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

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
07 de diciembre de 2017 (07.12.2017)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2017/207827 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:
C08G 69/40 (2006.01) *C08G 63/672* (2006.01)
C08G 63/18 (2006.01) *C08G 63/685* (2006.01)
C08G 63/80 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2016/070407

(22) Fecha de presentación internacional:
30 de mayo de 2016 (30.05.2016)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

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

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

Publicada:
— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
— *con reivindicaciones modificadas (Art. 19(1))*

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING BIODEGRADABLE POLYESTERETHERAMIDE

(54) Título: PROCESO DE OBTENCIÓN DE POLIESTERETERAMIDA BIODEGRADABLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining biodegradable polyesteretheramide (PEEA), which comprises a step of performing esterification and/or transesterification and amidiation, a step of performing pre-polycondensation, a step of performing polycondensation, an optional step of extracting, a step of drying, and a final step of extruding with additives. The main advantage of the invention with respect to patent EP 2628761 is that this method of obtaining PEEA allows the needs of each client to be better satisfied in relation to viscosity, composition and additives, and allows the quantity of interface product, which has a lower commercial value, to be reduced and the colour of the product to be improved. All this is achieved with a method that is more efficient, more ecological, cleaner and safer for the operator.

(57) Resumen: Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable que comprende una etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación, una etapa de prepolicondensación, una etapa de policondensación, una etapa opcional de extracción, una etapa de secado, y una etapa final de extrusión con aditivos. La invención que se presenta aporta la principal ventaja respecto a la Patente EP 2628761, de que el proceso de obtención de PEEA permite satisfacer mejor a las necesidades de cada cliente en cuanto a viscosidad, composición y aditivos; permite disminuir la cantidad de producto de interfase que tiene un menor valor comercial y mejora el color del producto; todo ello con un proceso más eficiente, ecológicamente más limpio y seguro para los operadores.

WO 2017/207827 A1

DESCRIPCION

Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable

La presente memoria descriptiva se refiere, como su título indica, a un proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, que comprende una etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación, una etapa de prepolicondensación, una etapa de policondensación, una etapa opcional de extracción, una etapa de secado y una etapa final de extrusionado con aditivos.

Campo de la invención

La invención pertenece al campo de los procesos de la obtención industrial de poliestereteramida biodegradable, abreviada PEEA, basada en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, polietertriaminas y otros monómeros o aditivos.

Antecedentes de la invención

En la actualidad, y tal como se recoge en la Patente EP2628761 “Poliestereteramida Biodegradable”, es conocida la poliestereteramida biodegradable, también denominada abreviadamente PEEA, para su uso en la fabricación de films y productos moldeados, por ejemplo para aplicaciones de protección de productos alimentarios, y films para agricultura. Esta poliestereteramida biodegradable contiene un compuesto con al menos tres grupos capaces de reaccionar con uno o varios tipos de los grupos activos presentes en la masa de reacción, es decir, compuestos que conteniendo grupos éter en su estructura tengan grupos activos capaces de reaccionar en la masa de reacción formando grupos amida.

La denominación biodegradable se refiere al hecho de que la poliestereteramida se descompone a la intemperie en un intervalo de tiempo razonable, generalmente mediante una degradación hidrolítica y/o oxidativa, de forma enzimática, o por la influencia de microorganismos, tales como bacterias, levaduras, hongos y algas. En concreto, la poliestereteramida muestra un grado de biodegradabilidad de al menos 90% bajo las condiciones especificadas en la norma DIN EN13432. Existen otros métodos para determinar la biodegradabilidad como ASTM D5338 y ASTM D6400.

Esta Patente EP2628761 "Poliestereteramida Biodegradable", describe asimismo un proceso de obtención de 5 etapas que consiste en:

- Esterificación/amidación 1: Etapa con ajuste de temperaturas para eliminar subproductos de bajo punto de ebullición. Temperatura columna 65ºC.
- Esterificación/amidación 2: Etapa con ajuste de temperaturas para eliminar subproductos de mayor punto de ebullición. Temperatura columna 100ºC.
- Prepolicondensación, bajada a vacío y retirada del exceso de compuesto 3.
- Policondensación a alto vacío para alcanzar producto de peso molecular (Mn) entre 5.000 y 100.000 g/mol.
- Se añade el compuesto 6 (chain extender) para aumentar el peso molecular. Añadido sobre el polímero todavía fundido procedente de la policondensación. En el propio reactor de la etapa 4, a través de un mezclador o en un procesado posterior. Extrusión, inyección o mezcla física.

En resumen, este proceso consiste en dos etapas diferenciadas de esterificación/amidación, una prepolicondensación, una policondensación y una adición de chain extenders.

Por otra parte, son asimismo conocidos en el mercado procesos productivos de polímeros biodegradables, del tipo poliésteres biodegradables, tal y como podemos encontrar en la Patente US2011/0039999 "*Método para la producción continua de poliésteres biodegradables*" que describe un proceso de producción de un poliester biodegradable en continuo que incluye glicerol o bien la Patente US2011/0034662 "*Método para la producción continua de poliésteres biodegradables*" que asimismo reivindica un proceso de producción de un poliéster biodegradable en continuo que incluye un compuesto con 3 o más grupos funcionales. Estos procesos describen únicamente la producción de poliésteres biodegradables.

Descripción y ventajas de la invención

La presente invención se refiere a un proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, diferente del conocido, y que comprende varias etapas secuenciales:

- Una primera etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación
- Una segunda etapa de prepolicondensación,
- Una tercera etapa de policondensación,

- Una cuarta etapa opcional de extracción,
- Una quinta etapa de secado,
- Una sexta etapa de extrusión.

Como se aprecia, se presenta una única etapa de esterificación/amidación que reduce el consumo energético y la inversión. La adición de chain extender para aumentar el peso molecular se convierte en opcional en la etapa de extrusión. Y, en cuanto al producto en sí mismo permite la formación de copolímero al azar, que favorecerá la biodegradabilidad del producto.

Asimismo, se introduce una etapa opcional de extracción, la cual mejora el color en caso de que el color del producto resulte anaranjado, sin afectar a la viscosidad o peso molecular, y se introduce una etapa de secado, donde el polímero final se acondiciona con menores niveles de humedad y tetrahidrofurano, haciendo un polímero más apto para el posterior procesado y para el contacto con alimentos. El producto obtenido tras la quinta fase, de secado, se almacena temporalmente.

Finalmente se introduce una etapa de extrusión compounding donde se pueden añadir todo tipo de aditivos para mejorar el polímero y que sea útil para la aplicación final, como pigmentos, colorantes, estabilizantes, antioxidantes, conservantes naturales, nucleantes, lubricantes, reforzadores o cargas, protectores de degradación hidrolítica, térmica o a la radiación UV, antiblockings, antiestáticos, almidón termoplástico, PLA, otros polímeros biodegradables o biobasados, compuestos que favorecen la espumación, modificadores de impacto, agentes ignífugos, agentes antiespumantes y chain 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.

Una importante ventaja del proceso de obtención aquí descrito frente al contenido en la Patente EP2628761 es que permite obtener el polímero final en todo el rango de viscosidades deseado y que el polímero final se obtiene con bajos niveles de tetrahidrofurano (THF) al incorporar una etapa de secado y opcionalmente una etapa de extracción, que reduce también el contenido en THF.

Otra ventaja es que dicho polímero presenta un color mejorado frente al polímero procedente de otros procesos, entendiendo por color mejorado el que la tonalidad naranja habitual en el polímero obtenido mediante otros procesos (color a* >5, b*: 0-25 expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB) disminuye o incluso desaparece. El polímero final obtenido con nuestra invención rinde un color en tonalidades beiges (color a*< 5, b*: 0-15 expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB), más apreciado comercialmente en el mercado.

Un menor uso y, en su caso, la eliminación de productos tóxicos en el proceso descrito aporta otra ventaja como es el aseguramiento mayor de la calidad del uso de la PEEA obtenida en aplicaciones con contacto con alimentos. Permite obtener productos mucho más seguros desde el punto de vista sanitario/alimentario y sin limitaciones en aplicaciones con contacto con alimentos.

Además hay un evidente ahorro económico implícito en el menor uso y en la eliminación de esos compuestos químicos, tanto por su propio coste como producto, como por su influencia en el coste global de montaje de la planta, y consumo energético durante el proceso productivo, Para el uso de dicho compuestos químicos peligrosos se requieren mezcladores dinámicos instalados en continuo al final de la polimerización, cuyo consumo energético es muy elevado, aproximadamente un 10-20% el consumo de la planta de polimerización. Instalar estos sistemas 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 que el uso convencional de compuestos químicos para subir la viscosidad.

Es importante destacar asimismo que el uso final de una extrusión propicia que se puedan hacer lotes mucho más pequeños y a medida de cada cliente en condiciones óptimas para cada producto. La versatilidad aportada por la fase de extrusión permite adaptarse fácilmente a las necesidades particulares de cada cliente o pedido tanto en cantidad necesaria, viscosidad, porcentaje de cargas, de aditivos, de tipos y porcentajes de compuestos biobasados, sin crear interfases.

Descripción de las figuras

Para comprender mejor el objeto de la presente invención, en el diagrama anexo se ha 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

El proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable objeto de la presente invención, pertenece a la clase de las basadas en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, polietertriaminas, y otros monómeros o aditivos, y comprende, como puede comprobarse en el diagrama anexo, varias etapas secuenciales:

- 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 opcional de extracción (4),
- Una quinta etapa de secado (5),
- Una sexta etapa de extrusión (6).

La primera etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1) comprende a su vez un primer paso (8) en el que las materias primas descritas (9) y otros aditivos (10) se mezclan en un tanque empastador, y un segundo paso (11) de alimentación continua al reactor con las materias primas ya mezcladas previamente, y opcionalmente catalizador y otros aditivos (12), a un reactor de esterificación y/o transesterificación y amidación, obteniéndose oligómero (13), entendiéndose como oligómero las materias primas ya reaccionadas, y como otros aditivos, aditivos tales como estabilizantes, antioxidantes, correctores de color, agentes ramificadores, otros monómeros.

La segunda etapa de prepolicondensación (2), comprende la alimentación continua de las materias primas ya reaccionadas u oligómero (13) y opcionalmente más catalizador y otros aditivos (12), a un reactor de prepolicondensación, obteniéndose prepolímero (14).

La tercera etapa de policondensación (3) comprende un primer paso (15) 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 cm^3/g según DIN 53728) y un segundo paso (16) en el que este polímero fundido se enfría y corta, convirtiéndose en chips (17).

A continuación, puede realizarse opcionalmente la cuarta etapa de extracción (4) que comprende el lavado de los chips de polímero (17) anteriormente obtenidos mediante agua (18), que se encuentra preferentemente a una temperatura comprendida entre 40ºC y 98ºC, durante un tiempo preferentemente comprendido entre 2 y 24 h.

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 º C .

Esta etapa opcional de extracción (4) 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 agua (18) y de polímero (17), mientras que en la etapa de extracción de tipo discontinuo se carga el polímero (17) y el agua (18) en un recipiente, manteniéndolos en contacto durante un tiempo y seguidamente se renueva completamente el agua (18), repitiendo el ciclo varias veces.

La quinta etapa de secado (5) comprende el secado del polímero procedente de la etapa opcional de extracción (4), o directamente de los chips de polímero (17) procedentes de la etapa de policondensación (3), hasta alcanzar niveles de humedad menores de 500 ppm y niveles de tetrahidrofurano (THF) menores a 80 ppm.

A continuación, el producto obtenido en la etapa 5 se almacena en dispositivos de almacenamiento (7) de granzas.

Se finaliza con la sexta etapa de extrusión (6) en la que se realiza la mezcla, en una o varias extrusoras de compounding, de los polímeros procedentes del almacenamiento temporal, junto con los aditivos requeridos (19) para mejorar sus propiedades.

Estos aditivos requeridos (19) se eligen del grupo formado por pigmentos, colorantes, estabilizantes, antioxidantes, nucleantes, lubricantes, reforzadores o cargas, protectores de

degradación hidrolítica, térmica o a la radiación UV, antiblockings, antiestáticos, almidón termoplástico, PLA, otros polímeros biodegradables o biobasados, compuestos que favorecen la espumación, modificadores de impacto, agentes ignífugos, agentes antiespumantes y chain extenders.

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 pruebas del proceso. En los ejemplos 1, 2, 3 y 4 se reflejan resultados obtenidos relativos a las etapas de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1), de prepolicondensación (2), de policondensación (3), opcional de extracción (4) y de secado (5).

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 bar y vacío, con sistema de extracción y condensación de volátiles.

Arranque de la planta.

Se calienta el reactor de esterificación a 240ºC, se añaden a través del empastador 98 kg de 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 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 polietertriamina y 1 kg de sal de sodio del ácido sulfoisoftálico (SSIPA). Se mezclan durante 1 hora y se dosifica continuadamente 93 kg/h de la mezcla al reactor esterificador, donde hay 100 kg de la masa madre preparada previamente y se encuentra a 240ºC y 400

mbar. Ya en el esterificador se añade un caudal de catalizador de 72 g/h de tetrabutil titanato (TNBT) por la parte superior y un caudal de 115g/h de trietilfosfato (TEP) por la parte 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.

El producto obtenido entra, a la vez que 24 g/h de TNBT, a un reactor de prepolicondensación que trabaja a 240ºC y 60 mbar, y se obtiene prepolímero, que entra al reactor de policondensación, que trabaja a 240ºC y 1-2 mbar. Se mantiene durante un tiempo de residencia de 3 horas y a la salida se corta. A continuación se seca a 65ºC durante un tiempo de residencia de 6 horas y se obtiene un polímero con las siguientes características:

- Viscosidad intrínseca de 1,19 dl/g;
- Melt Volume Rate (MVR) (190ºC/2,16 kg): 20,58 cc/10min
- Color: L*a*b* de 76,57/8,44/18,94, expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB que se puede almacenar.

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 continuadamente 93 kg/h de la mezcla al reactor esterificador, donde hay 100 kg de la masa madre preparada previamente y se encuentra a 240ºC y 400 mbar. Ya en el esterificador se añade un caudal de 72 g/h de TNBT.

Continuamente entran 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, a la vez que 24 g/h de TNBT, a un reactor de prepolicondensación que trabaja a 240ºC y 60 mbar, y se obtiene prepolímero, que entra al reactor de policondensación, que trabaja a 240ºC y 1-2 mbar. Se mantiene durante un tiempo de residencia de 2 horas y a la salida se corta. A continuación se seca a 65ºC durante un tiempo de residencia de 6 horas se obtiene un polímero con las siguientes características:

- Viscosidad intrínseca: 1,15 dl/g
- MVR (190ºC/2,16 kg): 16,10 cc/10min

- Color L*a*b*: de 72,5/19,5/22,8, expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB que se puede almacenar.

Ejemplo 3

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

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.

El producto obtenido entra, a la vez que 33 g/h de TNBT, a un reactor de prepolicondensación que trabaja a 240ºC y 60 mbar, y se obtiene prepolímero, que entra al reactor de policondensación, que trabaja a 240ºC y 1-2 mbar. Se mantiene durante un tiempo de residencia de 4,5 horas y a la salida se corta. A continuación se seca a 65ºC durante un tiempo de residencia de 6 horas y se obtiene un polímero con las siguientes características:

- Viscosidad intrínseca: 1,47 dl/g
- MVR (190ºC/2,16 kg): 3,94 cc/10min.
- Color L*a*b*: de 70,6/12,0/20,5, expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB que se puede almacenar.

Ejemplo 4

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 continuadamente 93 kg/h de la mezcla al reactor esterificador, donde hay 100 kg de la masa madre preparada previamente y se encuentra a 240ºC y 400 mbar. Ya en el esterificador se añade un caudal de 72 g/h de TNBT.

Continuamente entran 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, a la vez que 24 g/h de TNBT, a un reactor de prepolicondensación que trabaja a 240ºC y 60 mbar, y se obtiene prepolímero, que entra al reactor de policondensación, que trabaja a 240ºC y 1-2 mbar. Se mantiene durante un tiempo de residencia de 2 horas y a la salida se corta; se obtiene un polímero con las siguientes características:

- Viscosidad intrínseca: 1,15 dl/g
- MVR (190ºC/2,16 kg): 16,10 cc/10min
- Color L*a*b*: de 72,5/19,5/22,8, expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB.

Se introduce continuamente el polímero obtenido en una unidad de extracción donde se mezcla en contra corriente con agua a 70ºC durante un tiempo de residencia de 6 horas. A continuación se seca a 65ºC durante un tiempo de residencia de 6 horas y se obtiene un polímero final con las siguientes características:

- Viscosidad intrínseca: 1,12 dl/g
- MVR (190ºC/2,16Kg): 23,6 cc/10min
- Color L*a*b*: de 77,1/11,2/20,0, expresado en coordenadas del espacio de color CIELAB que se puede almacenar.

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

En estos ensayos experimentales comprobamos como se obtiene un polímero con un color mejorado tras el proceso opcional de lavado (4), entendiendo dicha mejora del color como que la tonalidad naranja habitual en los proceso 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.

En PEEA, valores de 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.

En los próximos ejemplos 5, 6, 7 y 8 se reflejan resultados obtenidos relativos especialmente a la etapa de extrusión (6) con aditivos:

Ejemplo 5

100 kg del producto obtenido en el ejemplo 1 se cargan en la tolva de dosificación de una extrusora COPERION ZSK26, D: 26 mm, L/D: 40. Se fija un perfil de temperaturas de 230-230-235-235-240-240ºC, cuando se ha alcanzado, se fijan 200 rpm, se pone en marcha el motor de la extrusora y se prepara un producto con 69% de PEEA (ejemplo 1), 30% de carbonato cálcico, 1% de erucamida. Se obtiene un producto de MVR (190ºC/2,16 kg): 12 cc/10 min, adecuado para aplicaciones de inyección de piezas.

Ejemplo 6

100 kg del producto obtenido en el ejemplo 2 se cargan en la tolva de dosificación de una extrusora COPERION ZSK26, D: 26 mm, L/D: 40. Se fija un perfil de temperaturas de 160-160-165-165-170-170ºC, cuando se ha alcanzado, se fijan 200 rpm, se pone en marcha el motor de la extrusora y se prepara un producto con 30% de PEEA (ejemplo 2), 50% PBS, 10% PHA, 9% de carbonato cálcico, 1% de etilenbisestearamida. Se obtiene un producto de MVR (190ºC/2,16 kg): 14 cc/10 min, adecuado para aplicaciones de inyección de piezas.

Ejemplo 7

100 kg del producto obtenido en el ejemplo 4 se cargan en la tolva de dosificación de una extrusora COPERION ZSK26, D: 26mm, L/D: 40. Se fija un perfil de temperaturas de 160-160-165-165-170-170ºC, cuando se ha alcanzado, se fijan 200 rpm, se pone en marcha el motor de la extrusora y se prepara un producto con 50% de PEEA (ejemplo 2), 30% PBSA, 9% PHA, 10% de carbonato cálcico, 1% de etilenbisestearamida. Se obtiene un producto de MVR (190ºC/2,16kg) 3,4 cc/10 min, adecuado para aplicaciones de extrusión de film soplado.

Ejemplo 8

100 kg del producto obtenido en el ejemplo 3 se cargan en la tolva de dosificación de una extrusora COPERION ZSK26, D: 26mm, L/D: 40. Se fija un perfil de temperaturas de 230-230-235-235-240-240ºC, cuando se ha alcanzado, se fijan 200 rpm, se pone en marcha el motor de la extrusora y se prepara un producto con 99,3% de PEEA (ejemplo 2), 0,5% de

erucamida y 0,2% de sílice amorfa. Se obtiene un producto de MVR (190ºC/2,16 kg): 4,2 cc/10 min, adecuado para aplicaciones de extrusión de film soplado.

Asimismo se han realizado pruebas experimentales acerca de la biodegradación de la poliestereteramida obtenida, expresando los resultados en el ejemplo 9. Para ello se han utilizado la definición y métodos de medida de la biodegradación especificados en la norma UNE-EN 13432.

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 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 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 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.

Ejemplo 9

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

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

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 CO_2 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 CO2 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)	98,80	180 días

REIVINDICACIONES

1 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, de las basadas en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, polietertriaminas, y otros monómeros o aditivos, **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),

una cuarta etapa opcional de extracción (4),

una quinta etapa de secado (5), y

una sexta etapa de extrusión (6).

2 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la primera etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1) comprende un primer paso (8) en el que las materias primas descritas (9) y otros aditivos (10) se mezclan en un tanque empastador, y un segundo paso (11) de alimentación continua al reactor con las materias primas ya mezcladas previamente, y opcionalmente catalizador y otros aditivos (12), a un reactor de esterificación y/o transesterificación y amidación, obteniéndose oligómero (13),

3 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, 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 (13) y opcionalmente más catalizador y otros aditivos (12), a un reactor de prepolicondensación, obteniéndose prepolímero (14).

4 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la tercera etapa de policondensación (3) comprende un primer paso (15) de alimentación continua con prepolímero a un reactor de policondensación obteniendo un polímero con viscosidades intrínsecas en el rango 0,65 a 2,2 (60 a 320 cm3/g según DIN 53728) y un segundo paso (16) en el que este polímero fundido se enfría y corta, convirtiéndose en chips (17).

5 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cuarta etapa opcional de extracción (4) comprende el lavado de los chips de polímero (17) obtenidos mediante agua (18).

6 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** el agua (18) utilizada en la cuarta etapa opcional de extracción (4) se encuentra a una temperatura comprendida entre 40º y 98ºC.

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

8 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cuarta etapa opcional de extracción (4) es de tipo continuo, con entrada y salida continua de agua (18) y de polímero (17).

9 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cuarta etapa opcional de extracción (4) es de tipo discontinuo, cargando el polímero (17) y el agua (18) en un recipiente, manteniéndolos en contacto durante un tiempo y seguidamente renovando completamente el agua (18) y repitiendo el ciclo varias veces.

10 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la quinta etapa de secado (5) comprende el secado del polímero procedente de la etapa opcional de extracción (4), o directamente de los chips de polímero (17) procedentes de la etapa de policondensación (3), hasta alcanzar niveles de humedad menores de 500 ppm de humedad y niveles de tetrahidrofurano (THF) menores a 80 ppm.

11 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza un almacenamiento temporal del producto obtenido en la etapa 5 en dispositivos de almacenamiento (7) de granzas.

12 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la sexta etapa de extrusión (6) se

realiza la mezcla, en una o varias extrusoras de compounding, de los polímeros obtenidos en la etapa 5, junto con aditivos requeridos (19) para mejorar sus propiedades.

13 - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aditivos requeridos (19) utilizados en la sexta etapa de extrusión (6) se eligen del grupo formado por pigmentos, colorantes, estabilizantes, antioxidantes, nucleantes, lubricantes, reforzadores o cargas, protectores de degradación hidrolítica, térmica o a la radiación UV, antiblockings, antiestáticos, almidón termoplástico, PLA, otros polímeros biodegradables o biobasados, compuestos que favorecen la espumación, modificadores de impacto, agentes ignífugos, agentes antiespumantes, chain extenders.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS
recibidas por la oficina Internacional el 06 de abril del 2017 (06.04.2017)

[Reivindicación 1] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, de las basadas en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, polietertriaminas, y otros monómeros o aditivos, **caracterizado porque** comprende
una primera etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1), obteniéndose oligómero (13),
una segunda etapa de prepolicondensación (2), obteniéndose pre-polímero (14),
una tercera etapa de policondensación (3), obteniéndose el polímero en chips (17),
una cuarta etapa opcional de extracción (4), comprendiendo el lavado mediante agua (18) de los chips de polímero (17) obtenidos,
una quinta etapa de secado (5), y
una sexta etapa de extrusión (6), donde se obtiene el polímero final.

[Reivindicación 2] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la primera etapa de reacción de esterificación y/o transesterificación y amidación (1) comprende un primer paso (8) en el que las materias primas descritas (9) y otros aditivos (10) se mezclan en un tanque empastador, y un segundo paso (11) de alimentación continua al reactor con las materias primas ya mezcladas previamente, y opcionalmente catalizador y otros aditivos (12), a un reactor de esterificación y/o transesterificación y amidación.

[Reivindicación 3] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, 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 (13) y opcionalmente más catalizador y otros aditivos (12), a un reactor de prepolicondensación.

[Reivindicación 4] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la tercera etapa de policondensación (3) comprende un primer paso (15) de alimentación continua con prepolímero a un reactor de policon-densación obteniendo un polímero con viscosidades intrínsecas en el rango 0,65 a 2,2 (60 a 320 cm3/g según DIN 53728) y un segundo paso (16) en el que este polímero fundido se enfría y corta, convir-

tiéndose en chips (17).

[Reivindicación 5] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** el agua (18) utilizada en la cuarta etapa opcional de extracción (4) se encuentra a una temperatura comprendida entre 40º y 98ºC.

[Reivindicación 6] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la duración de la cuarta etapa opcional de extracción (4) está comprendida entre 2 y 24 h.

[Reivindicación 7] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cuarta etapa opcional de extracción (4) es de tipo continuo, con entrada y salida continua de agua (18) y de polímero (17).

[Reivindicación 8] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cuarta etapa opcional de extracción (4) es de tipo discontinuo, cargando el polímero (17) y el agua (18) en un recipiente, manteniéndolos en contacto durante un tiempo y seguidamente renovando completamente el agua (18) y repitiendo el ciclo varias veces.

[Reivindicación 9] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la quinta etapa de secado (5) comprende el secado del polímero procedente de la etapa opcional de extracción (4), o directamente de los chips de polímero (17) procedentes de la etapa de policondensación (3), hasta alcanzar niveles de humedad menores de 500 ppm de humedad y niveles de tetrahidrofurano (THF) menores a 80 ppm.

[Reivindicación 10] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza un almacenamiento temporal del producto obtenido en la etapa 5 en dispositivos de almacenamiento (7) de granzas.

[Reivindicación 11] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la sexta etapa de extrusión (6) se realiza la mezcla, en una o varias extrusoras de compounding, de los polímeros obtenidos en la etapa 5, junto con aditivos requeridos (19) para mejorar sus propiedades.

[Reivindicación 12] - Proceso de obtención de poliestereteramida biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aditivos requeridos (19) utilizados en la sexta etapa de extrusión (6) se

eligen del grupo formado por pigmentos, colorantes, estabilizantes, antioxidantes, nucleantes, lubricantes, reforzadores o cargas, protectores de degradación hidrolítica, térmica o a la radiación UV, antiblockings, antiestáticos, almidón termoplástico, PLA, otros polímeros biodegradables o biobasados, compuestos que favorecen la espumación, modificadores de impacto, agentes ignífugos, agentes antiespumantes, chain extenders.

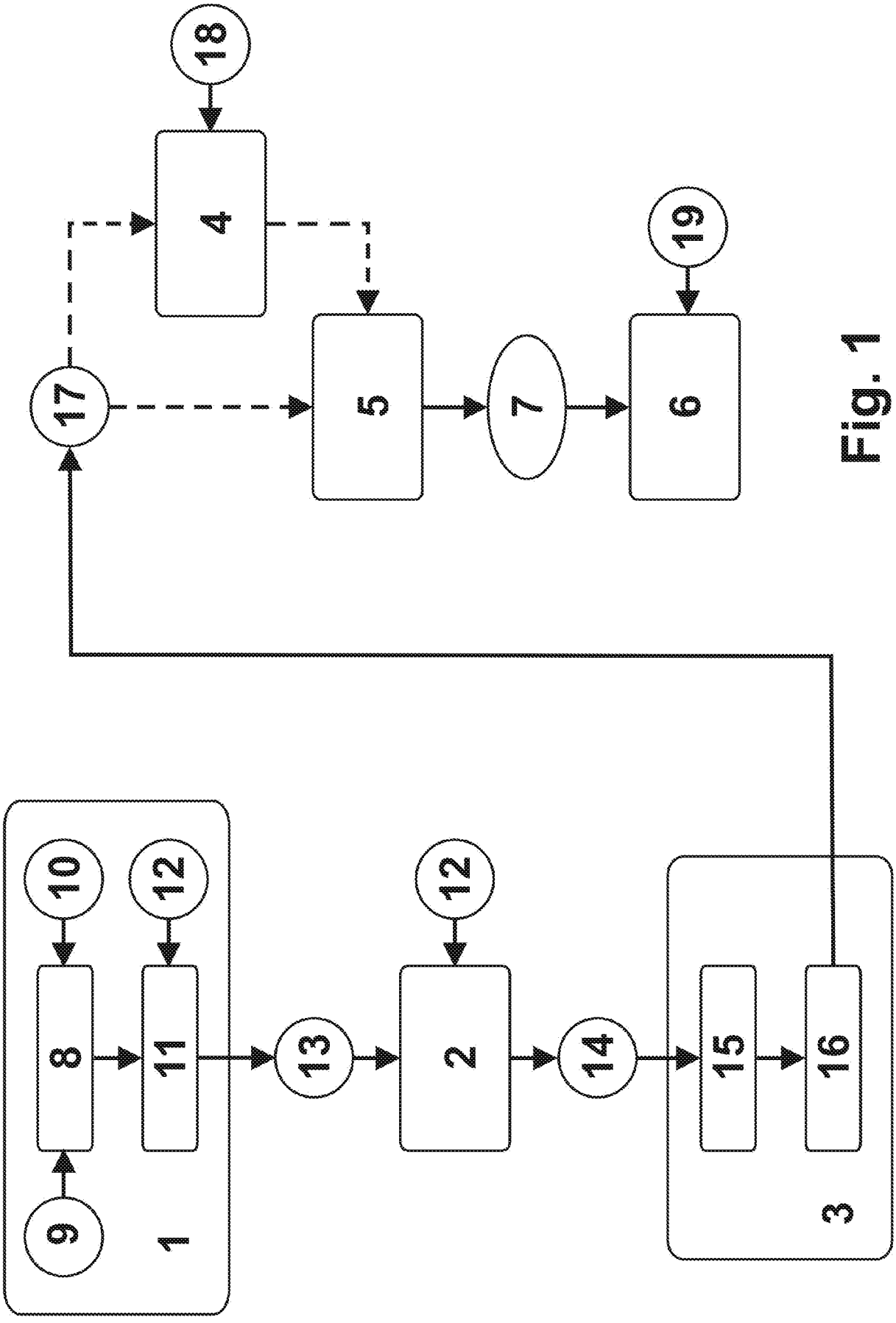


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2016/070407

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 Y	EP 2252643 B1 (GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.) 17.09.2009, paragraphs [0001], [0037], [0040], [0042], [0051], [0053], [0058].	1-11 12,13
Y	US 6521717 B1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 18.02.2003, column 2, lines 36-42; column 3, lines 25-38; column 8, lines 60-67; claim 1.	12,13
X	US 2006/0052504 A1 (XIA, Z. & RICE QUILLEN, D.) 09.03.2006, paragraphs [0011], [0013], [0083]-[0084], [0094], [0112], [0124].	1-13
A	EP 2628761 A1 (SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-ARAGONESA) 21.08.2003, paragraphs [0001], [0012]-[0021].	1-13
A	US 5880220 A (WARZELHAN, V. et al.) 05.03.1999, column 1, lines 6-59.	1-13

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

* Special categories of cited documents:
"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)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17/02/2017	**(21/02/2017)**
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

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2016/070407

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 6521717 B1	18.02.2003	JP2001172488 A	26.06.2001
		JP3387052B B2	17.03.2003
		EP1090958 A2	11.04.2001
		EP1090958 A3	18.04.2001
		DE60029289T T2	26.07.2007
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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ES2016/070407

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5880220 A	09.03.1999	NO973229 A	11.09.1997
		NO311033B B1	01.10.2001
		JPH11500761 A	19.01.1999
		JP3452582B B2	29.09.2003
		FI972964 A	11.07.1997
		FI117286B B	31.08.2006
		ES2119563T T3	01.10.1998
		EP0802941 A1	29.10.1997
		EP0802941 B1	29.07.1998
		WO9621690 A1	18.07.1996
		DK0802941T T3	23.11.1998
		DE19500755 A1	18.07.1996
		AU4484696 A	31.07.1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070407

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/40 (2006.01)
C08G63/18 (2006.01)
C08G63/80 (2006.01)
C08G63/672 (2006.01)
C08G63/685 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2016/070407

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 nº
X	EP 2252643 B1 (GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.) 17.09.2009, párrafos [0001], [0037], [0040], [0042], [0051], [0053], [0058].	1-11
Y		12,13
Y	US 6521717 B1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 18.02.2003, columna 2, líneas 36-42; columna 3, líneas 25-38; columna 8, líneas 60-67; reivindicación 1.	12,13
X	US 2006/0052504 A1 (XIA, Z. & RICE QUILLEN, D.) 09.03.2006, párrafos [0011],[0013],[0083]-[0084],[0094],[0112],[0124].	1-13
A	EP 2628761 A1 (SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-ARAGONESA) 21.08.2003, párrafos [0001], [0012]-[0021].	1-13
A	US 5880220 A (WARZELHAN, V. et al.) 05.03.1999, columna 1, líneas 6-59.	1-13

☐ 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.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
17/02/2017	**21 de febrero de 2017 (21/02/2017)**
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

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070407

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 6521717 B1	18.02.2003	JP2001172488 A	26.06.2001
		JP3387052B B2	17.03.2003
		EP1090958 A2	11.04.2001
		EP1090958 A3	18.04.2001
		DE60029289T T2	26.07.2007
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

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070407

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US 5880220 A	09.03.1999	NO973229 A	11.09.1997
		NO311033B B1	01.10.2001
		JPH11500761 A	19.01.1999
		JP3452582B B2	29.09.2003
		FI972964 A	11.07.1997
		FI117286B B	31.08.2006
		ES2119563T T3	01.10.1998
		EP0802941 A1	29.10.1997
		EP0802941 B1	29.07.1998
		WO9621690 A1	18.07.1996
		DK0802941T T3	23.11.1998
		DE19500755 A1	18.07.1996
		AU4484696 A	31.07.1996

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070407

CLASIFICACIONES DE INVENCIÓN

C08G69/40 (2006.01)
C08G63/18 (2006.01)
C08G63/80 (2006.01)
C08G63/672 (2006.01)
C08G63/685 (2006.01)