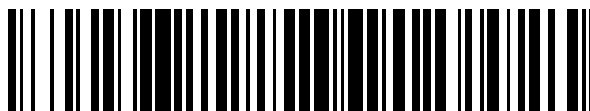


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 601**

51 Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2004 PCT/US2004/042433**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2005 WO05063881**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2004 E 04814592 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 1697461**

54 Título: **Combinaciones de polímeros con resistencia al impacto con muesca mejorada**

30 Prioridad:

22.12.2003 US 531723 P

22.12.2003 US 531599 P

06.12.2004 US 5587

06.12.2004 US 5266

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.07.2019

73 Titular/es:

NOVAMONT SPA (100.0%)

Via Giacomo Fauser 8

28100 Novara, IT

72 Inventor/es:

**HALE, WESLEY, RAYMOND y
TANNER, CANDACE, MICHELE**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 720 601 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

Combinaciones de polímeros con resistencia al impacto con muesca mejorada

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección que comprende una combinación de polímeros biodegradable.

10 **Antecedentes de la invención**

Los materiales biodegradables se componen de componentes que, mediante degradación catalizada por microbios, se reducen en resistencia mediante la reducción del tamaño del polímero a monómeros o cadenas cortas que luego los microbios asimilan. En un ambiente aeróbico, estos monómeros o cadenas cortas se oxidan finalmente a CO₂, H₂O y nueva biomasa celular. En un ambiente anaeróbico los monómeros o cadenas cortas se oxidan finalmente a CO₂, H₂O, acetato, metano y biomasa celular. La biodegradación exitosa requiere que se establezca contacto físico directo entre el material biodegradable y la población microbiana activa o las enzimas producidas por la población microbiana activa. Puede obtenerse generalmente una población microbiana activa útil para la degradación de películas y combinaciones de la invención de cualquier instalación de tratamiento de aguas residuales municipales o industriales en la que los afluentes (corriente de desechos) presentan un alto contenido en materiales de celulosa. Además, la biodegradación exitosa requiere que determinados requisitos físicos y químicos mínimos se cumplan tal como pH, temperatura, concentración de oxígeno, nutrientes apropiados y nivel de humedad adecuados.

En respuesta a la demanda de biopolímeros, se han desarrollado varios biopolímeros nuevos que se ha demostrado que se biodegradan cuando se desechan en el medio ambiente.

Actualmente se conocen biopolímeros que tienen propiedades, beneficios y debilidades únicas. Por ejemplo, algunos de los biopolímeros tienden a ser robustos pero también bastante rígidos y frágiles. Esto los hace malos candidatos cuando se desean láminas o películas flexibles, tal como para su uso en la fabricación de envolturas, bolsas y otros materiales de embalaje que requieren una buena capacidad de doblado y plegado. Para otros biopolímeros, no se cree que puedan formarse por soplado películas a partir de ellos.

Por otro lado, biopolímeros tales como PCL, y determinados poliésteres aromáticos alifáticos disponibles actualmente en el mercado son muchas veces más flexibles en comparación con los biopolímeros más rígidos comentados anteriormente. Sin embargo, tienen puntos de fusión relativamente bajos de modo que tienden a adherirse a sí mismos cuando están recién procesados y/o se exponen al calor. A pesar de sea fácil formar películas por soplado con ellos, tales películas son difíciles de procesar a una escala masiva ya que tenderán a adherirse a sí mismos cuando se enrollan en bobinas, lo que se requiere normalmente para la venta y el transporte a otras localizaciones y compañías. Para prevenir la autoadhesión (o "bloqueo") de tales películas, es normalmente necesario incorporar sílice u otras cargas. Tal como lo sugiere el ejemplo mencionado anteriormente para películas formadas por soplado, el moldeo, la extrusión y el conformado de partes más gruesas son también extremadamente difíciles.

Otro criterio importante para las piezas conformadas, extruidas o moldeadas por inyección es la estabilidad frente a la temperatura. La "estabilidad frente a la temperatura" es la capacidad para mantener las propiedades deseadas incluso cuando se exponen a temperaturas elevadas o reducidas, o a un intervalo grande de temperaturas, que pueden encontrarse durante el envío o el almacenamiento. Por ejemplo, muchos de los biopolímeros más flexibles tienden a ablandarse y volverse pegajosos si se calientan significativamente por encima de la temperatura ambiente, comprometiendo por tanto su capacidad para mantener sus propiedades de embalaje deseadas. Otros polímeros pueden volverse rígidos y frágiles tras enfriarse significativamente por debajo del punto de congelación (es decir, 0 °C). Por tanto, un solo homopolímero o copolímero puede no tener por sí mismo suficiente estabilidad dentro de intervalos de temperatura grandes.

En vista de lo anterior, sería un avance en la técnica proporcionar combinaciones de polímeros biodegradables con resistencia al impacto Izod con muesca mejorada que puedan conformarse o moldearse por inyección fácilmente en películas y láminas que tengan una estabilidad frente a la temperatura aumentada a lo largo de un intervalo amplio de temperaturas en comparación con los biopolímeros existentes.

El documento JP 2003-064245 se refiere a una composición de resina que no produce el problema de migración de plastificantes, es biodegradable y excelente en suavidad, propiedades de amortiguación y resistencia al impacto, y tiene la resistencia necesaria especialmente como material de tapa. La composición de resina biodegradable se caracteriza porque contiene (A) una resina de poliéster biodegradable blanda y (B) una resina de poliéster alifático biodegradable rígida.

El documento JP 2002-301096 se refiere a una película o lámina biodegradable que tiene propiedades mecánicas superiores tales como resistencia al impacto y capacidad de moldeo apropiada, y a un producto de moldeo que usa

la misma. La película o lámina biodegradable se forma usando una composición de resina que comprende un poliéster copolimerizado alifático-aromático biodegradable que tiene una temperatura de transición vítrea de 0 °C o menos y poli(ácido láctico) como componentes principales.

El documento US 2003/187149 se refiere a una combinación polimérica biodegradable, que puede producirse mediante extrusión y contiene al menos un poliéster parcialmente aromático, así como bloques aromáticos y alifáticos. Al menos el 10 % en peso de esta combinación polimérica con el poliéster parcialmente aromático contiene un poliéster alifático basado en al menos un ácido hidroxicarboxílico y/o al menos una lactona, siendo la temperatura de transición vítrea (TG) del poliéster alifático al menos 50 °C.

El documento WO 02/078944 describe combinaciones de polímeros biodegradables adecuados para recubrimientos laminados, envolturas y otros materiales de embalaje, que se fabrican a partir de al menos un polímero termoplástico biodegradable "duro" y al menos un polímero termoplástico biodegradable "blando". Los biopolímeros "duros" tienden a ser más frágiles y rígidos y normalmente tienen una temperatura de transición vítrea mayor de aproximadamente 10 °C. Los biopolímeros "blandos" tienden a ser más flexibles y maleables y normalmente tienen una temperatura de transición menor de aproximadamente 0 °C. Las combinaciones de polímeros pueden incluir opcionalmente una carga inorgánica.

Breve resumen de la invención

La presente invención se refiere al siguiente objeto:

Punto 1. Un artículo moldeado por inyección que comprende una combinación de polímeros que comprende:

(A) el 70-80 % en peso, basándose en el peso total de polímero (A) y polímero (B), de al menos un polímero biodegradable flexible (A) que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C,

(B) el 20-30 % en peso, basándose en el peso total de polímero (A) y polímero (B), de al menos un polímero biodegradable rígido (B) que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 10 °C, que es un biopolímero basado en poli(ácido láctico), y

(C) el 5-30 % en peso, basándose en el peso total de la combinación de polímeros, de carbonato de calcio, en el que dicha combinación de polímeros tiene una resistencia al impacto Izod con muesca según la norma ASTM D256 de al menos 397,5 J/m (7,5 pie libra fuerza/pulgada) a 0 °C.

Punto 2. El artículo según el punto 1, en el que dicho polímero (A) se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos-aromáticos, poliésteres alifáticos que comprenden unidades repetidas que tienen al menos 5 átomos de carbono, policaprolactona y polímeros alifáticos a base de succinato.

Punto 3. El artículo según el punto 1, en el que dicho polímero (A) se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos-aromáticos, polihidroxivaleratos, polihidroxibutirato-hidroxivaleratos, policaprolactona, poli(succinato de butileno), poli(adipato-succinato de butileno) y poli(succinato de etileno).

Punto 4. El artículo según el punto 1, en el que dicho al menos un polímero (A) es un poliéster alifático-aromático.

Punto 5. El artículo según el punto 4, en el que dicho al menos un polímero (A) es un poliéster alifático-aromático que comprende:

(1) residuos de diácido que comprenden del 1 al 65 por ciento en moles de uno o más residuos de ácido dicarboxílico aromático; y del 99 al 35 por ciento en moles de uno o más residuos de ácido dicarboxílico no aromático seleccionados del grupo que consiste en residuos de ácidos dicarboxílicos alifáticos que contienen desde 4 hasta 14 átomos de carbono y residuos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que contienen desde 5 hasta 15 átomos de carbono; en el que el porcentaje en moles total de residuos de diácido es igual al 100 por ciento en moles; y

(2) residuos de diol seleccionados del grupo que consiste en uno o más dioles alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, éteres de polialquilenos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y dioles cicloalifáticos que contienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono; en el que el porcentaje en moles total de residuos de diol es igual al 100 por ciento en moles.

Punto 6. El artículo según el punto 5, en el que los residuos de ácido dicarboxílico aromático se seleccionan del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico o mezclas de los mismos.

Punto 7. El artículo según el punto 6, en el que dicho copoliéster alifático-aromático comprende del 25 al 65 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico.

Punto 8. El artículo según el punto 5, en el que dichos uno o más residuos de ácido dicarboxílico no aromático se seleccionan del grupo que consiste en ácido adípico, ácido glutárico o mezclas de los mismos.

5 Punto 9. El artículo según el punto 8, en el que dicho uno o más copoliéster alifático-aromático comprende del 75 al 35 por ciento en moles de ácido(s) dicarboxílico(s) no aromático(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en ácido adípico, o ácido glutárico.

10 Punto 10. El artículo según la reivindicación 2, en el que uno o más residuo(s) de diol de poliéster (A) se seleccionan del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, polietilenglicol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, tiodietanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, trietilenglicol o tetraetilenglicol.

15 Punto 11. El artículo según el punto 5, en el que los residuos de diácido y diol de dicho copoliéster alifático-aromático consisten esencialmente en:

(1) residuos de ácido dicarboxílico aromático que comprenden del 25 al 65 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y del 75 al 35 por ciento en moles residuos de ácido dicarboxílico no aromático; y

20 (2) residuos de diol que consisten en dioles alifáticos.

25 Estas combinaciones de polímeros biodegradables proporcionan resistencia al impacto Izod con muesca mejorada que pueden formarse fácilmente en piezas moldeadas, extruidas o conformadas que tienen estabilidad frente a la temperatura aumentada a lo largo de un intervalo amplio de temperaturas en comparación con las combinaciones de biopolímeros existentes.

Descripción detallada

30 El artículo de la invención alcanza las mejoras anteriores combinando al menos un biopolímero que tiene rigidez relativamente alta (rígido), a continuación en el presente documento también denominado "biopolímero(s) (B)", con al menos un biopolímero (A) que tiene una flexibilidad relativamente alta, a continuación en el presente documento también denominado "biopolímero(s) (A)". Las nuevas combinaciones tienen resistencia al impacto Izod con muesca mejorada cuando se comparan con los componentes del polímero individuales. Además, tales combinaciones son superiores a los plásticos convencionales, que se ven afectados por su incapacidad para degradarse cuando se desechan en el medio ambiente.

40 A menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, propiedades como el peso molecular, las condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones se entenderán como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que la presente invención pretende obtener. Como mínimo, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos presentados y aplicando técnicas de redondeo ordinarias. Además, se pretende que los intervalos establecidos en esta divulgación y las reivindicaciones incluyan el intervalo completo específicamente y no solo el/los punto(s) final(es). Por ejemplo, un intervalo declarado de 0 a 10 se pretende que divulgue todos los números enteros entre 0 y 10, como por ejemplo 1, 2, 3, 4, etc., todos los números fraccionarios entre 0 y 10, por ejemplo 1,5, 2,3, 4,57, 6,1113, etc. y los puntos finales 0 y 10. Además, se pretende que un intervalo asociado con grupos sustituyentes químicos tales como, por ejemplo, "hidrocarburos C1 a C5", incluya y divulgue específicamente los hidrocarburos C1 y C5 como así como los hidrocarburos C2, C3 y C4.

50 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se notifican con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene de manera inherente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

55 Cualquiera de los porcentajes en peso descritos en el presente documento para una realización puede usarse en combinación con otras realizaciones.

60 El artículo moldeado por inyección de la invención comprende una combinación de polímeros que comprende:

(A) el 70-80 % en peso, basándose en el peso total de polímero (A) y polímero (B), de al menos un polímero biodegradable flexible (A) que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C,

65 (B) el 20-30 % en peso, basándose en el peso total de polímero (A) y polímero (B), de al menos un polímero biodegradable rígido (B) que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 10 °C, que es un biopolímero basado en poli(ácido láctico), y

(C) el 5-30 % en peso, basándose en el peso total de la combinación de polímeros, de carbonato de calcio,

en el que dicha combinación de polímeros tiene una resistencia al impacto Izod con muesca según la norma ASTM D256 de al menos 397,5 J/m (7,5 pie libra fuerza/pulgada) a 0 °C.

En respuesta a la demanda de biopolímeros, se han desarrollado varios biopolímeros nuevos que se ha mostrado que se biodegradan cuando se desechan en el medio ambiente. Algunos de estos son copoliésteres alifáticos-aromáticos, poliésteramidas, un tereftalato de polietileno modificado, polímeros basados en poli(ácido láctico), polímeros conocidos como polihidroxialcanoatos (PHA), que incluyen polihidroxibutiratos (PHB), polihidroxivaleratos (PHV) y copolímeros de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHBV) y policaprolactona (PCL).

Las combinaciones de polímeros comprendidas en el artículo de la invención incluyen al menos un biopolímero que tiene una rigidez relativamente alta y al menos un biopolímero que tiene flexibilidad relativamente alta. Cuando se combinan entre sí en las proporciones correctas, es posible obtener las propiedades beneficiosas de cada polímero mientras se compensan o eliminan las propiedades negativas de cada polímero si se usan por separado para moldear, extruir o conformar piezas para una amplia variedad de aplicaciones. Combinando un polímero relativamente rígido con un polímero relativamente flexible en determinadas proporciones, los inventores han descubierto que la resistencia al impacto Izod con muesca de la combinación supera las propiedades deseables de cada polímero cuando se usa individualmente. Así, se ha demostrado el sorprendente resultado de un inesperado efecto sinérgico.

Los biopolímeros (A) que pueden caracterizarse por ser generalmente "flexibles" incluyen aquellos polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C. En una realización, los biopolímeros flexibles (A) tendrán una temperatura de transición vítrea de menos de -10 °C. En otras realizaciones de la invención, los biopolímeros flexibles tendrán una temperatura de transición vítrea de menos de -20 °C, e incluso más preferiblemente, de menos de -30 °C.

Los ejemplos de biopolímeros blandos o flexibles (A) incluyen pero no se limitan a los siguientes: copoliésteres alifáticos-aromáticos (tal como los fabricados por BASF y anteriormente fabricados por Eastman Chemical Company), poliésteres alifáticos que comprenden unidades de repetición que tienen al menos 5 átomos de carbono, por ejemplo, polihidroxivalerato, copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato y policaprolactona (tal como los fabricados por Daicel Chemical, Monsanto, Solvay y Union Carbide), y polímeros alifáticos a base de succinato, por ejemplo, poli(succinato de butileno) (PBS), poli(adipato-succinato de butileno) (PBSA) y poli(succinato de etileno) (PES) (tal como los fabricados por Showa High Polymer).

El término "poliéster", tal como se usa en el presente documento, se pretende que incluya "copoliésteres" y se entiende que significa un polímero sintético preparado por la policondensación de uno o más ácidos carboxílicos difuncionales con uno o más compuestos hidroxilo difuncionales. Normalmente, el ácido carboxílico difuncional es un ácido dicarboxílico y el compuesto hidroxilo difuncional es un alcohol dihidrico tal como, por ejemplo, glicoles y dioles. El término "residuo", tal como se usa en este documento, significa cualquier estructura orgánica incorporada en un polímero o plastificante a través de una reacción de policondensación que involucra el correspondiente monómero. El término "unidad de repetición", tal como se usa en este documento, significa una estructura orgánica que tiene un residuo de ácido dicarboxílico y un residuo de diol unido a través de un grupo carboniloxilo. Por tanto, los residuos de ácido dicarboxílico pueden derivarse de un monómero de ácido dicarboxílico o sus haluros de ácido, ésteres, sales, anhídridos asociados o mezclas de los mismos. Por tanto, tal como se usa en el presente documento, el término ácido dicarboxílico se pretende que incluya ácidos dicarboxílicos y cualquier derivado de un ácido dicarboxílico, incluidos sus haluros de ácido, ésteres, semiésteres, sales, semisales, anhídridos, anhídridos mixtos asociados o mezclas de los mismos, útiles en un procedimiento de policondensación con un diol para preparar un poliéster de alto peso molecular.

El/los poliéster(es) incluido(s) en la presente invención contiene(n) proporciones molares sustancialmente iguales de residuos de ácido (el 100 % en moles) y residuos de diol (el 100 % en moles) que reaccionan en proporciones sustancialmente iguales, de modo que el total de moles de unidades de repetición es igual al 100 % en moles. Los porcentajes en moles proporcionados en la presente divulgación, por tanto, pueden basarse en los moles totales de residuos de ácido, los moles totales de residuos de diol, o los moles totales de unidades de repetición. Por ejemplo, un copoliéster que contiene el 30 % en moles de ácido adípico, basado en el total de residuos de ácido, significa que el copoliéster contiene el 30 % en moles de residuos adípicos de un total del 100 % en moles de residuos de ácido. Por lo tanto, hay 30 moles de residuos adípicos entre cada 100 moles de residuos de ácido. En otro ejemplo, un copoliéster que contiene el 30 % en moles de 1,6-hexanodiol, basado en el total de residuos de diol, significa que el copoliéster contiene el 30 % en moles de residuos de 1,6-hexanodiol de un total del 100 % en moles de residuos de diol. Por lo tanto, hay 30 moles de residuos de 1,6-hexanodiol entre cada 100 moles de residuos de diol.

En una realización de esta invención, las combinaciones de polímeros de la invención comprenden copoliésteres alifáticos-aromáticos denominados AAPE en el presente documento) que constituyen el componente (A) de la presente invención incluyen los descritos en las patentes estadounidenses 5.661.193, 5.599.858, 5.580.911 y

5.446.079, las divulgaciones de las cuales se incorporan en el presente documento como referencia.

En una realización, un polímero "flexible" que puede usarse en la fabricación de las combinaciones de polímeros de la invención incluye copoliésteres alifáticos-aromáticos fabricados por BASF y comercializados bajo el nombre comercial ECOFLEX. Los copoliésteres alifáticos-aromáticos fabricados por BASF comprenden un copoliéster estadístico derivado de 1,4-butanodiol, ácido adípico y dimetiltereftalato (DMT). En algunos casos, se usa un diisocianato como alargador de cadena.

La composición de copoliéster de esta invención puede comprender uno o más AAPE que pueden ser un copoliéster lineal, al azar o copoliéster ramificado y/o de cadena extendida que comprende residuos de diol que contienen los residuos de uno o más dioles sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, seleccionados de dioles alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, polialquilen éter glicoles que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y dioles cicloalifáticos que contienen aproximadamente de 4 a 12 átomos de carbono. Los dioles sustituidos, normalmente, contendrán de 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente de halo, arilo C6-C10 y alcoxilo C1-C4. Los ejemplos de dioles que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, polietilenglicol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, tiodietanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, trietilenglicol y tetraetilenglicol. Los dioles alifáticos se prefieren en una realización. En otra realización, los dioles más preferidos que comprenden uno o más dioles seleccionados de 1,4-butanodiol; 1,3-propanodiol; etilenglicol; 1,6-hexanodiol; dietilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol. En aún otra realización, se prefieren, pero no se requieren 1,4-butanodiol, etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol, solos o en combinación.

El AAPE también comprende residuos de diácido que contienen del 35 al 99 % en moles, preferiblemente del 35 al 75 % en moles, más preferiblemente, del 35 al 65 % en moles, y aún más preferiblemente, del 40 al 60 % en moles, basado en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos no aromáticos, sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, seleccionados de ácidos dicarboxílicos alifáticos que contienen de 2 a 12 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que contienen de 5 a 10 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos no aromáticos sustituidos normalmente contendrán de 1 a aproximadamente 4 sustituyentes seleccionados de halo, arilo C6-C10 y alcoxilo C1-C4. Los ejemplos no limitativos de ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos incluyen malónico, succínico, glutárico, adípico, pimérico, azelaico, sebácico, fumárico, 2,2-dimetilglutárico, subérico, 1,3-ciclopentanodicarboxílico, 1,4-ciclohexanodicarboxílico, 1,3-ciclohexanodicarboxílico, diglicólico, itacónico, maleico y 2,5-norbornanodicarboxílico. Además de los ácidos dicarboxílicos no aromáticos, el AAPE comprende aproximadamente del 1 al 65 % en moles, preferiblemente del 25 al 65 % en moles, más preferiblemente, del 35 al 65 % en moles, e incluso más preferiblemente, del 60 al 40 % en moles, basado en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos que contienen de 6 a 10 átomos de carbono. En el caso en el que se usen ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos, contendrán normalmente de 1 a 4 sustituyentes seleccionados de halo, arilo C6-C10 y alcoxilo C1-C4. Los ejemplos no limitativos de ácidos dicarboxílicos aromáticos que pueden usarse en el AAPE de la invención son ácido tereftálico, ácido isoftálico, sales de ácido 5-sulfoisoftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico. En otra realización, el AAPE comprende residuos de diol que comprenden los residuos de uno o más de: 1,4-butanodiol; 1,3-propanodiol; etilenglicol; 1,6-hexanodiol; dietilenglicol o 1,4-ciclohexanodimetanol; y residuos de diácido que comprenden (i) del 35 al 99 % en moles, preferiblemente del 35 al 75 % en moles, más preferiblemente, del 35 al 65 % en moles, e incluso más preferiblemente, del 40 al 60 % en moles, basado en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos no aromáticos seleccionados de ácido glutárico, ácido diglicólico, ácido succínico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido adípico (preferiblemente, ácido glutárico y ácido adípico, solos o en combinación); (ii) del 5 al 65 % en moles, preferiblemente del 25 al 65 % en moles, más preferiblemente, del 35 al 65 % en moles, e incluso más preferiblemente, del 60 al 40 % en moles, basado en los moles totales de residuos de ácido, de los residuos de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos seleccionados de ácido tereftálico y ácido isoftálico. Más preferiblemente, el ácido dicarboxílico no aromático puede comprender ácido adípico y el ácido dicarboxílico aromático puede comprender ácido tereftálico. En una realización, el diol comprenderá del 95 al 100 % en moles, preferiblemente el 100 % en moles, de 1,4-butanodiol.

En una realización, se prefiere que el AAPE comprenda ácido tereftálico en la cantidad del 25 al 65 % en moles, preferiblemente del 35 al 65 % en moles, e incluso más preferiblemente, del 40 al 60 % en moles. Además, se prefiere que el AAPE comprenda ácido adípico en la cantidad del 75 al 35 % en moles, preferiblemente del 65 al 35 % en moles, e incluso más preferiblemente, del 60 al 40 % en moles.

Otras composiciones preferidas para los AAPE de la presente invención son las preparadas a partir de los siguientes dioles y ácidos dicarboxílicos (o sus equivalentes formadores de copoliéster tal como diésteres) en el siguiente porcentaje en moles, basándose en el 100 por ciento en moles de un componente de diácido y el 100 por ciento en moles de un componente de diol:

(1) ácido glutárico (del 30 al 75 %); ácido tereftálico (del 25 al 70 %); 1,4-butanodiol (del 90 al 100 %) y diol modificador (del 0 al 10 %);

(2) ácido succínico (del 30 al 95 %); ácido tereftálico (del 5 al 70 %); 1,4-butanodiol (del 90 al 100 %) y diol modificador (del 0 al 10 %); y

(3) ácido adípico (del 30 al 75 %); ácido tereftálico (del 25 al 70 %); 1,4-butanodiol (del 90 al 100 %) y diol modificador (del 0 al 10 %).

En una realización, uno o más dioles modificadores se seleccionan de 1,4-ciclohexanodimetanol, trietilenglicol, polietilenglicol y neopentilglicol. Algunos AAPE pueden ser copoliésteres lineales, ramificados o de cadena extendida que comprenden del 50 al 60 por ciento en moles de residuos de ácido adípico, del 40 al 50 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, y al menos el 95 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol. Incluso más preferiblemente, los residuos de ácido adípico están presentes en la cantidad desde el 55 hasta el 60 por ciento en moles, los residuos de ácido tereftálico están presentes en la cantidad desde el 40 hasta el 45 por ciento en moles, y los residuos de 1,4-butanodiol están presentes en la cantidad desde el 95 hasta el 100 por ciento en moles. Tales composiciones se han lanzado al mercado recientemente bajo la marca registrada copoliéster Eastar Bio® de Eastman Chemical Company, Kingsport, TN.

De manera adicional, los ejemplos específicos de AAPE preferidos incluyen un poli(glutarato de tetrametileno-co-tereftalato) que contiene (a) el 50 por ciento en moles de residuos de ácido glutárico, el 50 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol, (b) el 60 por ciento en moles de residuos de ácido glutárico, el 40 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol o (c) el 40 por ciento en moles de residuos de ácido glutárico, el 60 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol; un poli(succinato de tetrametileno-co-tereftalato) que contiene (a) el 85 por ciento en moles de residuos de ácido succínico, el 15 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol o (b) el 70 por ciento en moles de residuos de ácido succínico, el 30 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol; un poli(succinato de etileno-co-tereftalato) que contiene el 70 por ciento en moles de residuos de ácido succínico, el 30 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de etilenglicol y un poli(adipato de tetrametileno-co-tereftalato) que contiene (a) el 85 por ciento en moles de residuos de ácido adípico, el 15 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol o (b) el 55 por ciento en moles de residuos de ácido adípico, el 45 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol.

El AAPE comprende preferiblemente desde 10 hasta 1000 unidades de repetición y preferiblemente, desde 15 hasta 600 unidades de repetición. El AAPE también tiene preferiblemente una viscosidad inherente de 0,4 a 2,0 dl/g, más preferiblemente de 0,7 a 1,4, tal como se mide a una temperatura de 25 °C usando una concentración de 0,5 gramos de copoliéster en 100 ml de una disolución 60/40 en peso de fenol/tetracloroetano.

Además, los polímeros "flexibles" (A) tienen una concentración en un intervalo desde el 70 hasta el 80 % en peso, basándose en el peso total de la combinación de polímeros.

Cualquiera de los biopolímeros, incluyendo pero sin limitarse al AAPE, opcionalmente, pueden contener los residuos de un agente de ramificación. En una realización, los intervalos de porcentaje en peso para el agente de ramificación son desde 0 hasta 2 en peso (el % en peso en esta invención se refiere al % en peso), preferiblemente del 0,1 al 1 % en peso, y lo más preferiblemente del 0,1 al 0,5 % en peso basándose en el peso total del AAPE. El agente de ramificación preferiblemente tiene un peso molecular promedio en peso de 50 a 5000, más preferiblemente de 92 a 3000, y una funcionalidad de 3 a 6. Por ejemplo, el agente de ramificación puede ser el residuo esterificado de un poliol que tiene de 3 a 6 grupos hidroxilo, un ácido policarboxílico que tiene 3 ó 4 grupos carboxilo (o grupos equivalentes de formadores de ésteres) o un hidroxiácido que tiene un total de 3 a 6 grupos hidroxilo y carboxilo.

Los polioles de bajo peso molecular representativos que pueden emplearse como agentes de ramificación incluyen glicerol, trimetilolpropano, trimetiloetano, polietertrioles, glicerol, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, 1,2,6-hexanotriol, sorbitol, 1,1,4,4,-tetrakis(hidroximetil)ciclohexano, tris(2-hidroxietil)isocianurato y dipentaeritritol. Los ejemplos de agentes de ramificación particulares de polioles de peso molecular más alto (PM 400-3000) son trioles derivados por condensación de óxidos de alqueno que tienen de 2 a 3 carbonos, tales como óxido de etileno y óxido de propileno con iniciadores de poliol. Los ácidos policarboxílicos representativos que pueden usarse como agentes de ramificación incluyen ácido hemimelítico, ácido y anhídrido trimelítico (1,2,4-benzenotricarboxílico), ácido trimésico (1,3,5-benzenotricarboxílico), ácido y anhídrido piromelítico, ácido benzenotetracarboxílico, ácido benzofenonetetracarboxílico, ácido 1,1,2,2-etano-tetracarboxílico, ácido 1,1,2-etanotricarboxílico, ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico y ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico. Aunque los ácidos pueden usarse como tales, preferiblemente se usan en forma de sus ésteres de alquilo inferior o sus anhídridos cíclicos en aquellos casos en los que pueden formarse anhídridos cíclicos. Los hidroxiácidos representativos como agentes de ramificación incluyen el ácido málico, el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido 3-hidroxiglutarico, el ácido múxico, el ácido trihidroxiglutarico, el anhídrido 4-carboxiftálico, el ácido hidroxiisofáltico y el ácido 4-(beta-hidroxietil)ftálico. Tales hidroxiácidos contienen una combinación de 3 o más grupos hidroxilo y carboxilo. Los agentes de ramificación especialmente preferidos incluyen ácido trimelítico, ácido trimésico, pentaeritritol, trimetilolpropano y 1,2,4-butanotriol.

Los poliésteres alifáticos-aromáticos de la invención también pueden comprender uno o más monómeros que contienen iones para aumentar su viscosidad del fundido. Se prefiere que el monómero que contiene iones se seleccione de sales de ácido sulfoisoftálico o un derivado del mismo. Un ejemplo típico de este tipo de monómero es el ácido sodiosulfoisoftálico o el éster dimetilico de sodiosulfoisoftálico. El intervalo de concentración preferido para monómeros que contienen iones es del 0,3 al 5,0 % en moles, y, más preferiblemente, del 0,3 al 2,0 % en moles, basado en los moles totales de residuos de ácido.

Un ejemplo de un AAPE ramificado de la presente invención es el poli-(adipato de tetrametileno-co-tereftalato) que contienen el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol, el 43 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 57 por ciento en moles de residuos de ácido adípico y se ramifica con aproximadamente el 0,5 por ciento en peso de pentaeritritol. Este AAPE puede producirse mediante la transesterificación y policondensación de adipato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, pentaeritritol y 1,4-butanodiol. El AAPE puede prepararse mediante cualquier método convencional conocido en la técnica tal como calentamiento de los monómeros a 190 °C durante 1 hora, a 200 °C durante 2 horas, a 210 °C durante 1 hora, luego a 250 °C durante 1,5 horas a vacío en presencia de 100 ppm de Ti presente inicialmente como tetraisopropóxido de titanio.

Otro ejemplo de un AAPE ramificado es el poli(adipato de tetrametileno-co-tereftalato) que contiene el 100 por ciento en moles de residuos de 1,4-butanodiol, el 43 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y el 57 por ciento en moles de residuos de ácido adípico y se ramifica con el 0,3 por ciento en peso de dianhídrido piromelítico. Este AAPE se produce a través de extrusión reactiva de poli(adipato de tetrametileno-co-tereftalato) lineal con dianhídrido piromelítico usando una extrusora.

El AAPE de la presente invención también puede comprender desde el 0 hasta el 5 % en peso, y en una realización, desde el 0,1 hasta el 5 % en peso, basándose en el peso total de la composición, de uno o más extendedores de cadena. Los extendedores de cadena a modo de ejemplo son divinil éteres tales como los divulgados en la patente estadounidense n.º 5.817.721 o diisocianatos tales como, por ejemplo, los divulgados en la patente estadounidense n.º 6.303.677. Los divinil éteres representativos son 1,4-butanodiol divinil éter, 1,5-hexanodiol divinil éter y 1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter.

Los diisocianatos representativos son 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno; diisocianato de 2,4'-difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y metilénbis(2-isocianatociclohexano). El diisocianato preferido es diisocianato de hexametileno. Los intervalos de porcentaje en peso son preferiblemente del 0,3 al 3,5 % en peso, basado en el porcentaje en peso total del AAPE, y más preferiblemente del 0,5 al 2,5 % en peso. Además es posible en principio emplear compuestos de isocianato trifuncionales que pueden contener grupos isocianurato y/o biurea con una funcionalidad de no menos de tres, o reemplazar los compuestos de diisocianato parcialmente por tri o poliisocianatos.

Los AAPE de la presente invención se preparan fácilmente a partir de los ácidos, ésteres, anhídridos o sales dicarboxílicos apropiados, las mezclas de diol o el diol apropiados, y cualquier agente de ramificación que use las condiciones de reacción de policondensación típicas. Pueden producirse mediante modos continuos, semicontinuos y discontinuos de operación y pueden utilizar una variedad de tipos de reactor. Los ejemplos de tipos de reactor adecuados incluyen, pero no se limitan a, reactores de tanque agitado, de tanque agitado continuo, de suspensión, tubulares, de película agitada, de película descendente o de extrusión. El término "continuo" tal como se usa en este documento significa un procedimiento en el que se introducen reactivos y los productos se retiran simultáneamente de manera ininterrumpida. Por "continuo" se entiende que el procedimiento es sustancial o completamente continuo en operación en contraste con un procedimiento "discontinuo". "Continuo" no pretende de ninguna manera prohibir interrupciones normales en la continuidad del procedimiento debido, por ejemplo, a la puesta en marcha, el mantenimiento del reactor o los periodos de parada programada. El término procedimiento "discontinuo", tal como se usa en este documento, significa un procedimiento en el que todos los reactivos se añaden al reactor y luego se procesan según un curso predeterminado de reacción durante el cual no se alimenta ni se retira material del reactor. El término "semicontinuo" significa un procedimiento en el que algunos de los reactivos se cargan al comienzo del procedimiento y los reactivos restantes se alimentan continuamente a medida que avanza la reacción. Alternativamente, un procedimiento semicontinuo también puede incluir un procedimiento similar a un procedimiento discontinuo en el que todos los reactivos se añaden al comienzo del procedimiento, excepto que uno o más de los productos se retiran continuamente a medida que avanza la reacción. El procedimiento se opera de manera ventajosa como un procedimiento continuo por razones económicas y para producir una coloración superior del polímero, ya que el aspecto del copoliéster puede deteriorarse si se deja que permanezca en un reactor a una temperatura elevada durante un período demasiado largo.

Los AAPE de la presente invención se preparan mediante los procedimientos conocidos por los expertos en la técnica y descritos, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 2.012.267. Tales reacciones se llevan a cabo habitualmente a temperaturas desde 150 °C hasta 300 °C en presencia de catalizadores de policondensación tales como, por ejemplo, compuestos de alcoxi titanio, alcoholatos e hidróxidos de metales alcalinos, sales de ácidos carboxílicos orgánicos, compuestos de alquil estaño, óxidos de metal, y similares. Los catalizadores se emplean normalmente en cantidades de entre 10 y 1000 ppm, basándose en el peso total de los reactivos.

La reacción del diol y el ácido dicarboxílico puede llevarse a cabo usando condiciones de polimerización del copoliéster convencionales. Por ejemplo, cuando se prepara el copoliéster por medio de una reacción de intercambio de éster, es decir, a partir de la forma de éster de los componentes del ácido dicarboxílico, el procedimiento de reacción puede comprender dos etapas. En la primera etapa, el componente de diol y el componente de ácido dicarboxílico, como por ejemplo el tereftalato de dimetilo, se hacen reaccionar a temperaturas elevadas, normalmente, de 150 °C a 250 °C durante de 0,5 a 8 horas a presiones que oscilan entre 0,0 kPa manométricos y 414 kPa manométricos (60 libras por pulgada cuadrada, "psig"). Preferiblemente, la temperatura para la reacción de intercambio de éster oscila entre 180 °C y 230 °C durante 1 a 4 horas, mientras que la presión preferida oscila entre 103 kPa manométricos (15 psig) y 276 kPa manométricos (40 psig). Posteriormente, el producto de reacción se calienta a temperaturas más altas y a presión reducida para formar el AAPE con la eliminación de diol, que se volatiliza fácilmente en estas condiciones y se elimina del sistema. Esta segunda etapa, o etapa de policondensación, se continúa a un vacío mayor y una temperatura que generalmente oscila entre 230 °C y 350 °C, preferiblemente de 250 °C a 310 °C y, más preferiblemente, de 260 °C a 290 °C durante 0,1 a 6 horas, o preferiblemente, durante 0,2 a 2 horas, hasta que se obtenga un polímero que tenga el grado de polimerización deseado, según lo determinado por la viscosidad inherente. La etapa de policondensación puede realizarse a una presión reducida que oscila entre 53 kPa (400 torr) y 0,013 kPa (0,1 torr). Se usan agitación o condiciones apropiadas en ambas etapas para asegurar la transferencia de calor adecuada y la renovación de la superficie de la mezcla de reacción. Las velocidades de reacción de ambas etapas se aumentan mediante catalizadores apropiados como, por ejemplo, tetracloruro de titanio, diacetato de manganeso, óxido de antimonio, diacetato de dibutilestano, cloruro de cinc o combinaciones de los mismos. También puede usarse un procedimiento de fabricación en tres etapas, similar al descrito en la patente estadounidense n.º 5.290.631, particularmente cuando se emplea una alimentación de monómeros mixtos de ácidos y ésteres. Por ejemplo, un copoliéster alifático-aromático típico, poli(glutarato de tetrametileno-co-tereftalato) que contiene el 30 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, puede prepararse calentando glutarato de dimetilo, tereftalato de dimetilo y 1,4-butanodiol primero a 200 °C durante 1 hora luego a 245 °C durante 0,9 horas a vacío en presencia de 100 ppm de Ti presente inicialmente como tetraisopropóxido de titanio.

Para asegurar que la reacción del componente de diol y el componente de ácido dicarboxílico mediante una reacción de intercambio de éster se complete, a veces es deseable emplear de 1,05 a 2,5 moles de componente de diol por cada mol de componente de ácido dicarboxílico. Los expertos en la técnica entenderán, sin embargo, que la razón de componente de diol con respecto a componente de ácido dicarboxílico se determina generalmente mediante el diseño del reactor en el que se produce el procedimiento de reacción.

En la preparación del copoliéster por esterificación directa, es decir, a partir de la forma ácida del componente de ácido dicarboxílico, los poliésteres se producen haciendo reaccionar el ácido dicarboxílico o una mezcla de ácidos dicarboxílicos con el componente de diol o una mezcla de componentes de diol y el componente de monómeros de ramificación. La reacción se realiza a una presión desde 7 kPa manométricos (1 psig) hasta 1379 kPa manométricos (200 psig), preferiblemente menos de 689 kPa (100 psig) para producir un producto de copoliéster de bajo peso molecular que tiene un grado promedio de polimerización desde 1,4 hasta 10. Las temperaturas empleadas durante la reacción de esterificación directa normalmente oscila entre 180 °C y 280 °C, más preferiblemente oscilando entre 220 °C y 270 °C. Este polímero de bajo peso molecular luego puede polimerizarse mediante una reacción de policondensación. El polímero actualmente vendido con el nombre ECOFLEX por BASF tiene una temperatura de transición vítrea de -33 °C y un intervalo de fusión de 105 a -115 °C.

La policaprolactona (PCL) es también un poliéster alifático blando biodegradable, polímero (A), útil en la invención que tiene un punto de fusión relativamente bajo y una temperatura de transición vítrea muy baja. Se llama así porque se forma polimerizando ϵ -caprolactona. La temperatura de transición vítrea de la PCL es de -60 °C y el punto de fusión es de solo 60 °C. Debido a esto, la PCL y otros poliésteres alifáticos similares con puntos de fusión bajos son difíciles de procesar mediante técnicas convencionales tales como formación de película por soplado y moldeado por soplado. Las películas fabricadas a partir de PCL son pegajosas cuando se extruyen y tienen una baja resistencia a la fusión por encima de 130 °C. Además, la cristalización lenta de este polímero provoca que las propiedades cambien a lo largo del tiempo. La combinación de PCL con otros polímeros mejora la procesabilidad de la PCL. Una PCL común es TONE, fabricada por Union Carbide. Otros fabricantes de PCL incluyen Daicel Chemical, Ltd. y Solvay.

La ϵ -caprolactona es un compuesto de anillo de siete miembros que se caracteriza por su reactividad. La escisión tiene lugar habitualmente en el grupo carbonilo. La ϵ -caprolactona se fabrica normalmente a partir de ciclohexanona mediante un procedimiento de peroxidación. La PCL es un poliéster fabricado polimerizando ϵ -caprolactona. La PCL de mayor peso molecular puede prepararse bajo la influencia de una amplia variedad de catalizadores, tales como alquilo de aluminio, composiciones organometálicas, tales como alquilo de metales del grupo Ia, IIa, IIb o IIIa, reactivos de Grignard, dialquilo de metales del grupo II, calcio u otras amidas de metales o amidas alquílicas, productos de reacción de hexamoniatos de alcalinotérreos, óxidos alcalinos y acetonitrilo, trialcóxidos de aluminio, hidruros de boro o aluminio de alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o alcalinotérreos o metales alcalinos solos. La PCL se prepara normalmente por la iniciación con un diol alifático (HO--R--OH), que forma un grupo de extremo terminal.

Otro poliéster alifático "flexible", polímero (A), que puede usarse en la fabricación de las combinaciones de polímeros de la invención es el copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHBV), que se fabrica usando una fermentación inducida por microbios. Uno de tales copolíesteres PHBV es fabricado por Monsanto Company y tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 0 °C y un punto de fusión de aproximadamente 170 °C.

En el procedimiento de fermentación de fabricación de PHBV, una sola especie de bacteria convierte las materias primas de maíz y de patata en un copolímero de constituyentes de polihidroxibutirato y de hidroxivalerato. Manipulando las materias primas, pueden variarse las proporciones de los dos segmentos de polímero para hacer diferentes calidades del material. Todas las calidades son resistentes a la humedad mientras que aún siguen siendo biodegradables. Los productores mundiales de PHBV son Monsanto, con su producto BIOPOL, y METABOLIX, con sus diversas calidades de polihidroxialcanoatos (PHA).

Otra clase de poliésteres alifáticos "flexibles", polímeros (A), se basan en la repetición de unidades de succinato tales como poli(succinato de butileno) (PBS), poli(adipato-succinato de butileno) (PBSA), y poli(succinato de etileno) (PES). Cada uno de estos poliésteres alifáticos basados en succinato es fabricado por Showa High Polymer, Ltd. y se venden bajo el nombre comercial de BIONELLE. El PBS (Bionolle 1001) tiene una temperatura de transición vítrea de -30 °C y un punto de fusión de 114 °C. El PBSA (Bionolle 3001) tiene una temperatura de transición vítrea de -35 °C y un punto de fusión de 95 °C. El PES (Bionolle 6000) tiene una temperatura de transición vítrea de -4 °C y un punto de fusión de 102 °C.

Las aplicaciones objetivo para los poliésteres alifáticos basados en succinato incluyen películas, láminas, filamentos, productos moldeados de espuma y productos de espuma expandida. Los poliésteres alifáticos basados en succinato son biodegradables en compost, en suelo húmedo, en agua con lodo activado y en agua de mar. El PBSA se degrada rápidamente en un ambiente de compost, por lo que es similar a la celulosa, mientras que el PBS se degrada menos rápidamente y es similar a papel de periódico en términos de biodegradación.

Los poliésteres alifáticos de base succínica se fabrican según un procedimiento patentado de dos etapas para preparar poliésteres alifáticos de succinato con altos pesos moleculares y propiedades físicas útiles. En una primera etapa, un prepolímero de poliéster alifático terminado en hidroxilo de bajo peso molecular se fabrica a partir de un glicol y un ácido dicarboxílico alifático. Esta polimerización se cataliza por un catalizador de titanio tal como tetraisopropiltitanato, tetraisopropoxititanio, dibutoxiacetoxititanio o tetrabutiltitanato. En la segunda etapa, se fabrica un poliéster de alto peso molecular haciendo reaccionar un diisocianato, tal como diisocianato de hexametileno (HMDI) con un prepolímero de poliéster. Algunos fabricantes fabrican PBS haciendo reaccionar primero 1,4-butanodiol con ácido succínico en una reacción de condensación para formar un prepolímero y luego hacen reaccionar el prepolímero con HMDI como extendedor de cadena.

El copolímero de PBSA se fabrica condensando primero 1,4-butanodiol, ácido succínico y ácido adípico para formar un prepolímero y luego haciendo reaccionar el prepolímero con HMDI como extendedor de cadena.

El homopolímero de PES se prepara haciendo reaccionar etilenglicol y ácido succínico y usando HMDI o diisocianato de difenilmetano como extendedor de cadena.

En general, los biopolímeros (B) que pueden caracterizarse como generalmente "rígidos" o menos flexibles incluyen los polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea mayor de 10 °C. Los biopolímeros rígidos (B) tendrán una temperatura de transición vítrea mayor de 20 °C. En otras realizaciones de la invención, los biopolímeros rígidos (B) tendrán una temperatura de transición vítrea de más de 30 °C, y lo más preferiblemente mayor de por encima de 40 °C.

Además, los polímeros "rígidos" (B) son generalmente más cristalinos que los polímeros (A). Los polímeros rígidos (B) tienen una concentración en un intervalo desde el 30 % hasta el 20 % en peso, de la combinación de polímeros biodegradable, basándose en el peso total de la combinación de polímeros. En la presente invención, el polímero rígido (B) es un biopolímero basado en poli(ácido láctico) (PLA). El PLA es un material termoplástico robusto que puede termoconformarse, extruirse o moldearse por inyección, o usarse como fibras hiladas o sopladas por fusión para producir productos no tejidos. Estos polímeros de ácido láctico ($M_n = 50.000-110.000$) son termoplásticos robustos que pueden fabricarse para dar productos útiles que pueden descomponerse por bacterias del suelo comunes. Las aplicaciones potenciales del PLA incluyen recubrimientos de papel para embalaje (cartones para alimentos y bebidas), espuma plástica para comida rápida, recipientes aptos para microondas y otros productos de consumo, como pañales desechables o bolsas para desechos de jardín. El PLA puede ser un homopolímero o puede copolimerizarse con glicólidos, lactonas u otros monómeros. Una característica particularmente atractiva de los polímeros basados en PLA es que se derivan de productos agrícolas renovables.

Debido a que el ácido láctico es difícil de polymerizar directamente en polímeros altos en una sola etapa a escala comercial, la mayoría de las compañías emplean un proceso de dos etapas. El ácido láctico se oligomeriza primero en una cadena lineal con un peso molecular de menos de 3000 eliminando el agua. El oligómero se despolimeriza luego en lactida, que es un dímero cíclico constituido por dos moléculas de ácido láctico condensadas. Este anillo de

seis miembros se purifica y se somete a polimerización de apertura de anillo para producir ácido poliláctico con un peso molecular de 50.000-110.000.

Debido a que el ácido láctico tiene un átomo de carbono α -simétrico, existe en diversas formas isoméricas. El ácido láctico más comúnmente vendido comercialmente contiene partes iguales de L-(+)-ácido láctico y D-(-)-ácido láctico y es por tanto ópticamente inactivo, sin rotación específica. La mezcla racémica se denomina DL-ácido láctico.

El poli(ácido láctico) normalmente tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 59 °C y un punto de fusión de aproximadamente 178 °C. Tiene una baja elongación y es bastante duro.

Otro polímero rígido (B) que puede usarse dentro de las combinaciones de polímeros de la invención se conoce como CPLA, que es un derivado de PLA y se vende por Dianippon Ink. Se venden dos clases de CPLA y se denominan "CPLA rígido" y "CPLA flexible", ambos de los cuales son polímeros "rígidos" tal como se ha definido ese término en el presente documento. El CPLA duro tiene una temperatura de transición vítrea de 60 °C, mientras que el CPLA blando tiene una temperatura de transición vítrea de 51 °C.

Tanto los polímeros (A) como los polímeros (B) pueden tener una viscosidad inherente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,0 decilitros/gramo tal como se mide a una temperatura de 25 °C para una muestra de 0,5 g en 100 ml de una disolución de 60/40 partes en peso de fenol/tetracloroetano.

La invención también puede comprender agentes compatibilizantes en la cantidad del 0,25 al 10 % en peso. Aunque puede usarse cualquier agente compatibilizante conocido en la técnica, una realización de la invención incluye agentes compatibilizantes que son poliácridatos miscibles con poli(ácido láctico). En otra realización, los agentes compatibilizantes contienen metilmetacrilato y/o metacrilato de glicidilo.

Está dentro del alcance de la invención incluir también una variedad de polímeros naturales y sus derivados, tales como polímeros y derivados que se derivan de almidón, celulosa, otros polisacáridos y proteínas. También está dentro del alcance de la presente invención incorporar cargas inorgánicas para disminuir la autoadhesión, disminuir el coste y aumentar el módulo de elasticidad (módulo de Young) de las combinaciones de polímeros. Además, puede usarse una amplia variedad de plastificantes para impartir las propiedades deseadas de ablandamiento y elongación.

La composición de copoliéster también puede comprender un retardante de llama que contiene fósforo, aunque la presencia de un retardante de llama no es crítica para la invención. El retardante de llama puede comprender una amplia gama de compuestos de fósforo bien conocidos en la técnica tal como, por ejemplo, fosfinas, fosfitos, fosfinitos, fosfonitos, fosfinatos, fosfonatos, óxidos de fosfina y fosfatos.

Los ejemplos de retardantes de llama que contienen fósforo incluyen fosfato de tributilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributoxi etilo, fosfato de t-butilfenildifenilo, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de etildimetilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de trilaurilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixilenilo, difenilfosfato de t-butilfenilo, bis(difenilfosfato) de resorcinol, fosfato de tribencilo, fosfato de feniletilo, tionofosfato de trimetilo, tionofosfato de feniletilo, metilfosfonato de dimetilo, metilfosfonato de dietilo, pentilfosfonato de dietilo, metilfosfonato de dilaurilo, metilfosfonato de difenilo, metilfosfonato de dibencilo, cresilfosfonato de difenilo, cresilfosfonato de dimetilo, metiltionofosfonato de dimetilo, difenilfosfinato de fenilo, difenilfosfinato de bencilo, difenilfosfinato de metilo, óxido de trimetilfosfina, óxido de trifenilfosfina, óxido de tribencilfosfina, óxido de 4-metildifenilfosfina, fosfito de trietilo, fosfito de tributilo, fosfito de trilaurilo, fosfito de trifenilo, fosfito de tribencilo, fosfito de fenildietilo, fosfito de fenildimetilo, fosfito de bencildimetilo, metilfosfonito de dimetilo, pentilfosfonito de dietilo, metilfosfonito de difenilo, metilfosfonito de dibencilo, cresilfosfonito de dimetilo, dimetilfosfinito de metilo, dietilfosfinito de metilo, difenilfosfinito de fenilo, difenilfosfinito de metilo, difenilfosfinito de bencilo, trifenilfosfina, tribencilfosfina y metildifenilfosfina.

El término "ácido fosforoso" tal como se usa para describir los retardantes de llama que contienen fósforo útiles en la invención incluye los ácidos minerales tales como el ácido fosfórico, ácidos que tienen enlaces directos de carbono a fósforo tales como los ácidos fosfónico y fosfínico, y ácidos fosforosos parcialmente esterificados que contienen al menos un grupo ácido no esterificado restante, tales como los ésteres de primer y segundo grado del ácido fosfórico y similares. Los ácidos fosforosos típicos que pueden emplearse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a: ácido dibencilfosfórico, ácido dibutilfosfórico, ácido di(2-etilhexil)fosfórico, ácido difenilfosfórico, ácido metilfenilfosfórico, ácido fenilbencilfosfórico, ácido hexilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido tolilfosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido 2-feniletilfosfónico, ácido metilhexilfosfínico, ácido difenilfosfínico, ácido fenilnaftilfosfínico, ácido dibencilfosfínico, ácido metilfenilfosfínico, ácido fenilfosfonoso, ácido tolilfosfonoso, ácido bencilfosfonoso, ácido butilfosfórico, ácido 2-etilhexilfosfórico, ácido fenilfosfórico, ácido cresilfosfórico, ácido bencilfosfórico, ácido fenilfosforoso, ácido cresilfosforoso, ácido bencilfosforoso, ácido difenilfosforoso, ácido fenilbencilfosforoso, ácido dibencilfosforoso, ácido metilfenilfosforoso, ácido fenilfenilfosfónico, ácido tolilmetilfosfónico, ácido etilbencilfosfónico, ácido metiletilfosfonoso, ácido metilfenilfosfonoso y ácido fenilfenilfosfonoso. El retardante de llama normalmente comprende uno o más monoésteres, diésteres o triésteres de ácido fosfórico. En otro ejemplo, el retardante de llama comprende bis(difenilfosfato) de resorcinol, abreviado en el presente documento como "RDP".

El retardante de llama puede añadirse a las combinaciones de polímeros a una concentración de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso basándose en el peso total de la composición de copoliéster. Otras realizaciones de los niveles del retardante de llama son aproximadamente del 7 % en peso a aproximadamente el 35 % en peso, aproximadamente del 10 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso, y aproximadamente del 10 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso. Las composiciones de copoliéster retardantes de llama de la presente invención normalmente dan una clasificación V2 o mayor en una prueba de combustión UL94. Además, las composiciones de copoliéster retardantes de llama normalmente dan una velocidad de combustión de 0 en la norma Federal Motor Vehicle Safety Standard 302 (normalmente denominado FMVSS 302).

También pueden incluirse estabilizadores oxidativos en las combinaciones de polímeros de la presente invención para prevenir la degradación oxidativa durante el procesamiento del material fundido o semifundido en los rodillos. Dichos estabilizantes incluyen ésteres tales como tiodipropionato de diestearilo o tiodipropionato de dilaurilo; estabilizadores fenólicos tales como IRGANOX® 1010 disponible de Ciba-Geigy AG, ETHANOX® 330 disponible de Ethyl Corporation; e hidroxitolueno butilado y estabilizadores que contienen fósforo tales como Irgafos® disponible de Ciba-Geigy AG y estabilizadores WESTON® disponibles de GE Specialty Chemicals. Estos estabilizadores pueden usarse solos o en combinaciones.

Además, las combinaciones de polímeros pueden contener tintes, pigmentos y adyuvantes de procesamiento como, por ejemplo, cargas, agentes mateantes, agentes antibloqueo, agentes antiestáticos, agentes de expansión, fibras cortadas, vidrio, modificadores de impacto, negro de humo, talco, TiO₂ y similares como se desee. Pueden añadirse colorantes, a veces denominados tóners, para impartir un tono y/o brillo neutros deseados al copoliéster y al producto de uso final. Según la invención, la mezcla comprende (C) el 5-30 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímeros, de carbonato de calcio, como adyuvante de procesamiento para alterar las propiedades de superficie de la composición y/o para mejorar el flujo. Las cantidades preferibles dentro de la composición de copoliéster de la presente invención son del 5 al 25 % en peso y del 10 al 20 % en peso. El carbonato de calcio también es un acelerante de la biodegradación, es decir, el adyuvante de procesamiento aumenta o acelera la velocidad de biodegradación en el medio ambiente. En el contexto de la invención, se ha descubierto que el carbonato de calcio puede funcionar para alterar el pH del ambiente de compostaje y, por tanto, también puede acelerar el procedimiento de biodegradación.

Se prefiere que las combinaciones de polímeros de la invención tengan una resistencia al impacto Izod con muesca según la norma ASTM D256 de al menos 7,5 pie libra fuerza/pulgada a 0 °C o a 23 °C.

Los polímeros (A) y (B) de la invención son biodegradables y también pueden contener aditivos biodegradables para mejorar su desintegración y biodegradabilidad en el medio ambiente. Las composiciones de copoliéster pueden comprender aproximadamente del 1 a aproximadamente el 50 % en peso de un aditivo biodegradable. Otros ejemplos de niveles de aditivos biodegradables son aproximadamente del 5 a aproximadamente el 25 % en peso y aproximadamente del 10 a aproximadamente el 20 % en peso. Un efecto de tales aditivos es aumentar la biodegradabilidad de la composición de copoliéster y compensar la biodegradabilidad reducida resultante de altas concentraciones de diversos aditivos.

Los ejemplos representativos de los aditivos biodegradables que pueden incluirse en las composiciones de copoliéster de esta invención incluyen celulosa microcristalina, poli(ácido láctico), polihidroxibutirato, polihidroxivalerato, poli(alcohol vinílico), almidón termoplástico u otros hidratos de carbono, o combinación de los mismos. Preferiblemente, el aditivo biodegradable es un almidón termoplástico. Un almidón termoplástico es un almidón que se ha gelatinizado mediante cocción por extrusión para impartir una estructura cristalina desorganizada. Tal como se usa en el presente documento, se pretende que almidón termoplástico incluya "almidón desestructurado" así como "almidón gelatinizado", tal como se describe, por ejemplo, en Bastioli, C. Degradable Polymers, 1995, Chapman & Hall: Londres, páginas 112-137. Por gelatinizado, se entiende que los gránulos de almidón están lo suficientemente hinchados y rotos que forman una dispersión viscosa suave en el agua. La gelatinización se efectúa mediante cualquier procedimiento conocido, como el calentamiento en presencia de agua o una disolución acuosa a temperaturas de aproximadamente 60 °C. Se sabe que la presencia de álcali fuerte facilita este proceso. El almidón termoplástico puede prepararse a partir de cualquier almidón no modificado a partir de granos de cereales o cultivos de raíces como maíz, trigo, arroz, patata y tapioca, a partir de los componentes de amilosa y amilopectina del almidón, a partir de productos de almidón modificado tales como almidones parcialmente despolimerizados y almidones derivados, y también a partir de copolímeros de injerto de almidón. Los almidones termoplásticos están disponibles comercialmente de National Starch Company.

Los diversos componentes de las composiciones de copoliéster tales como, por ejemplo, el retardante de llama, el aditivo de liberación, otros adyuvantes de procesamiento y los tóners, pueden combinarse en procedimientos discontinuos, semicontinuos o continuos. Los lotes a pequeña escala pueden prepararse fácilmente en cualquier dispositivo de mezclado de alta intensidad bien conocido por los expertos en la técnica, como las mezcladoras Banbury, antes del calandrado u otro procesamiento térmico. Los componentes también pueden combinarse en disolución en un disolvente apropiado. El método de combinación en fusión incluye la combinación del copoliéster, el aditivo y cualquier componente no polimerizado adicional a una temperatura suficiente para fundir al menos

parcialmente el copoliéster. La mezcla puede enfriarse y granularse para un uso adicional o puede procesarse la combinación fundida directamente a partir de esta combinación derretida para dar una película o lámina o artículo moldeado, por ejemplo. El término "fundir" tal como se usa en el presente documento incluye, pero no se limita a, simplemente ablandar el AAPE. Para los métodos de mezclado fundido generalmente conocidos en la técnica de polímeros, véase "Mixing and Compounding of Polymers" (I. Manas-Zloczower & Z. Tadmor, autores, Carl Hanser Verlag, editor, 1994, Nueva York, N. Y.). Cuando se desea un producto coloreado (por ejemplo, una lámina, un artículo moldeado o una película), pueden incluirse pigmentos o colorantes en la composición del copoliéster durante la reacción del diol y el ácido dicarboxílico o pueden combinarse fundidos con el copoliéster preformado. Un método preferido para incluir colorantes es usar un colorante que tenga compuestos coloreados orgánicos térmicamente estables que tengan grupos reactivos, de modo que el colorante se copolimerice y se incorpore en el copoliéster para mejorar su tono. Por ejemplo, colorantes tales como tintes que poseen grupos hidroxilo y/o carboxilo reactivos, que incluyen, pero no se limitan a, antraquinonas sustituidas azules y rojas, pueden copolimerizarse en la cadena polimérica. Cuando se emplean tintes como colorantes, pueden añadirse al procedimiento de reacción del copoliéster después de un intercambio de éster o una reacción de esterificación directa.

Las composiciones de polímero de la invención comprenden un plastificante combinado con un polímero tal como se describe en el presente documento. La presencia del plastificante es útil para mejorar la flexibilidad y las buenas propiedades mecánicas de la película o lámina u objeto moldeado resultante. El plastificante también ayuda a disminuir la temperatura de procesamiento de los poliésteres. Los plastificantes comprenden típicamente uno o más anillos aromáticos. Los plastificantes preferidos son solubles en el poliéster tal como se indica disolviendo una película de 5 milésimas de pulgada de grosor (0,127 mm) del poliéster para producir una disolución transparente a una temperatura de 160 °C o menos. Más preferiblemente, los plastificantes son solubles en el poliéster tal como se indica disolviendo una película de 5 milésimas de pulgada de grosor (0,127 mm) del poliéster para producir una disolución transparente a una temperatura de 150 °C o menos. La solubilidad del plastificante en el poliéster puede determinarse de la siguiente manera:

1. Colocar en un vial pequeño una sección de 1/2 pulgada de una película de referencia habitual, de 5 milésimas de pulgada (0,127 mm) de grosor y aproximadamente igual al ancho del vial.

2. Añadir el plastificante al vial hasta que la película esté completamente cubierta.

3. Colocar el vial con la película y el plastificante en un anaquel para observar después de una hora y nuevamente a las 4 horas. Observar la apariencia de la película y el líquido.

4. Después de la observación ambiental, colocar el vial en un bloque calefactor y permitir que la temperatura permanezca constante a 75 °C durante una hora y observar el aspecto de la película y el líquido.

5. Repetir el paso 4 para cada una de las siguientes temperaturas (°C): 100, 140, 150 y 160.

Ejemplos de plastificantes potencialmente útiles en la invención son los siguientes:

Tabla A -Plastificantes

<u>Derivados de ácido adípico</u>
Adipato de dicapriló
Adipato de di(2-etilhexilo)
Adipato de di(n-heptilo, n-nonilo)
Adipato de diisobutilo
Adipato de diisodecilo
Adipato de dinonilo
Adipato de di(tridecilo)
<u>Derivados de ácido azelaico</u>
Azelato de di(2-etilhexilo)
Azelato de diisodecilo
Azelato de diisooctilo
Azelato de dimetilo
Azelato de di-n-hexilo
<u>Derivados de ácido benzoico</u>
Dibenzoato de dietilenglicol (DEGDB)
Dibenzoato de dipropilenglicol
Dibenzoato de propilenglicol
Dibenzoato de polietilenglicol 200
Dibenzoato de neopentilglicol
<u>Derivados de ácido cítrico</u>
Citrato de acetiltri-n-butilo

Citrato de acetiltriethyl
Citrato de tri-n-butilo
Citrato de triethyl
<u>Derivados de ácido dímero</u>
Dimerato de bis-(2-hidroxietilo)
<u>Derivados de epoxi</u>
Aceite de linaza epoxidado
Aceite de soja epoxidado
Epoxitalato de 2-etilhexilo
<u>Derivados de ácido fumárico</u>
Fumarato de dibutilo
<u>Derivados de glicerol</u>
Tribenzoato de glicerol
Triacetato de glicerol
Monolaurato diacetato de glicerol
<u>Derivado de isobutirato</u>
Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol
Diisobutirato de texanol
<u>Derivados de ácido isoftálico</u>
Isoftalato de dimetilo
Isoftalato de difenilo
Ftalato de di-n-butilo
<u>Derivados de ácido láurico</u>
Laurato de metilo
<u>Derivado de ácido linoleico</u>
Linoleato de metilo, al 75 %
<u>Derivados de ácido maleico</u>
Maleato de di-(2-etilhexilo)
Maleato de di-n-butilo
<u>Melitados</u>
Trimelitato de tricaprilo
Trimelitato de triisodecilo
Trimelitato de tri-(n-octilo, n-decilo)
Trimelitato de triisonilo
<u>Derivados de ácido mirístico</u>
Miristato de isopropilo
<u>Derivados de ácido oleico</u>
Oleato de butilo
Monooleato de glicerol
Trioleato de glicerol
Oleato de metilo
Oleato de n-propilo
Oleato de tetrahidrofurfurilo
<u>Derivados de ácido palmítico</u>
Palmitato de isopropilo
Palmitato de metilo
<u>Derivados de parafina</u>
Cloroparafina, cloro al 41 %
Cloroparafina, cloro al 50 %
Cloroparafina, cloro al 60 %
Cloroparafina, cloro al 70 %
<u>Derivados de ácido fosfórico</u>
Fosfato de 2-etilhexildifenilo
Fosfato de isodecildifenilo
Fosfato de t-butilfenildifenilo
Bis(difenilfosfato) de resorcinol (RDP)
RDP al 100 %
Combinación de RDP al 75 %, DEGDB al 25 % (en peso)
Combinación de RDP al 50 %, DEGDB al 50 % (en peso)
Combinación de RDP al 25 %, DEGDB al 75 % (en peso)

Fosfato de tributoxietilo
Fosfato de tributilo
Fosfato de tricresilo
Fosfato de trifenilo
<u>Derivados de ácido ftálico</u>
Ftalato de butilbencilo
Ftalato de bencilo y texanol
Ftalato de butilooctilo
Ftalato de dicaprilato
Ftalato de dicitlohexilo
Ftalato de di(2-etilhexilo)
Ftalato de dietilo
Ftalato de dihexilo
Ftalato de diisobutilo
Ftalato de diisodecilo
Ftalato de diisoheptilo
Ftalato de diisononilo
Ftalato de diisooctilo
Ftalato de dimetilo
Ftalato de ditridecilo
Ftalato de diundecilo
<u>Derivados de ácido ricinoleico</u>
Ricinoleato de butilo
Ricinoleato de tri(acetil)glicerol
Ricinoleato de metilacetilo
Ricinoleato de metilo
Ricinoleato de n-butilacetilo
Ricinoleato de propilenglicol
<u>Derivados de ácido sebáico</u>
Sebacato de dibutilo
Sebacato de di-(2-etilhexilo)
Sebacato de dimetilo
<u>Derivados de ácido esteárico</u>
Monoestearato de etilenglicol
Monoestearato de glicerol
Isoestearato de isopropilo
Estearato de metilo
Estearato de n-butilo
Monoestearato de propilenglicol
<u>Derivados de ácido succínico</u>
Succinato de dietilo
<u>Derivados de ácido sulfónico</u>
N-etil-o,p-toluensulfonamida
o,p-toluensulfonamida

La solubilidad de los plastificantes también puede predecirse usando determinaciones de parámetros de solubilidad según lo descrito por Michael M. Coleman, John E. Graf y Paul C. Painter, en su libro *Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, se atribuyeron unos valores de solubilidad a diversos plastificantes en la prueba. Un valor de solubilidad puede atribuirse a EASTAR[™] BIO de 10,17 (cal/cc)^{1/2}. La evaluación de los datos experimentales por Coleman y otros, con una comparación con los valores de solubilidad de cada plastificante, sugiere que si un disolvente/plastificante cae dentro de 2 (cal/cc)^{1/2} más o menos del valor atribuido al polímero, el disolvente/plastificante será compatible en algún nivel con el polímero. Además, cuanto más cerca estén los valores de solubilidad de un plastificante con respecto a los del copoliéster AAFE, más compatible será. Sin embargo, los parámetros de solubilidad no son absolutos, ya que muchas fuerzas actúan en conjunto cuando dos moléculas se encuentran, especialmente porque el plastificante/disolvente es extremadamente pequeño en comparación con la macromolécula de un polímero y simplemente hay algunos que no son únicamente el material nombrado. Por ejemplo, en el caso del dibenzoato de dipropilenglicol, el material preparado comercialmente puede incluir niveles de monobenzoato de dipropilenglicol, dibenzoato de propilenglicol y su monobenzoato, así como la posibilidad de múltiples grupos de polipropilenglicol.

Una prueba similar a la anterior se describe en *The Technology of Plasticizers*, de J. Kern Sears y Joseph R. Darby, publicado por la Society of Plastic Engineers/Wiley y Sons, Nueva York, 1982, págs. 136-137. En esta prueba, un grano de polímero se coloca en una gota de plastificante en una platina de microscopio calentada. Si el polímero desaparece, entonces se solubiliza. Los plastificantes también pueden clasificarse según su parámetro de

solubilidad. El parámetro de solubilidad, o la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva, de un plastificante puede calcularse por el método descrito por Coleman et al., Polymer 31, 1187 (1990). Los plastificantes más preferidos tendrán un parámetro de solubilidad (δ) en el intervalo de aproximadamente 8,17 a 12,17 (cal/cc)^{1/2}. En general, se entiende que el parámetro de solubilidad del plastificante debe estar dentro de las 2,0 unidades del parámetro de solubilidad del poliéster, preferiblemente menos de 1,5 unidades del parámetro de solubilidad del poliéster, y más preferiblemente, menos de 1,0 unidad del parámetro de solubilidad del poliéster.

Ejemplos de plastificantes que pueden usarse según la invención son ésteres que comprenden: (i) residuos de ácido que comprenden uno o más residuos de: ácido ftálico, ácido adípico, ácido trimelítico, ácido benzoico, ácido azelaico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido butírico, ácido glutárico, ácido cítrico o ácido fosfórico; y (ii) residuos de alcohol que comprenden uno o más residuos de un alcohol alifático, cicloalifático o aromático que contiene hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Además, los ejemplos no limitativos de residuos de alcohol del plastificante incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, alcohol estearílico, alcohol laurílico, fenol, alcohol bencílico, hidroquinona, catecol, resorcinol, etilenglicol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilenglicol. El plastificante también puede comprender uno o más benzoatos, ftalatos, fosfatos o isoftalatos.

En una realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluensulfonamida, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de tributilo, fosfato de t-butilfenildifenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (cloro al 60 %), cloroparafina (cloro al 50 %), succinato de dietilo, maleato de di-n-butilo, maleato de di-(2-etilhexilo), estearato de n-butilo, citrato de acetiltriethyl, citrato de triethyl, citrato de tri-n-butilo, citrato de acetiltri-n-butilo, oleato de metilo, fumarato de dibutilo, adipato de diisobutilo, azelato de dimetilo, aceite de linaza epoxidado, monooleato de glicerol, ricinoleato de metilacetilo, ricinoleato de n-butylacetilo, ricinoleato de propilenglicol, dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de butilbencilo o triacetato de glicerol.

En una segunda realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluensulfonamida, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de tributilo, fosfato de t-butilfenildifenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (cloro al 60 %), cloroparafina (cloro al 50 %), succinato de dietilo, maleato de di-n-butilo, maleato de di-(2-etilhexilo), estearato de n-butilo, citrato de acetiltriethyl, citrato de triethyl, citrato de tri-n-butilo, azelato de dimetilo, dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de butilbencilo o triacetato de glicerol.

En una tercera realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluensulfonamida, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de t-butilfenildifenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (cloro al 60 %), cloroparafina (cloro al 50 %), succinato de dietilo, maleato de di-n-butilo, estearato de n-butilo, dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo o ftalato de butilbencilo.

En una cuarta realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluensulfonamida, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de t-butilfenildifenilo, fosfato de tricresilo, cloroparafina (cloro al 60 %), dibenzoato de polietilenglicol 200, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo o ftalato de butilbencilo.

En una quinta realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluensulfonamida, fosfato de t-butilfenildifenilo, fosfato de tricresilo, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo o ftalato de butilbencilo.

En una sexta realización, los plastificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en N-etil-o,p-toluensulfonamida, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol o ftalato de dimetilo.

En una séptima realización, dibenzoato dietilenglicol es el plastificante preferido.

Por el término "biodegradable", tal como se usa en el presente documento en referencia a los AAPE, polímeros (A) y (B), combinaciones de polímeros, película y lámina, retardantes de llama y aditivos de la presente invención, significa que las composiciones de poliéster, película y lámina de esta invención se degradan bajo influencias medioambientales en un lapso de tiempo apropiado y demostrable tal como se define, por ejemplo, mediante el método de la norma ASTM, D6340-98, titulado "Métodos de prueba convencionales para determinar la biodegradación aeróbica de materiales plásticos radiomarcados en un ambiente acuoso o de compost". Los AAPE, los polímeros (A) y (B), película y lámina, los retardantes de llama y los aditivos de la presente invención también pueden ser "biodesintegrables", lo que significa que estos materiales se fragmentan fácilmente en un ambiente de compostaje según lo determinado por el método DIN 54900. El AAPE, la composición, película y lámina, se reducen inicialmente en peso molecular en el medio ambiente por la acción del calor, el agua, el aire, los microbios y otros factores. Esta reducción en el peso molecular da como resultado una pérdida de propiedades físicas (resistencia de la película) y, a menudo, en la rotura de la película. Una vez que el peso molecular del AAPE es suficientemente

bajo, los microbios asimilan los monómeros y los oligómeros. En un ambiente aeróbico, estos monómeros u oligómeros se oxidan finalmente a CO₂, H₂O y nueva biomasa celular. En un ambiente anaeróbico, los monómeros u oligómeros se oxidan finalmente a CO₂, H₂, acetato, metano y biomasa celular. La biodegradación exitosa requiere que se establezca contacto físico directo entre el material biodegradable y la población microbiana activa o las enzimas producidas por la población microbiana activa. Puede obtenerse generalmente una población microbiana activa útil para la degradación de películas, copoliésteres y composiciones de copoliéster de la invención de cualquier instalación de tratamiento de aguas residuales municipales o industriales o instalación de compostaje. Además, la biodegradación exitosa requiere que ciertos requisitos físicos y químicos mínimos se cumplan tal como pH, temperatura, concentración de oxígeno, nutrientes apropiados y nivel de humedad adecuados.

El compostaje puede definirse como la degradación microbiana y la conversión de desechos orgánicos sólidos en el suelo. Una de las características clave de las pilas de compost es que son autocalentables; el calor es un subproducto natural de la descomposición metabólica de la materia orgánica. Dependiendo del tamaño de la pila, o de su capacidad para aislar, el calor puede atraparse y provocar que la temperatura interna aumente. La degradación eficiente dentro de las pilas de compost depende de que se produzca una progresión o sucesión natural de poblaciones microbianas. Inicialmente, la población microbiana del compost está dominada por especies mesófilas (temperaturas de crecimiento óptimas entre 20 y 45 °C).

El procedimiento comienza con la proliferación de la microflora mesófila indígena y el metabolismo de la materia orgánica. Esto resulta en la producción de grandes cantidades de calor metabólico que elevan las temperaturas internas de la pila a aproximadamente 55-65 °C. La temperatura más alta actúa como una presión selectiva que favorece el crecimiento de las especies termófilas por un lado (intervalo de crecimiento óptimo entre 45-60 °C), mientras que inhibe a los mesófilos por el otro.

Si bien los perfiles de temperatura suelen ser de naturaleza cíclica, alternando las poblaciones mesófilas y termófilas, las instalaciones municipales de compostaje intentan controlar sus temperaturas operativas entre 55-60 °C con el fin de obtener velocidades óptimas de degradación. Las unidades de compost municipales también suelen ser procedimientos aeróbicos, que suministran suficiente oxígeno para las necesidades metabólicas de los microorganismos que permiten velocidades de biodegradación aceleradas.

Existe una serie de componentes opcionales que pueden incluirse dentro de las combinaciones de polímeros biodegradables de la presente invención con el fin de impartir las propiedades deseadas. Estos incluyen, pero no se limitan a, plastificantes, retardantes de llama, cargas, polímeros naturales y polímeros no biodegradables.

Cargas pueden añadirse opcionalmente por varios motivos, incluyendo pero sin limitarse a, aumentar el módulo de Young y disminuir el coste y la tendencia de la combinación de polímeros a "bloquearse" o autoadherirse durante el procesamiento. Las cargas dentro del alcance de la invención generalmente estarán dentro de tres clases o categorías: (1) cargas particuladas inorgánicas, (2) fibras y (3) cargas orgánicas.

Los términos "partícula" o "carga particulada" deben interpretarse de manera amplia para incluir partículas de carga que tengan cualquiera de una variedad de formas y relaciones de aspecto diferentes. En general, "partículas" son los sólidos que tienen una razón de aspecto (es decir, la razón de longitud a grosor) de menos de aproximadamente 10:1. Los sólidos que tienen una razón de aspecto mayor de aproximadamente 10:1 pueden entenderse mejor como "fibras", tal como se definirá y discutirá ese término a continuación en el presente documento.

Prácticamente cualquier carga conocida, ya sea inerte o reactiva, puede incorporarse en las combinaciones de polímeros biodegradables. En general, añadir una carga inorgánica tenderá a reducir en gran medida el coste de la combinación de polímeros resultante. Si se usa una cantidad relativamente pequeña de carga inorgánica, los efectos sobre la resistencia de la composición final se minimizan, mientras que la adición de una cantidad relativamente grande de carga inorgánica tenderá a maximizar esos efectos. En los casos en los que la adición de la carga inorgánica tenderá a restar valor a un parámetro físico crítico, como la resistencia a la tracción o la flexibilidad, solo se debe añadir una cantidad determinada de la carga con el fin de reducir el coste de la composición resultante mientras se conservan las propiedades mecánicas adecuadas requeridas para el uso previsto. Sin embargo, en los casos en los que añadir la carga inorgánica mejorará una o más propiedades físicas deseadas de una aplicación dada, como la rigidez, la resistencia a la compresión, puede ser deseable maximizar la cantidad de carga añadida con el fin de proporcionar esta propiedad deseada mientras que también se consigue reducir el coste en gran medida.

Los ejemplos de cargas inorgánicas útiles que pueden incluirse dentro de las combinaciones de polímeros biodegradables incluyen materiales tan dispares como arena, grava, roca triturada, bauxita, granito, piedra caliza, arenisca, perlas de vidrio, aerogeles, xerogeles, mica, arcilla, alúmina, sílice, caolín, microesferas, esferas de vidrio huecas, esferas de cerámica porosas, dihidrato de yeso, sales insolubles, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de calcio, aluminato de calcio, carbonato de magnesio, dióxido de titanio, talco, materiales cerámicos, materiales puzolánicos, sales, compuestos de circonio, xonotlita (un gel de silicato de calcio cristalino), arcillas expandidas ligeras, perlita, vermiculita, partículas de cemento hidráulico hidratado o no hidratado, piedra pómez, zeolitas, rocas foliadas, menas, minerales y otros materiales geológicos. Puede añadirse una amplia

variedad de otras cargas inorgánicas a las combinaciones de polímeros, incluyendo materiales como metales y aleaciones de metales (por ejemplo, acero inoxidable, hierro y cobre), bolas o materiales esféricos huecos (tales como vidrio, polímeros y metales), limaduras, gránulos, escamas y polvos (tal como la microsilíce)

El tamaño de partícula o el intervalo de tamaños de partícula de las cargas inorgánicas dependerán del grosor de la pared de la película, lámina u otro artículo que se fabricará a partir de la combinación de polímeros. En general, cuanto mayor sea el grosor de la pared, mayor será el tamaño de partícula aceptable. En la mayoría de los casos, será preferible maximizar el tamaño de partícula dentro del intervalo aceptable de tamaños de partícula para una aplicación dada con el fin de reducir el coste y el área de superficie específica de la carga inorgánica. Para películas que se pretende que tengan una cantidad sustancial de flexibilidad, resistencia a la tracción y resistencia a la flexión (por ejemplo, bolsas de plástico), el tamaño de partícula de la carga inorgánica será preferiblemente inferior a aproximadamente el 10 % del grosor de la pared de la película. Por ejemplo, para una película formada por soplado que tiene un espesor de 40 micrómetros, será preferible que las partículas de carga inorgánica tengan un tamaño de partícula de aproximadamente 4 micrómetros o menos.

La cantidad de carga particulada añadida a una combinación de polímeros dependerá de una variedad de factores, incluyendo la cantidad e identidades de los otros componentes añadidos, así como el área de superficie específica y/o la densidad de empaquetamiento de las partículas de carga entre sí. Por consiguiente, la concentración de carga particulada dentro de las combinaciones de polímeros de la presente invención puede incluirse en un amplio intervalo desde tan bajo como aproximadamente el 5 % en volumen hasta tan alto como aproximadamente el 90 % en volumen de la combinación de polímeros. Debido a las variaciones en la densidad de las diversas cargas inorgánicas que pueden usarse, en algunos casos puede ser más correcto expresar la concentración de la carga inorgánica en términos de porcentaje en peso en lugar de porcentaje en volumen. En vista de esto, los componentes de carga inorgánica pueden incluirse dentro de un amplio intervalo desde tan bajo como el 5 % en peso hasta tan alto como el 95 % en peso de la combinación de polímeros.

En los casos en los que se desea que las propiedades de la fase termoplástica predominen debido a los criterios de rendimiento requeridos de los artículos que se fabrican, la carga inorgánica se incluirá preferiblemente en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 50 % en volumen de combinación de polímeros. Por otra parte, cuando se desee crear sistemas altamente cargados inorgánicamente, la carga inorgánica se incluirá preferiblemente en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 90 % en volumen.

A la luz de estos objetivos enfrentados, la cantidad preferida real de carga inorgánica puede variar ampliamente. Sin embargo, en términos generales, con el fin de disminuir de manera apreciable el coste de la combinación de polímeros resultante, el componente de carga inorgánica se incluirá preferiblemente en una cantidad mayor de aproximadamente el 15 % en peso de la combinación de polímeros, más preferiblemente en una cantidad mayor de aproximadamente el 25 % en peso, más especialmente preferiblemente en una cantidad mayor de aproximadamente el 35 % en peso, y lo más preferiblemente en una cantidad mayor de aproximadamente el 50 % en peso de la combinación de polímeros. Sin embargo, la carga inorgánica puede incluirse en cualquier cantidad, tal como en una cantidad mayor de aproximadamente el 3 % en peso, preferiblemente mayor de aproximadamente el 5 % en peso, y más preferiblemente mayor de aproximadamente el 10 % de la combinación de polímeros.

Opcionalmente, puede usarse una amplia gama de fibras para mejorar las propiedades físicas de las combinaciones de polímeros. Al igual que las cargas mencionadas anteriormente, las fibras constituirán típicamente una fase sólida que está separada y distinta de la fase termoplástica. Sin embargo, debido a la forma de las fibras, es decir, al tener una razón de aspecto mayor que al menos aproximadamente 10:1, son más capaces de impartir resistencia y tenacidad que las cargas particuladas. Tal como se utiliza en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, los términos "fibras" y "material fibroso" incluyen tanto fibras inorgánicas como fibras orgánicas. Pueden añadirse fibras a la mezcla moldeable para aumentar la flexibilidad, la ductilidad, la capacidad de flexión, la cohesión, la capacidad de elongación, la capacidad de deflexión, la tenacidad, permanencia del pliegue y la energía de fractura, así como las resistencias a la flexión y a la tracción de las láminas y artículos resultantes.

Las fibras que pueden incorporarse en las combinaciones de polímeros incluyen fibras orgánicas que se producen de manera natural, como las fibras celulósicas extraídas de madera, hojas de plantas y tallos de plantas. Además, también pueden usarse fibras inorgánicas hechas de vidrio, grafito, sílice, cerámica, lana de roca o materiales de metal. Las fibras preferidas incluyen algodón, fibras de madera (tanto fibras de madera dura como de madera blanda, cuyos ejemplos incluyen la madera dura del sur y el pino del sur), lino, abacá, sisal, ramio, cáñamo y bagazo porque se descomponen fácilmente en condiciones normales. Incluso las fibras de papel reciclado pueden usarse en muchos casos y son extremadamente económicas y abundantes. Las fibras pueden incluir uno o más filamentos, tejidos, mallas o esteras, y que pueden coextruírse, o combinarse de otro modo con o impregnarse en, las combinaciones de polímeros de la presente invención.

Las fibras usadas para fabricar los artículos de la presente invención tienen preferiblemente una alta razón entre longitud y anchura (o "razón de aspecto") porque las fibras más largas y más estrechas pueden conferir más resistencia a la combinación de polímeros mientras que añaden significativamente menos volumen y masa a la

matriz que las fibras más gruesas. Las fibras tendrán una razón de aspecto de al menos aproximadamente 10:1, preferiblemente mayor que aproximadamente 25:1, más preferiblemente mayor que aproximadamente 100:1, y lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 250:1.

- 5 La cantidad de fibras añadidas a las combinaciones de polímeros variará dependiendo de las propiedades deseadas del artículo moldeado final, siendo la resistencia a la tracción, la tenacidad, la flexibilidad y el coste los criterios principales para determinar la cantidad de fibra que se añadirá en cualquier diseño de mezcla. Por consiguiente, la concentración de fibras dentro de las combinaciones de polímeros de la presente invención puede incluirse en un amplio intervalo desde el 0 % hasta aproximadamente el 90 % en peso de la combinación de polímeros.
- 10 Preferiblemente, las fibras se incluirán en una cantidad en un intervalo desde aproximadamente el 3 % hasta aproximadamente el 80 % en peso de la composición de polímeros, más preferiblemente en un intervalo desde aproximadamente el 5 % hasta aproximadamente el 60 % en peso, y lo más preferiblemente en un intervalo desde aproximadamente el 10 % hasta aproximadamente el 30 % en peso de la combinación de polímeros.
- 15 Las combinaciones de polímeros de la presente invención también pueden incluir una amplia gama de cargas orgánicas. Dependiendo de los puntos de fusión de la combinación de polímeros y de la carga orgánica que se añade, la carga orgánica puede permanecer como una partícula discreta y constituir una fase sólida separada de la fase termoplástica, o puede fundirse parcial o totalmente y asociarse parcial o totalmente con la fase termoplástica.
- 20 Las cargas orgánicas pueden comprender una amplia variedad de cargas orgánicas de origen natural tales como, por ejemplo, SEAgel, corcho, semillas, gelatinas, harina de madera, serrín, materiales poliméricos molidos, materiales a base de agar y similares. Las cargas orgánicas también pueden incluir uno o más polímeros sintéticos de los cuales existe una variedad prácticamente infinita. Debido a la naturaleza diversa de las cargas orgánicas, generalmente no habrá un intervalo de concentración preferido para el componente de carga orgánica opcional.
- 25 Pueden usarse polímeros naturales dentro de las combinaciones de polímeros de la presente invención que incluyen derivados de almidón y celulosa, proteínas y derivados de los mismos, y otros polisacáridos tales como gomas de polisacáridos y derivados de las mismas, algunos de los cuales se describen en esta solicitud como aditivos biodegradables.
- 30 Los ejemplos de derivados de almidón incluyen, pero no se limitan a, almidones modificados, almidones catiónicos y aniónicos y ésteres de almidón tales como acetato de almidón, hidroxietil éter de almidón, almidones alquílicos, dextrinas, almidones de amina, almidones de fosfato y almidón de dialdehído.
- 35 Los ejemplos de derivados de celulosa incluyen, pero no se limitan a, ésteres celulósicos (por ejemplo, formiato de celulosa, acetato de celulosa, diacetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, valerato de celulosa, ésteres mixtos y mezclas de los mismos) y éteres celulósicos (por ejemplo, metilhidroxietilcelulosa, hidroximetiletilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxietilpropilcelulosa y mezclas de los mismos).
- 40 Otros polímeros basados en polisacáridos que pueden incorporarse en las combinaciones de polímeros de la invención incluyen ácido algínico, alginatos, ficocoloides, agar, goma arábica, goma guar, goma de carragenano, goma de flocellaran, goma de ghatti, goma de psyllium, goma de membrillo, goma de tamarindo, goma garrofín, goma karaya, goma xantana y goma tragacanto, y mezclas o derivados de los mismos.
- 45 Los polímeros basados en proteínas adecuados incluyen, por ejemplo, Zein.RTM. (una prolamina derivada de maíz), colágeno (extraído de tejido conectivo y huesos de animales) y derivados del mismo como gelatina y cola, caseína (la proteína principal en la leche de vaca), proteína de girasol, proteína de huevo, proteína de soja, gelatinas vegetales, gluten y mezclas o derivados de los mismos.
- 50 Aunque una característica importante de las combinaciones de polímeros es que se consideran generalmente biodegradables, está ciertamente dentro del alcance de la invención incluir uno o más polímeros que no son biodegradables. Si el polímero no biodegradable comprende generalmente una fase dispersa en lugar de la fase continua dominante, las combinaciones de polímeros que incluyen un polímero no biodegradable, sin embargo,
- 55 serán biodegradables, al menos en parte. Cuando se degrada, la combinación de polímeros puede dejar atrás un residuo no biodegradable que, sin embargo, es superior a las láminas y películas enteras de polímeros no biodegradables.
- 60 Los ejemplos de polímeros no biodegradables comunes adecuados para la formación de láminas y películas incluyen, pero no se limitan a, polietileno, polipropileno, polibutileno, tereftalato de polietileno (PET), PET modificado con 1,4-ciclohexanodimetanol (PETG), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poliestireno, poliamidas, nailon, policarbonatos, polisulfuros, polisulfonas, copolímeros que incluyen uno o más de los anteriores, y similares.
- 65 La presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección que comprende la combinación de polímeros descrita anteriormente. Los ejemplos del artículo incluyen monturas de gafas, mangos de cepillos de dientes,

juguetes, molduras automotrices, mangos de herramientas, piezas de cámaras, piezas de maquinillas de afeitarse, cartuchos de bolígrafos de tinta, jeringas desechables o botellas.

Para esta invención, incluyendo los ejemplos, se aplican las siguientes mediciones: la resistencia al impacto Izod se mide mediante el método ASTM D256. Las viscosidades inherentes (IV) se miden en dl/g a una temperatura de 25 °C para una muestra de 0,5 gramos en 100 ml de una disolución 60/40 en peso de fenol/tetracloroetano (PM95). La viscosidad de cizallamiento cero se mide por reometría rotacional y se expresa en Poise. Las temperaturas de transición vítrea (Tg) y de fusión Tm se miden mediante DSC a una velocidad de barrido de 20 °C/min. Las abreviaturas usadas aquí son las siguientes: "IV" es la viscosidad inherente; "g" es gramo; "psi" es libras por pulgada cuadrada; "cc" es centímetro cúbico; "m" es metro; "rpm" es revoluciones por minuto; "AAPE" es copoliéster aromático alifático y, tal como se usa en el presente documento en los ejemplos, se refiere a poli(adipato de tetrametileno-co-tereftalato) en el que el porcentaje molar de adipato con respecto a tereftalato es de 55/45. PLA es poli(ácido láctico). La temperatura de deflexión térmica (HDT), a 455 kilopascales (aproximadamente 66 psi), se determinó de acuerdo con la norma ASTM D648 y se mide en psi. La resistencia al impacto Izod con muesca y sin muesca se determinó a 23 °C según la norma ASTM D256. El módulo de flexión (módulo de flexibilidad), la deformación del rendimiento y la tensión de rendimiento se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D790. Las propiedades de tracción se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D638. Los valores de Izod con muesca y sin muesca se dan en pie-libras fuerza por pulgada (53 julios por metro = 1 pie-libra fuerza por pulgada).

Ejemplos

Los artículos moldeados proporcionados por la presente invención y la preparación de los mismos, que incluye la preparación de poliésteres representativos, se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. Las temperaturas de transición vítrea (Tg) de las combinaciones se determinaron usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC) TA Instruments 2950 a una velocidad de barrido de 20 °C/minuto.

En los siguientes ejemplos, las combinaciones se prepararon por el método general: las combinaciones de PLA y AAPE se prepararon mezclando en una extrusora de un solo husillo Sterling de 1,25 pulgadas. El procedimiento típico es de la siguiente manera: se secan los materiales durante la noche a temperaturas entre 60 y 70 °C a menos de 50 ppm de contenido de humedad. Se combinaron los componentes en una bolsa y luego se añadieron a la velocidad deseada usando un alimentador AccuRate a través de una tolva en el tambor de la extrusora. Se moldearon las combinaciones preparadas en una máquina de moldeo por inyección Toyo 90 en las siguientes condiciones. Estas condiciones no deben considerarse las condiciones ideales, pero son típicas de las que pueden usarse en mezclas de este tipo: Temperatura de la boquilla = 200 °C; Temperatura de la zona 1 = 200 °C; Temperatura de la zona 2 = 200 °C; Temperatura de la zona 3 = 200 °C; Temperatura de la zona 4 = 200 °C; Temperatura de fusión = 200 °C; Presiones de inyección y retención - 900 psig; Temperaturas del molde - 25 °C; Velocidad del husillo - 150 rpm.

La presión de fusión y los amperios de la extrusora variaron dependiendo de la composición, pero oscilaron entre 100 y 150 psi y 4 y 10, respectivamente.

Posteriormente, la hebra de material que salía de la extrusora se enfrió en agua y se cortó con un granulador.

Tabla I

Caracterización de materiales de partida

DSC (°C)								Viscosidad de cizallamiento cero a 190 °C
Material	Calidad	IV en PM95	Primer calentamiento		Enfriamiento	Segundo calentamiento		Poise
			Tg	Tm	Tcc	Tg	Tm	
AAPE	POLÍMERO Eastar Bio	1,061	-31	50,111	25	-31	113	4323
AAPE	Ecoflex	1,155	-33	104	16	-30	108	21110
PLA	PLA 5429B	1,388	63	151		58		36460
PLA	PLA TE4000	1,105	66	167		62	165	10784
Concentrado de carga	BI008-A		-33	77,112	64	-34	114	

Viscosidad de cizallamiento cero a 190 °C

Nota – el concentrado de la carga es POLÍMERO Eastar Bio compuesto como un concentrado con el 50 % en peso de carbonato de calcio

(El polímero Eastar Bio se define como que contiene el 55 % en moles de ácido adípico, el 45 % en moles de ácido tereftálico y el 100 % en moles de 1,4-butanodiol, en el que los porcentajes en moles totales para los componentes de diácido equivalen al 100 % en moles y los porcentajes en moles para los componentes de diol equivalen al 100 % en moles. El polímero Ecoflex vendido por BASF contiene los mismos componentes que Eastar Bio pero también se cree que contiene una pequeña cantidad de agente de ramificación. PLA 5429B y PLA TE-4000 son ambos poli(ácido láctico) pero tienen viscosidades diferentes tal como se muestra en la tabla I. B1008A es el 50 % en peso de Eastar Bio y el 50 % en peso de carbonato de calcio).

Tabla II

Caracterización de la combinación

Ej.	AAPE	% de PLA	% de B1008A	Izod			
				0 °C, con muesca Prom. de energía en todos los modos [ft-lb/in]	0 °C, sin muesca Prom. de energía en todos los modos [ft-lb/in]	23 °C, con muesca Prom. de energía en todos los modos [ft-lb/in]	23 °C, sin muesca Prom. de energía en todos los modos [ft-lb/in]
1	65	25	10	10,73	14,06	8,45	11,62
2*	15	75	10	0,88	11,77	1	15,49
3*	75	25	0	9,92	12,51	8,46	8,76
4*	50	50	0	2,81	31,75	4,31	21,54
5*	25	75	0	1,67	9,27	1,93	20,71
6*	15	85	0	0,58	5,36	0,58	5,18
7	65	25	10	10,13	11,82	7,95	8,97
8*	15	75	10	0,74	13,39	0,88	16,54
9*	75	25	0	8,05	13,11	6,16	8,76
10*	50	50	0	2,25	21,42	3,12	22,13
11*	25	75	0	1,07	10,65	1,19	22,7
12*	15	85	0	0,58	6,03	0,56	5,12
13	65	25	10	11,74	14,38	10,09	11,65
14*	15	75	10	0,68	14,69	0,64	17,7
15*	75	25	0	11,24	16,93	9,05	12,81
16*	25	75	0	0,97	9,91	1,08	12,73
17*	15	85	0	0,58	5,8	0,57	5,32

En los ejemplos 1-6 AAPE es Eastar Bio y PLA es Cargill-Dow 5429B

En los ejemplos 7-12 AAPE es Eastar Bio y PLA es Unitika TE4000

En los ejemplos 13-17 AAPE es ECOFLEX y PLA es Cargill-Dow 5429B

*Ejemplos de referencia

(El polímero Eastar Bio es una composición que comprende ácido tereftálico en la cantidad del 45 % en moles, ácido adípico la cantidad del 55 % en moles y 1,4-butanodiol en la cantidad del 100 % en moles, en la que los porcentajes en moles de diol equivalen a un total del 100 % en moles y los porcentajes en moles de diácido equivalen a un total del 100 % en moles. B1008A es el 50 % en peso de Eastar Bio y el 50 % en peso de carbonato de calcio.)

Tabla III
Barras moldeadas – Propiedades mecánicas generales

Combinación	% de Bio	% de Pla	% de B1008A	Temp. Establecida (°C)	Prop. de flex. 23 °C, ASTM D790				Propiedades de tracción-ASTM D638 23 °C				HDT		Resistencia al impacto Izod – Energía promedio para todos los modos [ft-lb/in]			
					Mod. de flex [psi]	Def. del rendim. [%]	Tens. del rendim. [psi]	Energ./Vol. @Brk [lb/in ²]	Def. del rendim. [%]	Tens. del rendim. [psi]	T [°C]	Con muesca	Sin muesca	0 °C	23 °C	23 °C		
18*	90	0	10	160	15.636	9	938		22,5	1,077	41	43	6,2	7,0	4,7	6,0		
20*	90	0	10	200	14.542	10	993		26,1	1,119	38	44	6,3	6,4	4,6	5,4		
21	65	25	10	160	42.540	8	1,768		19,0	1,408	40	47	10,1	14,5	7,9	12,0		
22	65	25	10	200	43.389	9	1,787	3,114	17,2	1,456	41	48	10,7	14,1	8,5	11,6		
23*	40	50	10	160	164.081	6	4,781	2,115	7,5	3,104	49	52	2,3	32,5	3,2	31,2		
24*	40	50	10	200	159.784	6	4,777	2,077	7,1	3,218	51	54	2,5	30,6	3,6	31,3		
25*	15	75	10	170	375.847	4	9,709	715	3,4	7,068	50	52	1,0	11,5	1,1	15,5		
26*	15	75	10	200	404.006	4	10,431	723	3,4	7,343	52	53	0,9	11,8	1,0	15,5		
27*	0	90	10	170	492.017	4	12,649	372	3,2	8,519	51	52	0,7	8,5	0,8	8,8		
28*	0	90	10	200	490.769	4	12,551	660	3,1	8,486	52	54	0,6	8,5	0,8	9,5		
29*	75	25	0	170	39.575	9	1,779		17,9	1,410	40	47	9,8	11,9	7,6	10,4		
30*	75	25	0	200	43.321	9	1,810	4,263	17,9	1,418	42	51	9,9	12,5	8,5	8,8		
31*	50	50	0	170	145.572	6	4,747	1,994	6,3	3,165	49	53	2,7	33,0	3,8	25,7		
32*	50	50	0	200	149.530	6	4,665	1,064	6,3	3,048	51	53	2,8	31,0	4,3	21,5		
33*	25	75	0	170	335.923	4	8,895	604	3,4	6,819	50	53	1,6	16,6	1,6	28,2		
34*	25	75	0	200	329.314	4	8,903	554	3,4	6,782	52	53	1,7	9,3	1,9	20,7		
35*	15	85	0	170	419.177	4	11,377	426	3,7	8,746	50	54	0,6	5,7	0,7	4,7		
36*	15	85	0	200	428.006	4	11,882	482	3,6	8,876	52	54	0,6	5,4	0,6	5,2		
37*	0	100	0	170	517.227	4	14,052	650	3,7	10,017	51	54	0,5	5,0	0,6	4,2		
38*	0	100	0	200	510.123	4	13,936	494	3,5	9,876	53	54	0,6	5,0	0,6	4,1		

(En los ejemplos 18-38 - el AAPE es Eastar Bio y el PLA es Cargill-Dow 5429B.

B1008A es el 50 % en peso de Eastar Bio y el 50 % en peso de carbonato de calcio)

5

*Ejemplos de referencia

Basándose en los datos anteriores está claro que las composiciones de interés en el presente documento son únicas y dependen de la razón de combinación de AAPE/PLA y no de la naturaleza del PLA o el AAPE en sí mismos.

10

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado por inyección que comprende una combinación de polímeros que comprende:
 - (A) el 70-80 % en peso, basándose en el peso total de polímero (A) y polímero (B), de al menos un polímero biodegradable flexible (A) que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C,
 - (B) el 20-30 % en peso, basándose en el peso total de polímero (A) y polímero (B), de al menos un polímero biodegradable rígido (B) que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 10 °C, que es un biopolímero basado en poli(ácido láctico), y
 - (C) el 5-30 % en peso, basándose en el peso total de la combinación de polímeros, de carbonato de calcio, en el que dicha combinación de polímeros tiene una resistencia al impacto Izod con muesca según la norma ASTM D256 de al menos 397,5 J/m (7,5 pie libra fuerza/pulgada) a 0 °C.
2. Artículo según la reivindicación 1, en el que dicho polímero (A) se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos-aromáticos, poliésteres alifáticos que comprenden unidades repetidas que tienen al menos 5 átomos de carbono, policaprolactona y polímeros alifáticos a base de succinato.
3. Artículo según las reivindicaciones 1, en el que dicho polímero (A) se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos-aromáticos, polihidroxicvaleratos, polihidroxi butirato-hidroxicvaleratos, policaprolactona, poli(succinato de butileno), poli(adipato-succinato de butileno) y poli(succinato de etileno).
4. Artículo según la reivindicación 1, en el que dicho al menos es un polímero (A) es un poliéster alifático-aromático.
5. Artículo según la reivindicación 4, en el que dicho al menos un polímero (A) es un poliéster alifático-aromático que comprende:
 - (1) residuos de diácido que comprenden del 1 al 65 por ciento en moles de uno o más residuos de ácido dicarboxílico aromático; y del 99 al 35 por ciento en moles de uno o más residuos de ácido dicarboxílico no aromático seleccionados del grupo que consiste en residuos de ácidos dicarboxílicos alifáticos que contienen desde 4 hasta 14 átomos de carbono y residuos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que contienen desde 5 hasta 15 átomos de carbono; en el que el porcentaje en moles total de residuos de diácido es igual al 100 por ciento en moles; y
 - (2) residuos de diol seleccionados del grupo que consiste en uno o más dioles alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, éteres de polialquileno que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y dioles cicloalifáticos que contienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono; en el que el porcentaje en moles total de residuos de diol es igual al 100 por ciento en moles.
6. Artículo según la reivindicación 5, en el que los residuos de ácido dicarboxílico aromático se seleccionan del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico, o mezclas de los mismos.
7. Artículo según la reivindicación 6, en el que dicho copoliéster alifático-aromático comprende del 25 al 65 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico.
8. Artículo según la reivindicación 5, en el que dicho uno o más residuos de ácido dicarboxílico no aromático se seleccionan del grupo que consiste en ácido adipico, ácido glutárico o mezclas de los mismos.
9. Artículo según la reivindicación 8, en el que dicho uno o más copoliéster alifático-aromático comprende del 75 al 35 por ciento en moles de ácido(s) dicarboxílico(s) no aromático(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en ácido adipico o ácido glutárico.
10. Artículo según la reivindicación 2, en el que dicho uno o más residuo(s) de diol de poliéster (A) se seleccionan del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, polietilenglicol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, tiodietanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, trietilenglicol o tetraetilenglicol.
11. Artículo según la reivindicación 5, en el que dichos residuos de diácido y diol de dicho copoliéster alifático-aromático consisten esencialmente en:
 - (1) residuos de ácido dicarboxílico aromático que comprenden del 25 al 65 por ciento en moles de residuos

de ácido tereftálico y del 75 al 35 por ciento en moles de residuos de ácido dicarboxílico no aromático; y
(2) residuos de diol que consisten en dioles alifáticos.