se reduce casi a cero el valor de a*, pero la viscosidad ha caído a casi la tercera parte. Solo con un secado a 90°C en nitrógeno, no se afecta a la viscosidad pero apenas se reduce el valor de a*.

5

Tabla 2 – Tests extracción PEEA. Serie 2.

	L*	a*	b*	MVR (cc/10 min)	Humedad (ppm)
PEEA, ejemplo 1	76,57	8,44	18,94	20,58	884
PEEA, ejemplo 1. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua. TOTAL 2 h.	77,78	6,24	16,58	24,43	1309
PEEA, ejemplo 1. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 1 vez más. TOTAL 4 horas.	77,83	6,03	16,61	24,59	1799
PEEA, ejemplo 1. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 2 veces más. TOTAL 6 horas.	77,9	5,9	16,41	25,65	1780
PEEA, ejemplo 1. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 3 veces más. TOTAL 8 horas.	77,86	5,97	46,69	23,66	1722
PEEA, ejemplo 1. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 4 veces más. TOTAL 10 horas.	78,17	5,98	16,55	23,74	1804
PEEA, ejemplo 1. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 7 veces más. TOTAL 16 horas.	78,3	4,54	16,47	24,48	1933

En la serie 2, se toman 500 g de PEEA del ejemplo 1, se pone en contacto con 1 litro de agua y se aplican 50°C el tiempo indicado y con la renovación indicada. Finalmente se secan los chips a 65°C durante 15 horas. Se observa que con una extracción a 50°C se reduce levemente el valor de a* y la fluidez (MVR) sólo ha aumentado ligeramente.

Tabla 3 – Tests extracción PEEA. Serie 3.

	L*	a*	b*	MVR (cc/10 min)	Humedad (ppm)	Viscosidad Intrínseca (dl/g)
PEEA, ejemplo 1	76,57	8,44	18,94	20,58	884	1,16
PEEA, ejemplo 1. Etapa de extracción discontinua + secado T 70°C. A las 2 horas se renueva el agua. TOTAL 2 h.	78,61	4,47	16,56	20,19	654	1,11
PEEA, ejemplo 1. Etapa de extracción discontinua + secado T 70°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 1 vez más TOTAL 4 horas.	79,64	3,85	16,45	20,46	797	1,11
PEEA, ejemplo 1. Etapa de extracción discontinua + secado T 70°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 2 veces más TOTAL 6 horas.	79,14	2,79	16,58	23,62	704	1,12
PEEA, ejemplo 1. Etapa de extracción discontinua + secado T 70°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 3 veces más TOTAL 8 horas.	80,5	2,0	16,39	26,95	839	1,08

En la serie 3, se toman 500 g de PEEA del ejemplo 1, se pone en contacto con 1 litro de agua y se aplican 70°C el tiempo indicado y con la renovación indicada. Finalmente se secan los chips a 65°C durante 15 horas. Se observa que con una extracción a 70°C se reduce el valor de a*, y la fluidez (MVR) sólo ha aumentado ligeramente.

Tabla 4 – Tests extracción PEEA. Serie 4.

	L*	a*	b*	MVR (cc/10 min)	Humedad (ppm)	Viscosidad Intrínseca (dl/g)
PEEA, ejemplo 2	72,5	19,5	22,8	16,10 17,90	614 980	1,15
PEEA, ejemplo 2. Etapa de extracción discontinua + secado T 100°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 4 veces TOTAL 8 horas.	84,12	1,9	19,02	749,48	1207	0,57
PEEA, ejemplo 2. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua. TOTAL 2 horas.	73,2	18,21	19,77	18,92	1468	

PEEA, ejemplo 2. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 1 vez más TOTAL 4 horas.	74,31	17,1	19,32	4,15	1473	
PEEA, ejemplo 2. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 2 veces más TOTAL 6 horas.	73,83	17,95	19,69	11,08	1487	
PEEA, ejemplo 2. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 3 veces más TOTAL 8 horas.	74,26	16,67	19,48	15,17	1554	
PEEA, ejemplo 2. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 4 veces más TOTAL 10 horas.	74,53	16,76	19,55			
PEEA, ejemplo 2. Etapa de extracción discontinua + secado T 50°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 7 veces más TOTAL 16 horas.	74,27	15,5	19,65	15,51		

En la serie 4, se toman 500 g de PEEA del ejemplo 2, se pone en contacto con 1 litro de agua y se aplican 100 ó 50°C el tiempo indicado y con la renovación indicada. Finalmente se secan los chips a 65°C durante 15 horas. Se observa que en este polímero con un valor de a^* elevado, con una extracción a 100°C durante 8 horas se reduce significativamente el valor de a^* y la viscosidad cae drásticamente. Sin embargo, en este polímero con color a^* elevado, con una extracción a 50°C el valor de a^* se reduce ligeramente y la fluidez (MVR) se mantiene semejante.

10

Tabla 5 – Tests extracción PEEA. Serie 5.

	L*	a*	b*	MVR (cc/10 min)	Humedad (ppm)	Viscosidad Intrínseca (dl/g)
PEEA, ejemplo 2.	72,5	19,5	22,8	20,5	614	1,15
PEEA, ejemplo 2. Etapa de extracción discontinua + secado T 70°C. A las 2 horas se renueva el agua. TOTAL 2 horas.	75,98	14,18	18,92	20,2	654	1,12

PEEA, ejemplo 2. Etapa de extracción discontinua + secado T 70°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 1 vez más TOTAL 4 horas.	75,34	13,08	19,45	20,4	797	1,11
PEEA, ejemplo 2. Etapa de extracción discontinua + secado T 70°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 2 veces más. TOTAL 6 horas.	77,07	11,23	20,01	23,6	664	1,12
PEEA, ejemplo 2. Etapa de extracción discontinua + secado T 70°C. A las 2 horas se renueva el agua y así 3 veces más. TOTAL 8 horas.	78,01	10,56	19,85	26,95	839	1,08

En la serie 5, se toman 500 g de PEEA del ejemplo 2, se pone en contacto con 1 litro de agua y se aplican 70°C el tiempo indicado y con la renovación indicada. Finalmente se secan los chips a 65°C durante 15 horas. Se observa que en este polímero con color a* elevado, con una extracción a 70°C se reduce considerablemente el valor de a* y la viscosidad ha caído sólo ligeramente.

10

Tabla 6 – Tests extracción PEEA. Serie 6.

	L*	a*	b*	MVR (cc/10 min)	Humedad (ppm)	Viscosidad Intrínseca (dl/g)
PEEA, ejemplo 3	70,6	12	20,5	3,94	534	1,47
PEEA, etapa de extracción Semicontinua, con RENOVACIÓN CONTÍNUA de agua a 70°C. Total 2 horas	74,7	8,3	22,8	4,3	125	1,46
PEEA ejemplo 3, etapa de extracción Semicontinua, con RENOVACIÓN CONTÍNUA de agua a 70°C. Total 4 horas	75,4	7,7	23,3	4,6	703	1,44
PEEA ejemplo 3, etapa de extracción Semicontinua, con RENOVACIÓN CONTÍNUA de agua a 70°C. Total 6 horas	76,3	7,2	23,4	4,6	119	1,43

En la serie 6, se toman 4 Kg de PEEA del ejemplo 3, se pone en contacto con 8 litros de agua y se aplican 70°C el tiempo indicado y con renovación constante de agua. Finalmente se secan los chips a 65°C durante 15 horas. Se observa que en este polímero con valor de

a* moderado, con una extracción a 70°C semicontinua, se reduce considerablemente el valor de a* y la viscosidad ha caído sólo ligeramente.

En estos ensayos experimentales comprobamos como se obtiene un polímero con un color
5 mejorado tras la etapa de extracción (4), entendiendo dicha mejora del color como que la tonalidad naranja habitual que toma el producto en los procesos productivos convencionales disminuye o incluso desaparece, dando lugar a un polímero final con color menos naranja, en tonalidades beige, mucho más apreciado por el mercado.

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

15

Asimismo se han realizado pruebas experimentales acerca de la biodegradación de la poliestereteramida obtenida, expresando los resultados en el ejemplo 5. Para ello se han utilizado la definición y métodos de medida de la biodegradación especificados en la norma UNE-EN 13432.

20

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

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

Según la norma UNE-EN 13432 sólo deben utilizarse aquellos ensayos de laboratorio de
35 biodegradación que proporcionan información inequívoca sobre la biodegradabilidad última

e inherente de un material de envase o embalaje o de sus componentes orgánicos significativos.

En el punto 6 la norma UNE-EN 13432 (Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradabilidad) se indica que el ensayo de compostaje aerobio controlado, que se describe en la norma ISO 14855:1999 (Determinación de la biodegradabilidad aerobia en materiales plásticos en condiciones de compostaje controladas), debe ser empleado si no es inapropiado para el tipo y propiedades del material objeto de ensayo.

10

Ejemplo 5

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

15

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

20

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

	% Biodegradabilidad media calculada a partir del CO ₂ generado	% Biodegradabilidad media calculada a partir de la masa de materia orgánica	Duración del ensayo
Ejemplo 1	99,85 (176 días)	98,89	180 días
Ejemplo 3	99,56 (179 días)	98,62	180 días
Referencia	99,63 (111 días)	98,8	180 días

REIVINDICACIONES

1 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, de los basados en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos,

5 **caracterizado porque** comprende

- una primera etapa de reacción de esterificación, y/o transesterificación y amidación (1),
- una segunda etapa de prepolicondensación (2),
- una tercera etapa de policondensación (3),
- 10 • una cuarta etapa de extracción (4) y
- una quinta etapa de secado (5).

2 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según la reivindicación anterior, **caracterizado porque la primera** etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación

15 y amidación (1) comprende un primer paso (6) en el que las materias primas descritas (7) y otros aditivos (8) se mezclan en un tanque empastador, y un segundo paso (9) de alimentación continua al reactor con las materias primas ya mezcladas previamente, y opcionalmente catalizador y otros aditivos (10), a un reactor de esterificación y/o transesterificación y amidación, obteniéndose oligómero (11),

20

3 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque la segunda** etapa de prepolicondensación (2), comprende la alimentación continua con las materias primas ya reaccionadas u oligómero (11) y opcionalmente más catalizador y otros aditivos (10), a un

25 reactor de prepolicondensación, obteniéndose prepolímero (12).

4 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque la tercera** etapa de policondensación (3) comprende un primer paso (13) de alimentación continua con prepolímero a un reactor de

30 policondensación obteniendo un polímero con viscosidades intrínsecas en el rango 0,65 a 2,2 dl/g (60 a 320 cm³/g según DIN 53728) y un segundo paso (14) en el que este polímero fundido se enfría y corta, convirtiéndose en chips (15).

5 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las

35 reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque la cuarta** etapa de extracción (4) comprende el lavado de los chips de polímero (15) obtenidos mediante agua (16).

6 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** el agua (16) utilizada en la cuarta etapa de extracción (4) se encuentra a una temperatura comprendida entre 40°C y 98°C.

5

7 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la duración de la cuarta etapa de extracción (4) está comprendida entre 2 y 24 h.

10 8 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cuarta etapa de extracción (4) es de tipo continuo, con entrada y salida continua de agua (16) y de polímero (15).

15 9 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cuarta etapa de extracción (4) es de tipo discontinuo, cargando el polímero (15) y el agua (16) en un recipiente, manteniéndolos en contacto durante un tiempo y seguidamente renovando completamente el agua (16) y repitiendo el ciclo varias veces.

20 10 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la quinta etapa de secado (5) comprende el secado del polímero (15) procedente de la etapa de extracción hasta alcanzar niveles de humedad menores de 500 ppm y niveles de tetrahidrofurano (THF) menores a 80 ppm.

1 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, de los basados en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos,

5 **caracterizado porque** comprende

- una primera etapa de reacción de esterificación, y/o transesterificación y amidación (1), obteniéndose oligómero (11)
- una segunda etapa de prepolicondensación (2), obteniéndose prepolímero (12),
- una tercera etapa de policondensación (3), obteniéndose polímero en chips (15),
- 10 • una cuarta etapa de extracción (4) comprendiendo el lavado mediante agua (16) de los chips de polímero (15) obtenidos y
- una quinta etapa de secado (5).

2 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según la reivindicación anterior,

15 **caracterizado porque la primera** etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1) comprende un primer paso (6) en el que las materias primas descritas (7) y otros aditivos (8) se mezclan en un tanque empastador, y un segundo paso (9) de alimentación continua al reactor con las materias primas ya mezcladas previamente, y opcionalmente catalizador y otros aditivos (10), a un reactor de esterificación y/o

20 transesterificación y amidación.

3 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque la segunda** etapa de prepolicondensación (2), comprende la alimentación continua con las materias primas ya reaccionadas u oligómero (11) y opcionalmente más catalizador y otros aditivos (10), a un

25 reactor de prepolicondensación.

4 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque la tercera** etapa de policondensación (3)

30 comprende un primer paso (13) de alimentación continua con prepolímero a un reactor de policondensación obteniendo un polímero con viscosidades intrínsecas en el rango 0,65 a 2,2 dl/g (60 a 320 cm³/g según DIN 53728) y un segundo paso (14) en el que este polímero fundido se enfría y corta, convirtiéndose en chips (15).

5 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** el agua (16) utilizada en la cuarta etapa de extracción (4) se encuentra a una temperatura comprendida entre 40°C y 98°C.

5 6 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la duración de la cuarta etapa de extracción (4) está comprendida entre 2 y 24 h.

7 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las
10 reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cuarta etapa de extracción (4) es de tipo continuo, con entrada y salida continua de agua (16) y de polímero (15).

8 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las
15 reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cuarta etapa de extracción (4) es de tipo discontinuo, cargando el polímero (15) y el agua (16) en un recipiente, manteniéndolos en contacto durante un tiempo y seguidamente renovando completamente el agua (16) y repitiendo el ciclo varias veces.

9 - Proceso de obtención de polímeros biodegradables, según cualquiera de las
20 reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la quinta etapa de secado (5) comprende el secado del polímero (15) procedente de la etapa de extracción hasta alcanzar niveles de humedad menores de 500 ppm y niveles de tetrahidrofurano (THF) menores a 80 ppm.

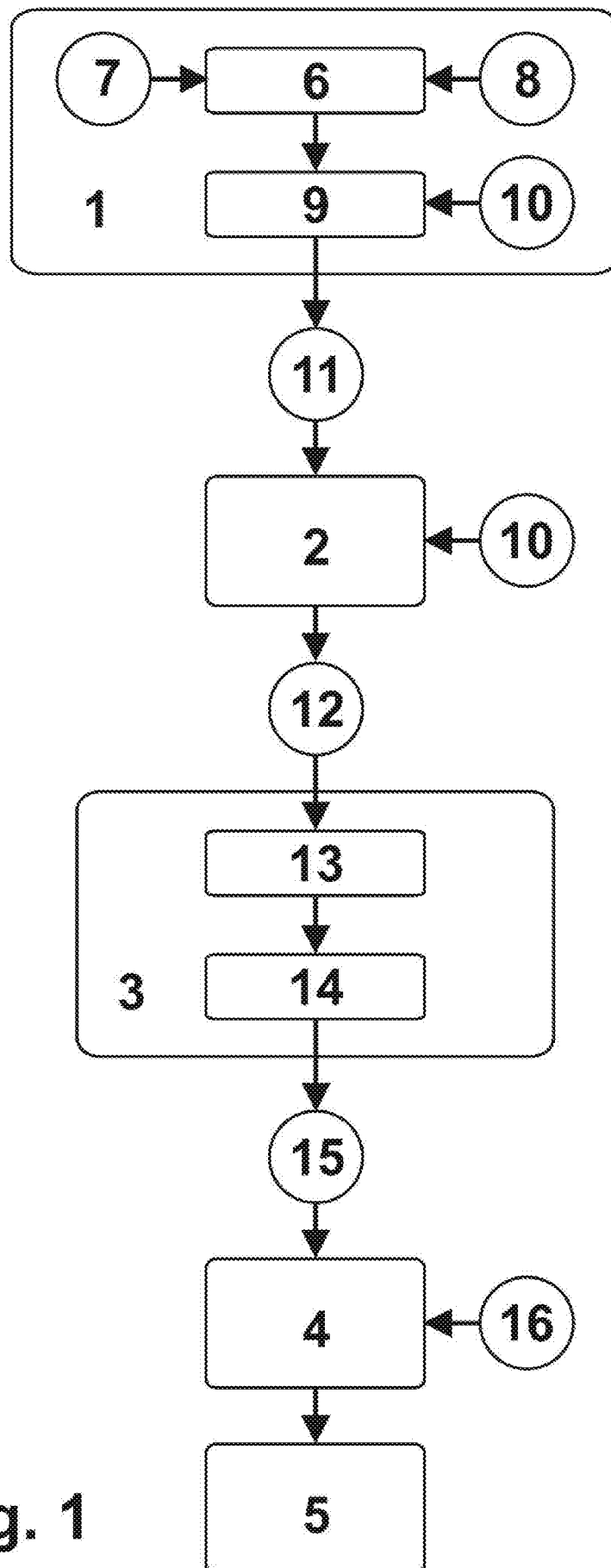


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, CL TXTE , BIOSIS, EMBASE, XPESP, NPL, GOOGLE SCHOLAR, NCBI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2252643 B1 (GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.) 17.09.2009, paragraphs [0001],[0037],[0040],[0042],[0051],[0053],[0058].	1-10
X	US 2012/0088898 A1 (SCHNOENNAGEL, M.) 12.04.2012, paragraphs [0002],[0003],[0053],[0057],[0077].	1-10
X	WO 2005/035608 A2 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 21.04.2005, page 1, paragraphs 1 and 3; page 4, paragraph 5; page 5, paragraphs 2-3; page 6, paragraph 2; figure 1.	1-10
X	US 2006/0052504 A1 (XIA, Z. & RICE QUILLEN, D.) 09.03.2006, paragraphs [0011],[0013],[0094],[0112],[0124].	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31/01/2017

Date of mailing of the international search report

(03/02/2017)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer

G. Esteban García

Telephone No. 91 3495425

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070408

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2628761 A1 (SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-ARAGONESA) 21.08.2013, paragraphs [0001], [0012]-[0014], [0021].	1-10
A	US 2014/0128514 A1 (WITT, U. & YAMAMOTO, M.) 08.05.2014, paragraphs [0001]-[0010].	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2016/070408

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2252643 A1	24.11.2010	PT2252643E E	27.12.2013
		ES2436722T T3	03.01.2014
		ES2399493T T3	01.04.2013
		PT2252642E E	26.02.2013
		US2011251340 A1	13.10.2011
		US8247522 B2	21.08.2012
		CN102015823 A	13.04.2011
		CN102015823B B	28.05.2014
		CN102015822 A	13.04.2011
		CN102015822B B	18.09.2013
		US2011070445 A1	24.03.2011
		US7989577 B2	02.08.2011
		MX2010009423 A	25.10.2010
		US2011034664 A1	10.02.2011
		US8039578 B2	18.10.2011
		MX2010009422 A	22.09.2010
		EP2252642 A1	24.11.2010
		EP2252642 B1	31.10.2012
		US2009221785 A1	03.09.2009
		US7868125 B2	11.01.2011
		US2009218052 A1	03.09.2009
		US8044169 B2	25.10.2011
		WO2009111005 A1	11.09.2009
WO2009111005 A8	12.11.2009		
WO2009114092 A1	17.09.2009		
WO2009114092 A8	22.04.2010		
----- US 2012088898 A1 -----	----- 12.04.2012 -----	----- US8362189 B2 -----	----- 29.01.2013 -----
----- WO 2005035608 A2 -----	----- 21.04.2005 -----	----- PT1675713E E ES2440952T T3 MY138204 A JP2007505968 A JP4723498B B2 JP2011127129 A JP5698020B B2 AR045537 A1 US2007187860 A1 US2005056961 A1 US7204945 B2 TWI286509B B TW200523088 A RU2006112563 A RU2358866 C2 MXPA06002895 A MX338609 B KR20060085621 A KR101149857B B1 EP1675713 A2 EP1675713 A4	----- 02.01.2014 31.01.2014 29.05.2009 15.03.2007 13.07.2011 30.06.2011 08.04.2015 02.11.2005 16.08.2007 17.03.2005 17.04.2007 16.07.2005 16.07.2005 27.08.2006 20.06.2009 05.06.2006 25.04.2016 27.07.2006 25.05.2012 05.07.2006 02.09.2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2016/070408

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		CN1852799 A	25.10.2006
		CN100537173C C	09.09.2009
		CA2535277 A1	21.04.2005
		CA2535277 C	30.12.2008
		BRPI0413763 A	31.10.2006
-----	-----	-----	-----
US 2006052504 A1	09.03.2006	TW200624505 A	16.07.2006
		MX2007002514 A	04.05.2007
		WO2006028770 A1	16.03.2006
		US7662880 B2	16.02.2010
		KR20070053287 A	23.05.2007
		JP2008512507 A	24.04.2008
		EP1784446 A1	16.05.2007
		CN101010365 A	01.08.2007
		CA2576285 A1	16.03.2006
		BRPI0514745 A	24.06.2008
		AR051370 A1	10.01.2007
-----	-----	-----	-----
EP 2628761 A1	21.08.2013	PT2628761E E	02.07.2015
		ES2537988T T3	16.06.2015
		DK2628761T T3	01.06.2015
		US2013217852 A1	22.08.2013
		US8648168 B2	11.02.2014
-----	-----	-----	-----
US 2014128514 A1	08.05.2014	BRPI0911045 A2	29.12.2015
		US9040639 B2	26.05.2015
		ES2397765T T3	11.03.2013
		JP2011516709 A	26.05.2011
		JP5675587B B2	25.02.2015
		CN102007159 A	06.04.2011
		CN102007159B B	13.03.2013
		KR20110007185 A	21.01.2011
		KR101543489B B1	10.08.2015
		US2011039999 A1	17.02.2011
		US8614280 B2	24.12.2013
		MX2010011149 A	05.11.2010
		EP2268702 A1	05.01.2011
		EP2268702 B1	14.11.2012
		WO2009127556 A1	22.10.2009
-----	-----	-----	-----

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/18 (2006.01)

C08G63/672 (2006.01)

C08G63/80 (2006.01)

C08G63/685 (2006.01)

C08G69/40 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2016/070408

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08G

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, CL TXTE, BIOSIS, EMBASE, XPESP, NPL, GOOGLE SCHOLAR, NCBI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	EP 2252643 B1 (GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.) 17.09.2009, párrafos [0001],[0037],[0040],[0042],[0051],[0053],[0058].	1-10
X	US 2012/0088898 A1 (SCHNOENNAGEL, M.) 12.04.2012, párrafos [0002],[0003],[0053],[0057],[0077].	1-10
X	WO 2005/035608 A2 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 21.04.2005, página 1, párrafos 1 y 3; página 4, párrafo 5; página 5, párrafos 2-3; página 6, párrafo 2; figura 1.	1-10
X	US 2006/0052504 A1 (XIA, Z. & RICE QUILLEN, D.) 09.03.2006, párrafos [0011],[0013],[0094],[0112],[0124].	1-10

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
31/01/2017

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
03 de febrero de 2017 (03/02/2017)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

G. Esteban García

Nº de teléfono 91 3495425

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070408

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	EP 2628761 A1 (SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-ARAGONESA) 21.08.2013, párrafos [0001], [0012]-[0014], [0021].	1-10
A	US 2014/0128514 A1 (WITT, U. & YAMAMOTO, M.) 08.05.2014, párrafos [0001]-[0010].	1-10

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2016/070408

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
EP 2252643 A1	24.11.2010	PT2252643E E	27.12.2013
		ES2436722T T3	03.01.2014
		ES2399493T T3	01.04.2013
		PT2252642E E	26.02.2013
		US2011251340 A1	13.10.2011
		US8247522 B2	21.08.2012
		CN102015823 A	13.04.2011
		CN102015823B B	28.05.2014
		CN102015822 A	13.04.2011
		CN102015822B B	18.09.2013
		US2011070445 A1	24.03.2011
		US7989577 B2	02.08.2011
		MX2010009423 A	25.10.2010
		US2011034664 A1	10.02.2011
		US8039578 B2	18.10.2011
		MX2010009422 A	22.09.2010
		EP2252642 A1	24.11.2010
		EP2252642 B1	31.10.2012
		US2009221785 A1	03.09.2009
		US7868125 B2	11.01.2011
		US2009218052 A1	03.09.2009
US8044169 B2	25.10.2011		
WO2009111005 A1	11.09.2009		
WO2009111005 A8	12.11.2009		
WO2009114092 A1	17.09.2009		
WO2009114092 A8	22.04.2010		
----- US 2012088898 A1 -----	----- 12.04.2012 -----	----- US8362189 B2 -----	----- 29.01.2013 -----
----- WO 2005035608 A2 -----	----- 21.04.2005 -----	----- PT1675713E E ES2440952T T3 MY138204 A JP2007505968 A JP4723498B B2 JP2011127129 A JP5698020B B2 AR045537 A1 US2007187860 A1 US2005056961 A1 US7204945 B2 TWI286509B B TW200523088 A RU2006112563 A RU2358866 C2 MXPA06002895 A MX338609 B KR20060085621 A KR101149857B B1 EP1675713 A2 EP1675713 A4	----- 02.01.2014 31.01.2014 29.05.2009 15.03.2007 13.07.2011 30.06.2011 08.04.2015 02.11.2005 16.08.2007 17.03.2005 17.04.2007 16.07.2005 16.07.2005 27.08.2006 20.06.2009 05.06.2006 25.04.2016 27.07.2006 25.05.2012 05.07.2006 02.09.2009

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2016/070408

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
		CN1852799 A	25.10.2006
		CN100537173C C	09.09.2009
		CA2535277 A1	21.04.2005
		CA2535277 C	30.12.2008
		BRPI0413763 A	31.10.2006
-----	-----	-----	-----
US 2006052504 A1	09.03.2006	TW200624505 A	16.07.2006
		MX2007002514 A	04.05.2007
		WO2006028770 A1	16.03.2006
		US7662880 B2	16.02.2010
		KR20070053287 A	23.05.2007
		JP2008512507 A	24.04.2008
		EP1784446 A1	16.05.2007
		CN101010365 A	01.08.2007
		CA2576285 A1	16.03.2006
		BRPI0514745 A	24.06.2008
		AR051370 A1	10.01.2007
-----	-----	-----	-----
EP 2628761 A1	21.08.2013	PT2628761E E	02.07.2015
		ES2537988T T3	16.06.2015
		DK2628761T T3	01.06.2015
		US2013217852 A1	22.08.2013
		US8648168 B2	11.02.2014
-----	-----	-----	-----
US 2014128514 A1	08.05.2014	BRPI0911045 A2	29.12.2015
		US9040639 B2	26.05.2015
		ES2397765T T3	11.03.2013
		JP2011516709 A	26.05.2011
		JP5675587B B2	25.02.2015
		CN102007159 A	06.04.2011
		CN102007159B B	13.03.2013
		KR20110007185 A	21.01.2011
		KR101543489B B1	10.08.2015
		US2011039999 A1	17.02.2011
		US8614280 B2	24.12.2013
		MX2010011149 A	05.11.2010
		EP2268702 A1	05.01.2011
		EP2268702 B1	14.11.2012
		WO2009127556 A1	22.10.2009
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C08G63/18 (2006.01)

C08G63/672 (2006.01)

C08G63/80 (2006.01)

C08G63/685 (2006.01)

C08G69/40 (2006.01)