

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 959 316**

51 Int. Cl.:

C08G 63/181 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

D01F 6/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2017 PCT/EP2017/059410**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2017 WO17182576**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2017 E 17721556 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2023 EP 3445800**

54 Título: **Nuevo poliéster y composiciones que lo contienen**

30 Prioridad:

20.04.2016 IT UA20162764

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

23.02.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

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

ES 2 959 316 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nuevo poliéster y composiciones que lo contienen

5 Esta invención se refiere a un poliéster biodegradable caracterizado por propiedades sustanciales de manejabilidad, incluso cuando se mezcla con otros polímeros, y caracterizado porque es capaz de ser procesado en productos tales como, por ejemplo, películas, fibras, tejidos no tejidos, láminas, artículos moldeados, moldeados por inyección, termoconformados, moldeados por soplado y expandidos caracterizados por excelentes propiedades mecánicas, en especial, una alta resistencia a la tracción, alargamiento y módulo de tracción, asociado con altas propiedades de barrera contra el oxígeno y el dióxido de carbono. Esta invención también se refiere a composiciones y artículos que comprenden dichos poliésteres.

15 Con el paso de los años, los materiales poliméricos se han ido generalizando debido a su versatilidad, el hecho de que se pueden trabajar fácilmente y su bajo coste.

Por ejemplo, entre los materiales poliméricos termoplásticos, el desarrollo de nuevos poliésteres ha tenido especial importancia. De hecho, los materiales poliméricos de este tipo han encontrado un uso importante en el campo de las fibras, artículos moldeados, moldeados por inyección y por soplado y artículos de película.

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

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

30 Por otra parte, en el sector de los artículos moldeados una de las mayores dificultades es garantizar una alta productividad, minimizar la tendencia de los artículos fabricados a deformarse, por ejemplo, durante la etapa de enfriamiento en el molde (conocida como contracción del molde). ZOULONG YU *et al.*, "Chemosynthesis and characterization of fully biomass-based copolymers of ethylene glycol, 2,5-furandicarboxylic acid, and succinic acid", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY & SONS, INC., EE. UU., vol. 130, nº. 2, 15 de octubre de 2013, por ejemplo, describen copolímeros de polietileno de 2,5-furandicarboxilato-co-succinato de etileno (PEFS) del ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) y ácido succínico con una composición de FDCA del 11,98-91,32 % en moles sintetizados mediante policondensación en estado fundido en el presencia de etilenglicol utilizando titanato de tetrabutilo como catalizador.

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

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

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

50 El documento WO 2013/062408 A1 describe un proceso para preparar un producto polimérico que tiene un resto 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero para usarse aplicaciones de botella, películas o fibras.

55 El problema que subyace a la presente invención es, por tanto, el de descubrir un nuevo poliéster biodegradable capaz de garantizar un alto rendimiento de los productos obtenidos con él durante su uso y, en concreto, una manejabilidad y unas propiedades mecánicas excelentes, en especial, una alta resistencia a la tracción, alargamiento y módulo de tracción, junto con una alta propiedad de barrera contra el oxígeno y el dióxido de carbono.

60 Partiendo de este problema, se ha descubierto sorprendentemente que a través de la selección adecuada del tipo y la composición de los monómeros es posible obtener un poliéster que tenga las características mencionadas anteriormente.

En concreto, la presente invención se refiere a un poliéster que comprende:

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

65 a1) del 85-65 % en moles, preferentemente del 80-70 % en moles, de unidades derivadas del ácido 2,5-furandicarboxílico o un éster del mismo;

a2) del 15-35 % en moles, preferentemente del 20-30 % en moles, de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico saturado seleccionado del grupo que consiste en ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brásilico o un éster o derivado de los mismos, preferentemente ácido azelaico;

a3) del 0-15 % en moles, preferentemente del 0-10 % en moles, de unidades que derivan de al menos un ácido dicarboxílico saturado alifático que no es el ácido dicarboxílico saturado en el componente a2 y que se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en ácidos carboxílicos saturados C₂-C₂₄, preferentemente C₄-C₁₃, más preferentemente C₄-C₁₁, o ésteres de los mismos;

a4) del 0-5 % en moles, preferentemente del 0,1-1 % en moles, más preferentemente del 0,2-0,7 % en moles, de unidades que derivan de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado o un éster del mismo;

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

b1) del 95-100 % en moles, de unidades derivadas de 1,2-etanodiol;

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

b3) del 0-5 % en moles, preferentemente del 0-3 % en moles, de unidades derivadas de al menos un diol alifático insaturado.

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

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

En lo que respecta a los dioles alifáticos insaturados (componente b3 del poliéster de acuerdo con la presente invención), estos se seleccionan preferentemente entre cis 2-buten-1,4-diol, trans 2-buten-1,4-diol, 2-buten-1,4-diol, cis 2-penten-1,5-diol, trans 2-penten-1,5-diol, 2-pentin-1,5-diol, cis 2-hexen-1,6-diol, trans 2-hexen-1,6-diol, 2-hexin-1,6-diol, cis 3-hexen-1,6-diol, trans 3-hexen-1,6-diol, 3-hexin-1,6-diol.

Además del componente dicarboxílico y del componente de diol, los poliésteres de la composición de acuerdo con la presente invención comprenden preferentemente unidades repetitivas derivadas de al menos un hidroxiaácido en una cantidad del 0-49 %, preferentemente del 0-30 %, en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Algunos ejemplos de hidroxiaácidos convenientes son el ácido glicólico, hidroxibutírico, hidroxicaproico, hidroxivalérico, 7-hidroxiheptanoico, 8-hidroxicaproico o 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o lactidas. Los hidroxiaácidos pueden insertarse en la cadena como tales o también pueden haberse hecho reaccionar previamente con diácidos o dioles.

También pueden estar presentes moléculas largas con dos grupos funcionales, que incluyen grupos funcionales que no están en la posición terminal, en cantidades no superiores al 10 % en moles con respecto al total de moles del componente dicarboxílico. Algunos ejemplos son los ácidos díméricos, el ácido ricinoleico y los ácidos que incorporan grupos epoxi y también polioxiéteres con pesos moleculares de entre 200 y 10 000.

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

En el transcurso de la preparación del poliéster de acuerdo con la presente invención también se pueden añadir ventajosamente una o más moléculas con múltiples grupos funcionales en cantidades de entre el 0,1 y el 3 % en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico (incluido cualquier hidroxiaácido) con el fin de obtener productos ramificados. Algunos ejemplos de estas moléculas son el glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, triglicéridos de ácidos, poligliceroles.

El peso molecular P_n de los poliésteres de la composición de acuerdo con la presente invención es preferentemente $\geq 20\,000$, más preferentemente $\geq 40\,000$. En lo que respecta al índice de polidispersidad de los pesos moleculares, P_m/P_n , éste está preferentemente entre 1,5 y 10, más preferentemente entre 1,6 y 5 y aún más preferentemente entre 1,8 y 2,7.

5 Los pesos moleculares P_n y P_m pueden medirse mediante cromatografía de permeación en gel ("gel permeation chromatography", GPC). La determinación puede realizarse con el sistema de cromatografía mantenido a $40\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando un conjunto de tres columnas en serie (diámetro de partícula de $5\ \mu\text{m}$ y porosidades de $500\ \text{Å}$, $10\,000\ \text{Å}$ y $100\,000\ \text{Å}$, respectivamente), un detector de índice de refracción, hexafluoroisopropanol (HFIP) como eluyente (flujo de $1\ \text{ml/min}$), utilizando poli(metacrilato de metilo) como patrón de referencia.

10 Preferentemente, el poliéster que tiene la composición de acuerdo con la presente invención tiene una viscosidad inherente de más de $0,3\ \text{dl/g}$, preferentemente entre $0,3$ y $2\ \text{dl/g}$, más preferentemente entre $0,4$ y $1,2\ \text{dl/g}$ (medida usando un viscosímetro Ubbelohde en una solución de diclorometano-ácido trifluoroacético 1:1 v/v a una concentración de $0,5\ \text{g/dl}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$).

15 El poliéster que tiene la composición de acuerdo con la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de entre $5\text{ }^\circ\text{C}$ y $60\text{ }^\circ\text{C}$, medida mediante calorimetría diferencial de barrido.

20 Los poliésteres de acuerdo con la presente invención se caracterizan por altas propiedades de barrera contra el oxígeno y el dióxido de carbono.

Preferentemente, los poliésteres de acuerdo con la presente invención tienen:

- 25
- una barrera de permeabilidad al oxígeno inferior a $10\ (\text{cm}^3\text{xmm})/(\text{m}^2\text{x}24\text{hxbar})$ medido a $23\text{ }^\circ\text{C}$ y al 50 % de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM F2622-08, y
 - una barrera de permeabilidad al dióxido de carbono inferior a $35\ (\text{cm}^3\text{xmm})/(\text{m}^2\text{x}24\text{hxbar})$ medido a $23\text{ }^\circ\text{C}$ y al 50 % de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM F2476-05.

30 El poliéster de la composición de acuerdo con la presente invención es biodegradable. De acuerdo con el significado de la presente invención, los poliésteres biodegradables son poliésteres biodegradables que tienen una biodegradabilidad relativa después de 180 días del 90 % o más con respecto a la celulosa microcristalina de acuerdo con la norma ISO 14855-1. Preferentemente, de acuerdo con el significado de la presente invención, los poliésteres biodegradables son poliésteres biodegradables de acuerdo con la norma EN 13432.

35 El poliéster de acuerdo con la presente invención puede sintetizarse de acuerdo con cualquiera de los procesos conocidos en la situación actual de la técnica. En especial, pueden obtenerse ventajosamente mediante una reacción de policondensación.

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

45 El poliéster de acuerdo con la presente invención también se puede utilizar como una mezcla que también se puede obtener mediante procesos de extrusión reactiva utilizando uno o más polímeros de origen sintético o natural, que pueden o no ser biodegradables, así como uno o más componentes diferentes.

En una realización preferida, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden:

- 50
- i) del 1-99 %, preferentemente del 5-95 %, en peso con respecto a la suma de los componentes i.-v. de al menos un poliéster de acuerdo con la presente invención;
 - ii) del 99-1 %, preferentemente del 95-5 %, en peso con respecto a la suma de los componentes i.-v. de al menos un polímero que no es el poliéster de acuerdo con la presente invención (componente i.), de origen sintético o
 - 55 natural, que puede o no ser biodegradable;
 - iii) del 0-5 %, preferentemente del 0-0,5 %, en peso con respecto a la suma de los componentes i.-v. de al menos un agente reticulante y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido o divinil éter y mezclas de los mismos;
 - 60 iv) del 0-50 %, preferentemente del 0-40 %, en peso con respecto a la suma de los componentes i.-v. de al menos una carga;
 - v) del 0-30 % en peso con respecto a la suma de los componentes i.-v. de fibras vegetales.

65 En cuanto a los polímeros que no son el poliéster de acuerdo con la presente invención, de origen sintético o natural, que pueden o no ser biodegradables (componente ii de la composición de acuerdo con la presente invención), estos se seleccionan ventajosamente entre el grupo que consiste en polihidroxicanoatos, polímeros de vinilo, poliésteres

de diol de diácido que no son poliéster, es decir, poliamidas, poliuretanos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y mezclas de los mismos.

5 En lo que respecta a los polihidroxicanoatos, estos se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en poliésteres de ácido láctico, poli-ε-caprolactona, polihidroxitirato, polihidroxitirato-valerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitirato-hexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato, poli-3-hidroxitirato-4-hidroxitirato. Preferentemente, el polihidroxicanoato de la composición comprende al menos el 80 % en peso de uno o más poliésteres de ácido láctico. En una realización preferida, dichos poliésteres de ácido láctico se seleccionan entre el grupo que consiste en poli-L-ácido láctico, poli-ácido D-láctico, el estereocomplejo de poli-D-L-ácido láctico, copolímeros que comprenden más del 50 % en moles de dichos poliésteres de ácido láctico, o mezclas de los mismos. Son especialmente preferidos los poliésteres de ácido láctico que contienen al menos un 95 % en peso de unidades repetitivas derivadas de los ácidos L-láctico o D-láctico o combinaciones de los mismos que tienen un peso molecular Pm superior a 50 000 y una viscosidad de cizallamiento de entre 50 y 500 Pa.s., preferentemente entre 100 y 300 Pa.s (medido de acuerdo con la norma ASTM D3835 a T = 190 °C, velocidad de cizallamiento = 1000 s⁻¹, D = 1 mm, LID = 10).

20 En una realización especialmente preferida de la invención, el poliéster de ácido láctico comprende al menos el 95 % en peso de unidades derivadas de L-ácido láctico, ≤5 % de unidades repetitivas derivadas de D-ácido láctico, tiene un punto de fusión dentro del intervalo de 135-170 °C, una temperatura de transición vítrea (Tg) en el intervalo de 55-65 °C y un MFR en el intervalo de 1-50 g/10 min (medido de acuerdo con la norma ISO 1133-1 a 190 °C y 2,16 kg). Algunos ejemplos de poliésteres de ácido láctico comercializados que tienen estas propiedades son, por ejemplo, los productos de Ingeo™ Biopolymer 4043D, marcas 3251D y 6202D.

25 De los polímeros vinílicos, los preferidos son: polietileno, polipropileno, sus copolímeros, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), poli(acetato de etilvinilo) y poli(alcohol etilvinílico), poliestireno, polímeros de vinilo clorados, poli(acrilatos).

30 Entre los polímeros de vinilo clorados, los que se incluyen en el presente documento son, además del poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de etileno), poli(cloruro de vinilo-acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo-etileno), poli(cloruro de vinilo-propileno), poli(cloruro de vinilo-estireno), poli(cloruro de vinilo-isobutileno) y copolímeros en los que el poli(cloruro de vinilo) representa más del 50 % en moles. Dichos copolímeros pueden ser aleatorios, copolímeros en bloque o alternantes.

35 En cuanto a los poliésteres de diol de diácido que no son poliéster i. de acuerdo con la presente invención, estos se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en poliésteres que comprenden:

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

40 a11) del 0-40 %, preferentemente del 0-20 %, en moles de uno o más diácidos aromáticos, sus ésteres o sales; a12) del 60-100 %, preferentemente del 80-100 %, en moles de uno o más diácidos alifáticos, sus ésteres o sales; o a21) del 40-95 %, preferentemente del 45-80 %, en moles de uno o más diácidos aromáticos, sus ésteres o sales; 45 a22) del 5-60 %, preferentemente del 20-55 %, en moles de uno o más diácidos alifáticos, sus ésteres o sales; o a31) del 95-100 %, preferentemente del 97-100 %, en moles de uno o más diácidos aromáticos, sus ésteres o sales; 50 a32) del 0-5 %, preferentemente del 0-3 %, en moles de uno o más diácidos alifáticos, sus ésteres o sales;

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

55 b1) del 95-100 % en moles de unidades derivadas de al menos un diol alifático saturado; b2) del 0-5 % en moles de unidades derivadas de al menos un diol alifático insaturado.

60 Preferentemente, los ácidos dicarboxílicos aromáticos, los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, los ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados, los dioles alifáticos saturados y los dioles alifáticos insaturados para dichos poliésteres se seleccionan entre los descritos anteriormente para el poliéster de acuerdo con la presente invención (componente i.). Más preferentemente, dichos poliésteres de diol de diácido que son distintos del poliéster i. se seleccionan del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), poli(2,5-furandicarboxilato de etileno), poli(2,5-furandicarboxilato de propileno), poli(2,5-furandicarboxilato de butileno) y copolímeros en bloque o aleatorios del tipo poli(2,5-furandicarboxilato de alquileno-co-tereftalato de alquileno), poli(alquilato de alquileno), de tipo poli(tereftalato de alquileno-co-alquilato de alquileno) o poli(2,5-furandicarboxilato de alquileno-co-alquilato de alquileno). Algunos ejemplos preferidos de poliésteres de diol de diácido que no son poliéster i. se seleccionan del grupo que consiste en: poli(succinato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno), poli(adipato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno), poli(azelato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-

etileno), poli(sebacato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-adipato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-1,4-azelato de butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-adipato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-1,4-azelato de butileno), poli(adipato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-adipato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-sebacato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-1,4-azelato de butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), sus copolímeros y mezclas.

En otra realización preferida de la presente invención, dichos poliésteres de diol de diácido que no son poliéster i. se seleccionan del grupo que consiste en:

(A) poliésteres que comprenden unidades repetitivas derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos del tipo de ácido ftálico, preferentemente ácido tereftálico, ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos (AAPE-A) caracterizados por un contenido de unidades aromáticas comprendido entre el 35 y el 60 % en moles, preferentemente entre el 40 y el 55 % en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Los poliésteres AAPE-A se seleccionan preferentemente de: poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno).

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

En lo que respecta a las poliamidas en la composición de acuerdo con la presente invención, éstas se seleccionan preferentemente entre el grupo que consiste en poliamida 6 y 6,6, poliamidas 9 y 9,9, poliamidas 10 y 10,10, poliamidas 11 y 11,11, poliamida 12 y 12,12 y sus combinaciones del tipo 6/9, 6/10, 6/11, 6/12, sus mezclas y copolímeros tanto aleatorios como en bloque.

Preferentemente, los policarbonatos de la composición de acuerdo con la presente invención se seleccionan entre el grupo que consiste en poli(carbonatos de alquileno), más preferentemente poli(carbonatos de etileno), poli(carbonatos de propileno), poli(carbonatos de butileno), sus mezclas y copolímeros aleatorios y en bloque.

Entre los poliéteres, los preferidos son los seleccionados entre el grupo que consiste en polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, sus copolímeros y sus mezclas que tienen pesos moleculares de 70 000 a 500 000.

5 En la composición de acuerdo con la presente invención, el agente reticulante y/o extensor de cadena (componente iii.) mejora la estabilidad a la hidrólisis y se selecciona entre compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido o divinil éter y mezclas de los mismos. Preferentemente, el agente de reticulación y/o extensor de cadena comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato. Más preferentemente, el agente de reticulación y/o extensor de cadena comprende al menos el 25 % en peso de uno o más compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato. Se prefieren especialmente mezclas de compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, con compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos epoxi, más preferentemente que comprendan al menos el 75 % en peso de compuestos que tienen dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato.

Los compuestos con dos o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, se seleccionan preferentemente entre p-diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4-difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno-4-cloro, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4,4-difenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de 3-metil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de difeniléster, diisocianato de 2,4-ciclohexano, diisocianato de 2,3-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4-ciclohexilo, diisocianato de 1-metil-2,6-ciclohexilo, bis-(isocianato ciclohexil)metano, triisocianato de 2,4,6-tolueno, triisocianato de 2,4,4-difeniléter, polimetileno-polifenilo-poliisocianatos, diisocianato de metilendifenilo, triisocianato de trifenilmetano, 3,3'-ditolileno-4,4'-diisocianato, bis-(isocianato de 2-metilfenilo) de 4,4'-metileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,3-ciclohexileno, diisocianato de 1,2-ciclohexileno y sus mezclas. En una realización preferida, el compuesto que incluye grupos isocianato es diisocianato de 4,4-difenilmetano.

En lo que respecta a los compuestos que tienen dos o múltiples grupos funcionales que incorporan grupos peróxido, estos se seleccionan preferentemente entre peróxido de benzóilo, peróxido de lauroilo, peróxido de isononanoilo, di-(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa, alfa'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butilcumilo, di-t-butilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperóxano, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) y sus mezclas.

Los compuestos con dos o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos carbodiimida que se usan preferentemente en la composición de acuerdo con la presente invención se seleccionan entre poli(ciclooctilencarbodiimida), poli(1,4-dimetilenciclohexilencarbodiimida), poli(ciclohexilencarbodiimida), poli(etilencarbodiimida), poli(butilencarbodiimida), poli(isobutilencarbodiimida), poli(nonilencarbodiimida), poli(dodecilencarbodiimida), poli(neopentilencarbodiimida), poli(1,4-dimetilfenilencarbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetraisopropildifenilencarbodiimida) (Stabaxol® D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P-100), poli(2,6-diisopropil-1,3-fenilencarbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolilcarbodiimida), poli(4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenilencarbodiimida), poli(p-fenilencarbodiimida), poli(m-fenilencarbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetanocarbodiimida), poli(naftalenocarbodiimida), poli(isofofonocarbodiimida), poli(cumenocarbodiimida), p-fenileno-bis(etilcarbodiimida), 1,6-hexametileno-bis(etilcarbodiimida), 1,8-octametileno-bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametileno-bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametileno-bis(etilcarbodiimida) y sus mezclas.

Algunos ejemplos de compuestos con dos o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos epóxido que pueden usarse ventajosamente en la composición de acuerdo con la presente invención son todos los poliepóxidos procedentes de aceites epoxidados y/o estireno-glicidil éter-metacrilato de metilo, glicidil éter-metacrilato de metilo, incluidos en un intervalo de pesos moleculares entre 1000 y 10 000 y que tienen un número de epoxi por molécula en el intervalo de 1 a 30 y preferentemente entre 5 y 25, y los epóxidos seleccionados del grupo que comprende: dietilenglicol diglicidil éter, polietilenglicol diglicidil éter, glicerol poliglicidil éter, diglicerol poliglicidil éter, 1,2-epoxibutano, poliglicerol poliglicidil éter, diepóxido de isopreno y diepóxidos cicloalifáticos, 1,4-ciclohexandimetanol diglicidil éter, glicidil 2-metilfenil éter, glicerol propoxilatríglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, sorbitol poliglicidil éter, glicerol diglicidil éter, metaxileno diamina tetraglicidil éter y bisfenol A diglicidil éter y sus mezclas.

También se pueden usar catalizadores junto con los compuestos con dos o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido y éter divinílico en la composición de acuerdo con la presente invención para aumentar la reactividad de los grupos reactivos. Se utilizan preferentemente sales de ácidos grasos, aún más preferentemente estearatos de calcio y cinc, en el caso de los poliepóxidos.

En una realización especialmente preferida de la invención, el agente de reticulación y/o el extensor de cadena de la composición comprende compuestos que incluyen grupos isocianato, preferentemente diisocianato de 4,4-difenilmetano y/o que incluyen grupos carbodiimida y/o que incluyen grupos epóxido, preferentemente del tipo estireno-

glicidil éter-metacrilato de metilo.

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

El término almidón significa todos los tipos de almidón, es decir: harina, almidón nativo, almidón hidrolizado, almidón desestructurado, almidón gelatinizado, almidón plastificado, almidón termoplástico, biocargas que comprenden almidón complejo o mezclas de los mismos. Son especialmente adecuados de acuerdo con la invención los almidones tales como los de patata, maíz, tapioca y guisante.

Los almidones que se pueden desestructurar fácilmente y que tienen altos pesos moleculares iniciales, tales como, por ejemplo, el almidón de patata o de maíz, han demostrado ser especialmente ventajosos.

El almidón puede estar presente tal cual o en una forma modificada químicamente, tal como, por ejemplo, en forma de ésteres de almidón con un grado de sustitución de entre 0,2 y 2,5, almidón hidroxipropilato, o almidón modificado con cadenas grasas.

Para el almidón desestructurado el presente documento remite a las indicaciones incluidas en las patentes EP-0 118 240 y EP-0 327 505, y dicho almidón significa almidón que ha sido procesado para estar sustancialmente exento de las llamadas "cruces de Malta" bajo un microscopio óptico en luz polarizada y los llamados "fantasmas" bajo un microscopio óptico de contraste de fases.

Ventajosamente, el almidón se desestructura por medio de un proceso de extrusión a temperaturas de entre 110 y 250 °C, preferentemente de 130-180 °C, a presiones preferentemente entre 0,1 y 7 MPa, preferentemente 0,3-6 MPa, proporcionando preferentemente una energía específica de más de 0,1 kWh/kg durante dicha extrusión.

La desestructuración del almidón tiene lugar, preferentemente, en presencia del 1-40 % en peso con respecto al peso del almidón de uno o más plastificantes seleccionados entre agua y polioles que tienen de 2 a 22 átomos de carbono. En lo que respecta al agua, ésta también puede ser la que está naturalmente presente en el almidón. Entre los polioles, los preferidos son los polioles que tienen de 1 a 20 grupos hidroxilo que contienen de 2 a 6 átomos de carbono, sus éteres, tioéteres y ésteres orgánicos e inorgánicos. Algunos ejemplos de polioles son glicerina, diglicerol, poliglicerol, pentaeritritol, poliglicerol etoxilado, etilenglicol, polietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, monoacetato de sorbitol, diacetato de sorbitol, sorbitol monoetoxilado, sorbitol dietoxilado y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el almidón se desestructura en presencia de glicerol o una mezcla de plastificantes que comprende glicerol, más preferentemente que contiene entre el 2 y el 90 % en peso de glicerol. Preferentemente, el almidón desestructurado y reticulado de acuerdo con la presente invención comprende entre el 1 y el 40 % en peso de plastificantes con respecto al peso del almidón.

Cuando está presente, el almidón en la composición está preferentemente en forma de partículas que tienen una sección transversal circular o elíptica o una sección transversal que en cualquier caso puede compararse con una elipse que tiene un diámetro medio aritmético inferior a 1 micrómetro y preferentemente inferior a 0,5 µm de diámetro medio, medido teniendo en cuenta el eje mayor de la partícula concreta.

En una realización preferida de la presente invención, la carga comprende talco, carbonato de calcio o mezclas de los mismos, presente en forma de partículas que tienen un diámetro medio aritmético inferior a 10 micrómetros, medido teniendo en cuenta el eje mayor de las partículas. De hecho, se ha descubierto que las cargas del tipo antes mencionado que no se caracterizan por dicho diámetro medio aritmético mejoran significativamente menos las características de disgregación, durante el compostaje industrial, de los objetos moldeados que los componen. Sin querer ceñirse a ninguna teoría concreta, se considera que cuando se usan en las composiciones de acuerdo con la presente invención, dichas cargas se estratifican y aglomeran durante la etapa de moldeo, ralentizando así la acción de los agentes responsables de la disgregación de los artículos moldeados.

En la composición de acuerdo con la presente invención, las fibras vegetales (componente v.) se seleccionan preferentemente de fibras de celulosa, harina de madera, fibras de cannabis, residuos de lignocelulosa procedentes de materias primas de origen vegetal, tales como, por ejemplo, plantas de cardo y girasol, y hierba cortada.

La composición polimérica de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente hasta un 30 % en peso de fibra vegetal (componente v.). De hecho, se ha descubierto que dicho contenido tiene el efecto de mejorar significativamente las propiedades de disgregación de la composición de polímero, al mismo tiempo que permite fabricar artículos que tienen una alta temperatura de distorsión por calor bajo carga y una estabilidad dimensional especialmente alta, permitiendo así preparar composiciones que también están desprovistas de cargas.

En una realización preferida, la composición de acuerdo con la presente invención comprende del 5 al 25 % en peso

de fibra vegetal y no contiene cargas (componente iv.). En concreto, este contenido de fibra vegetal es especialmente adecuado para su uso en la composición de acuerdo con la presente invención en técnicas de moldeo por inyección.

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

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

15 Las composiciones especialmente preferidas de acuerdo con la presente invención son biodegradables. En la presente invención, cuando se indica que las composiciones son biodegradables esto significa que se caracterizan por una disgregación superior al 90 % en 90 días de acuerdo con la norma ISO20200:2004. Algunos ejemplos especialmente preferidos de composiciones biodegradables de acuerdo con la presente invención son:

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

- i) del 20-60 %, preferentemente del 25-55 %, más preferentemente del 25-50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;
- 25 ii) del 20-70 %, preferentemente del 25-65 %, en peso de al menos un polihidroxicanoato;
- iii) del 0-5 %, preferentemente del 0-0,5 %, de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido o divinil éter y mezclas de los mismos;
- 30 iv) del 0-50 %, preferentemente del 3-45 %, más preferentemente del 5-40 % en peso de al menos una carga;
- v) del 0-30 % en peso de fibras vegetales.

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

- 35 i) del 20-60 %, preferentemente del 25-55 %, más preferentemente del 25-50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;
- ii) del 20-70 %, preferentemente del 25-65 %, en peso de al menos un poliéster de diol de diácido alifático;
- iii) del 0-5 %, preferentemente del 0-0,5 %, de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido o divinil éter y mezclas de los mismos;
- 40 iv) del 0-50 %, preferentemente del 3-45 %, más preferentemente del 5-40 % en peso de al menos una carga;
- v) del 0-30 % en peso de fibras vegetales.

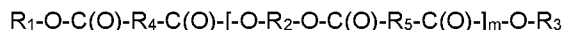
- Composiciones C, que comprenden, con respecto a la suma de los componentes i.-v.:

- 45 i) del 20-60 %, preferentemente del 25-55 %, más preferentemente del 25-50 % en peso de al menos un poliéster biodegradable i.;
- ii) del 20-70 %, preferentemente del 25-65 %, en peso de al menos un poliéster de diol de diácido alifático-aromático;
- 50 iii) del 0-5 %, preferentemente del 0-0,5 %, de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido o divinil éter y mezclas de los mismos;
- iv) del 0-50 %, preferentemente del 3-45 %, más preferentemente del 5-40 % en peso de al menos una carga;
- 55 v) del 0-30 % en peso de fibras vegetales.

60 Además de los componentes i.-v., la composición de acuerdo con la presente invención también contiene preferentemente al menos otro componente seleccionado del grupo que consiste en plastificantes, estabilizantes de UV, lubricantes, agentes de nucleación, tensioactivos, agentes antiestáticos, pigmentos, agentes pirorretardantes, agentes compatibilizantes, lignina, ácidos orgánicos, antioxidantes, agentes antimoho, ceras y coadyuvantes del proceso.

65 En lo que respecta a los plastificantes, en la composición de acuerdo con la presente invención están presentes preferentemente, además de los plastificantes utilizados preferentemente para la preparación del almidón desestructurado y descritos anteriormente, uno o más plastificantes seleccionados entre el grupo que consiste en ftalatos, tales como, por ejemplo, ftalato de diisononilo, trimelitados, tales como, por ejemplo, ésteres del ácido trimelítico con monoalcoholes C₄-C₂₀ preferentemente seleccionados entre el grupo que consiste en n-octanol y n-

decanol, y ésteres alifáticos que tienen la siguiente estructura:



5 en donde:

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

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

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

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

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

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

30 Los lubricantes se seleccionan preferentemente entre ésteres y sales metálicas de ácidos grasos tales como, por ejemplo, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de aluminio y estearato de acetilo. Preferentemente, la composición de acuerdo con la presente invención comprende hasta el 1 % en peso de lubricantes, más preferentemente hasta el 0,5 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

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

También pueden añadirse pigmentos si fuera necesario, por ejemplo, dióxido de titanio, arcillas, ftalocianina de cobre, silicatos de hierro, óxidos e hidróxidos, negro de carbono y óxido de magnesio. Estos aditivos se añaden preferentemente hasta el 10 % en peso.

40 El proceso de producción de los compuestos que comprenden el poliéster de acuerdo con la presente invención puede realizarse de acuerdo con cualquiera de los procesos conocidos en la situación actual de la técnica. Ventajosamente, dichas composiciones se obtienen mediante procesos de extrusión en los que los componentes poliméricos se mezclan en estado fundido. Al extruir la composición, los componentes pueden introducirse todos juntos o uno o más de ellos pueden introducirse por separado a lo largo del extrusor.

45 El poliéster de acuerdo con la presente invención es extremadamente adecuado para su uso, solos o en forma de composiciones del tipo descrito anteriormente, por ejemplo, en numerosas aplicaciones prácticas para la fabricación de productos tales como, por ejemplo, películas, fibras, tejidos no tejidos, láminas, artículos moldeados, termoconformados, soplados o expandidos y artículos laminados, incluido el uso de la técnica de recubrimiento por extrusión.

Esta invención también se refiere a artículos que comprenden el poliéster de acuerdo con la presente invención.

55 Algunos ejemplos de productos que comprenden el poliéster de acuerdo con la presente invención son:

- películas, monoorientadas y biorientadas y multicapa con otros materiales poliméricos;
- películas para su uso en el sector agrícola, tales como películas para acolchado;
- películas estirables, incluidas las películas transparentes para alimentos, para balas en agricultura y para envolver basura;
- 60 - bolsas y cubas para la recogida de productos orgánicos, tal como la recogida de restos de comida y hierba cortada;
- envases termoconformados de alimentos, tanto monocapa como multicapa, tales como, por ejemplo, recipientes para leche, yogur, carne, bebidas, etc.;
- recubrimientos obtenidos mediante la técnica de recubrimiento por extrusión;
- laminados multicapa con capas de papel, plásticos, aluminio, películas metalizadas;
- 65 - esferas expandidas o expandibles para la producción de piezas formadas por sinterización;
- productos expandidos y semiexpandidos, incluidos bloques expandidos formados por partículas preexpandidas;

- láminas expandidas, láminas expandidas termoconformadas, recipientes obtenidos a partir de éstas para envasar alimentos;
- recipientes en general para frutas y hortalizas;
- materiales compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejado, almidón natural, harinas, otras cargas de origen vegetal o inorgánico naturales, como cargas;
- fibras, microfibras, fibras compuestas con un núcleo que comprende polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, etc., y una cubierta exterior del material de la invención, fibras compuestas deblens, fibras que tienen diversas secciones transversales desde redondas hasta multilobadas, fibras floculadas, tejidos y telas no tejidas hiladas o termoadheridas para los sectores sanitario, de la salud, agrícola y de la moda.

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

El poliéster de acuerdo con la presente invención y las composiciones que lo comprenden también son especialmente adecuados para su uso en moldeo por inyección y termoconformado e hilado.

De hecho, las características del poliéster de acuerdo con la presente invención permiten fabricar artículos moldeados por inyección o termoconformados que tienen una temperatura de distorsión por calor ("heat deflection temperature", HDT) elevada y una estabilidad dimensional elevada. Por ejemplo, el poliéster de acuerdo con la presente invención y las composiciones que lo contienen son especialmente adecuados para la producción de cubiertos desechables, platos y vasos, recipientes rígidos, cápsulas para la dispensación de bebidas, preferentemente bebidas calientes, tapas y cubiertas, y envases para alimentos que pueden calentarse en hornos convencionales y microondas.

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

En lo que al proceso de moldeo por termoconformado se refiere, el poliéster de acuerdo con la presente invención y las composiciones que lo contienen pueden moldearse de acuerdo con métodos conocidos por los expertos en la técnica, partiendo, por ejemplo, de láminas, placas o películas, a presión o al vacío. Esta invención también se refiere a dichas láminas, placas o películas que comprenden el poliéster de acuerdo con la presente invención y composiciones que lo incluyen utilizadas para la producción de artículos moldeados mediante termoconformado.

Las condiciones operativas habituales de termoconformado prevén, por ejemplo, un tiempo de calentamiento de la lámina, placa o película de 5 a 8 segundos hasta el ablandamiento, y unos tiempos de moldeo de entre 15 y 20 segundos.

En lo que respecta al moldeo por inyección, el poliéster de acuerdo con la presente invención y las composiciones que lo contienen tienen la ventaja adicional de que se pueden introducir en la maquinaria convencional sin requerir cambios sustanciales en las condiciones normales de trabajo, en comparación con otros polímeros convencionales como, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno y ABS. Preferentemente, en el caso de objetos con un espesor máximo del orden de 1 milímetro, estos pueden moldearse usando una temperatura de fusión de 200-240 °C, una presión oleodinámica de 7 a 110 bares, un tiempo de enfriamiento de 3 a 15 segundos y un tiempo de ciclo de 10 a 30 segundos.

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

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

Dichos tratamientos de recocido también pueden llevarse a cabo en entornos confinados, por ejemplo, dentro de moldes precalentados a temperatura constante, preferentemente de 80 a 100 °C durante 1 a 5 minutos. Las condiciones específicas que deben utilizarse variarán en función de las dimensiones del objeto sometido a tratamiento de recocido. En general, en el caso de un gran espesor, es preferible utilizar tiempos de residencia más largos.

ES 2 959 316 T3

La invención se ilustrará a continuación a través de una serie de realizaciones que sólo pretenden ser ejemplos y no limitan el alcance de protección de esta solicitud de patente.

Ejemplos

5

Síntesis de poliésteres

Se cargaron los reactivos ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido azelaico o ácido sebácico y 1,2-etanodiol y el catalizador de esterificación (Tyzor TE®) en un reactor de acero geométrico de 25 litros provisto de calentamiento por aceite, una columna de destilación, una línea de vacío con sistema de destilado y agitación mecánica, en las proporciones que se muestran en la tabla 1.

10

El reactor se selló y se llevaron a cabo 3 ciclos de vacío/nitrógeno para eliminar el oxígeno presente. Posteriormente se encendió el agitador y se elevó gradualmente la temperatura hasta 220 °C durante un tiempo de 1 hora durante el cual comenzó a destilarse el agua procedente del proceso de esterificación. Luego se elevó la temperatura a 238 °C durante aproximadamente una hora más.

15

Se dejó que la destilación se desarrollase durante 1 hora a 238 °C, al final de la cual la conversión aparente fue del 100 % o más.

20

Se aplicó el vacío gradualmente desde presión atmosférica hasta 100 mbares durante aproximadamente 30 minutos para completar la esterificación.

Al final de la etapa de esterificación, el reactor se volvió a poner a presión atmosférica con nitrógeno y luego se añadió el catalizador de polimerización (1000 ppm de circonato de tetraortobutilo, ToBZ), la temperatura de la masa fundida se mantuvo a 238 °C y la presión se redujo gradualmente hasta menos de 2 mbares durante un tiempo de aproximadamente 30 minutos.

25

La reacción continuó durante 4 horas manteniendo la temperatura de la masa fundida a 238 °C hasta que se logró la viscosidad inherente deseada.

30

Luego, el material se descargó en forma de filamentos a través de un hilandero, se enfrió al baño maría y se granuló.

Tabla 1: Síntesis de poliésteres

Ejemplo	2,5-Furandicarboxilato	Ácido azelaico	Ácido sebácico	1,2-Etanodiol	Tyzor TE	ToBZ	Viscosidad inherente***	Tg
	g (% en moles*)	g (% en moles*)	g (% en moles*)	g (% en moles**)	ppm****	ppm****	dl/g	°C
1	3306 (70 %)	1707 (30 %)	-	3753 (100 %)	400	1000	1,01	20
2	3234 (70 %)	-	1796 (30 %)	3673 (100 %)	400	1000	0,97	22
3	3572 (75 %)	1434 (25 %)	-	3786 (100 %)	400	1000	0,95	36
4	3842 (80 %)	1158 (20 %)	-	3818 (100 %)	400	1000	0,97	47

* % en moles respecto a la suma de componentes dicarboxílicos

** % en moles con respecto a la suma de componentes de diol

*** medido con un viscosímetro Ubbelohde en una solución de diclorometano-ácido trifluoroacético 1:1 v/v a una concentración de 0,5 g/dl a 25 °C.

**** cantidad calculada con respecto a la cantidad de poliéster que teóricamente se puede obtener convirtiendo todo el ácido dicarboxílico introducido al proceso de síntesis.

35

Determinación de las propiedades de barrera frente al oxígeno y al dióxido de carbono y ensayos de biodegradación

Las propiedades de barrera se han determinado en películas producidas por fundición de 60-90 µm fabricadas con los poliésteres preparados de acuerdo con los ejemplos 1-4.

40

Las películas se prepararon utilizando técnicas de fundición de la solución polimérica. Se disolvieron poliésteres preparados de acuerdo con los ejemplos 1-4 en una mezcla de hexafluoroisopropanol/diclorometano, se recubrieron sobre un sustrato, luego se sometieron a recocido a temperaturas entre 60 y 120 °C y con unos tiempos de residencia de entre 1 y 30 horas, para eliminar cualquier rastro residual de disolvente.

45

Las propiedades de barrera se han determinado mediante mediciones de permeabilidad realizadas en un medidor de la permeabilidad Extrasolution Multiperm a 23 °C y al 50 % de humedad relativa, de acuerdo con la norma ASTM

ES 2 959 316 T3

F2622-08 para el oxígeno y la norma ASTM F2476-05 para el dióxido de carbono.

- 5 Las pruebas de biodegradación se realizaron de acuerdo con la norma ISO14855-1 "Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de materiales plásticos en condiciones de compostaje controladas. Método según el análisis de dióxido de carbono generado. Parte 1: Método general", con los poliésteres preparados de acuerdo con los ejemplos 1-4.

Tabla 2: Determinación de las propiedades de barrera y ensayos de biodegradación

Ejemplo	$P(O_2)$ $\left[\frac{cm^3 \times mm}{m^2 \times 24h \times bar} \right]$	$P(CO_2)$ $\left[\frac{cm^3 \times mm}{m^2 \times 24h \times bar} \right]$	Biodegradabilidad relativa* después de 180 días
1	5,4	31,7	>90 %
2	5,1	24,5	>90 %
3	3,2	8,5	>90 %
4	1,3	5,1	>90 %
*Biodegradación relativa al control positivo (celulosa microcristalina)			

REIVINDICACIONES

1. Un poliéster que comprende:

- 5 a) un componente dicarboxílico que comprende, con respecto al componente dicarboxílico total:
- a1) del 85-65 % en moles de unidades derivadas del ácido 2,5-furandicarboxílico o uno de sus ésteres;
- 10 a2) del 15-35 % en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico saturado seleccionado del grupo que comprende ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o un éster o derivado de los mismos;
- a3) del 0-15 % en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico saturado alifático que no es el ácido dicarboxílico saturado en el componente a2;
- a4) del 0-5 % en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado o un éster del mismo;
- 15 b) un componente de diol que comprende, con respecto al componente de diol total:
- b1) del 95-100 % en moles de unidades derivadas de 1,2-etanodiol;
- 20 b2) del 0-5 % en moles de unidades derivadas de al menos un diol alifático saturado que no es 1,2-etanodiol;
- b3) del 0-5 % en moles de unidades derivadas de al menos un diol alifático insaturado.

2. Un poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho ácido dicarboxílico alifático saturado (componente a3) se selecciona de ácidos dicarboxílicos saturados C₂-C₂₄, sus ésteres de alquilo C₁-C₂₄, sus sales y sus mezclas.

25 3. Un poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde dicho ácido dicarboxílico saturado en el componente a2 es ácido azelaico.

4. Un poliéster de acuerdo con la reivindicación 3, en donde dicho ácido dicarboxílico en el componente a3 se selecciona del grupo que consiste en ácido succínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico y sus ésteres de alquilo C₁-C₂₄.

30

5. Un poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho diol alifático saturado que no es 1,2-etanodiol (componente b2) se selecciona del grupo que consiste en 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol, dialquilenglicoles y polialquilenglicoles que tienen un peso molecular de 100 a 4000 medido mediante cromatografía de permeación en gel, polipropilenglicol y mezclas de los mismos.

35

40

6. Un poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza por una viscosidad inherente de más de 0,3 dl/g (medida con un viscosímetro Ubbelohde en una solución de diclorometano-ácido trifluoroacético 1:1 v/v a una concentración de 0,5 g/dl a 25 °C).

45 7. Películas, fibras, tejidos no tejidos, láminas, artículos moldeados, termoconformados, moldeados por soplado y laminados moldeados por soplado que comprenden el poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

50 8. Una composición que comprende el poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende, con respecto a la suma de los componentes i.-v.:

- 55 i) del 1-99 % en peso de al menos un poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
- ii) del 99-1 % en peso de al menos un polímero que no es el poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, de origen sintético o natural, que puede o no ser biodegradable;
- iii) del 0-5 % en peso de al menos un agente de reticulación y/o un extensor de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene dos y/o múltiples grupos funcionales que incluyen grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epóxido, anhídrido o divinil éter y mezclas de los mismos;
- 60 iv) del 0-50 % en peso de al menos una carga;
- v) del 0-30 % en peso de fibras vegetales.

10. Películas, fibras, tejidos no tejidos, láminas, artículos moldeados, moldeados por inyección, termoconformados, moldeados por soplado, expandidos y laminados que comprenden la composición de acuerdo con la reivindicación 9.

65

11. Artículos moldeados por inyección que comprenden la composición de la reivindicación 9.

12. Artículos moldeados por inyección de acuerdo con la reivindicación 11, adecuados para la producción de cubiertos desechables, platos y vasos, recipientes rígidos, cápsulas para la dispensación de bebidas, preferentemente bebidas calientes, tapas y cubiertas, y envases para alimentos que pueden calentarse en hornos convencionales y microondas.