



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102008901611907
Data Deposito	26/03/2008
Data Pubblicazione	26/09/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

POLIESTERE BIODEGRADABILE, SUO PROCESSO DI PREPARAZIONE E PRODOTTI
COMPRENDENTI DETTO POLIESTERE.

“POLIESTERE BIODegradabile, SUO PROCESSO DI PREPARAZIONE E PRODOTTI COMPRENDENTI DETTO POLIESTERE.”

A nome della ditta NOVAMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Via G. Fauser 8, 28100 Novara (NO); A mezzo mandatario Dr. Enrico Zanolì, domiciliato c/o Zanolì & Giavarini S.r.l., in Via Melchiorre Gioia 64, 20125 Milano.

* * * * *

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce a un poliestere biodegradabile particolarmente adatto per l'extrusion coating, comprendente unità derivanti da almeno un diacido e almeno un diolo, con ramificazioni lunghe (isometriche rispetto alle catene principali del poliestere) ed essenzialmente privo di geli caratterizzato, rispetto a poliesteri biodegradabili tradizionali di viscosità simile, da più alta resistenza del fuso (melt strength), più alto rapporto di stiro a rottura (breaking stretching ratio), più basso neck-in ed inoltre caratterizzato da ottima adesione alla carta, eccellente saldabilità e processabilità su impianti di extrusion coating.

Il poliestere biodegradabile in accordo all'invenzione è ottenibile mediante un processo di estrusione reattiva a partire da un poliestere precursore comprendente unità derivanti da almeno un diacido ed almeno un diolo sostanzialmente lineare con definita viscosità e concentrazione di siti reattivi quali preferibilmente gruppi funzionali terminali che, grazie a specifici reattivi in grado di reagire con tali siti reattivi, permettono di trasformare poche catene del poliestere precursore in ramificazioni isometriche del poliestere stesso. Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un prodotto laminato costituito da almeno un supporto, preferibilmente cartaceo, e da almeno un primo strato costituito dal poliestere secondo l'invenzione.

Stato della tecnica

La laminazione di supporti cartacei con materiali polimerici è un processo estremamente utile

perché consente di migliorare la tenacità, la resistenza all'acqua e le proprietà barriera della carta. Laminati cartacei con polimeri, come per esempio polietilene, tuttavia non sono facilmente riciclabili o smaltibili poiché il polietilene può essere separato dalla carta solo con grandi difficoltà durante il processo di riciclaggio. Il riciclo o lo smaltimento dello strato polimerico liberato durante il trattamento rappresenta quindi un problema molto serio dei laminati cartacei a fine ciclo di vita.

US2006/0051603 A1 descrive laminati cartacei con poliesteri da diacido-diolo. L'utilizzo di polimeri di questo tipo è vantaggioso poiché, una volta separati dalla carta, essi possono essere compostati. In alternativa, l'intero prodotto laminato può essere compostato.

US20006/0051603 A1 tuttavia descrive un laminato contenente almeno due strati polimerici costituiti da due diversi poliesteri aventi differente comportamento termico e diverse proprietà di adesione alla carta.

Descrizione dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce ad un poliestere biodegradabile particolarmente adatto per l'extrusion coating comprendenti unità derivanti da almeno un diacido ed almeno un diolo con ramificazioni a catena lunga sostanzialmente privo di geli avente Temperatura di fusione da 70 a 160 °C, Modulo Elastico da 40 a 1000 MPa, caratterizzato allo stato fuso da Viscosità di Taglio (shear viscosity) da 800 a 1600 Pas ad un gradiente di scorrimento $\gamma = 100 \text{ s}^{-1}$ misurata con un capillare avente diametro = 1mm ed L/D=30, Costante di Stabilità Termica minore di $0,8 \times 10^{-4}$ a 180 °C, Resistenza del Fuso > 2,5 g a 180°C, Rapporto di Stiro a Rottura > 30 a 180°C avente peso molecolare medio ponderale M_w misurato tramite GPC compreso fra 120000 e 180000. Il poliestere biodegradabile suddetto è ottenibile mediante un processo di estrusione reattiva a partire da un poliestere precursore da diacido-diolo sostanzialmente lineare con MFI di 5 - 30 dl/g a 190°C e 2,16 Kg, avente peso molecolare medio ponderale misurato tramite GPC compreso fra 60000 e 120000 e con un contenuto di

siti attivi quali insaturazioni in quantità di 0,1-1 % in moli misurati tramite H1 NMR 300 MHz e/o di gruppi acidi terminali in quantità di 35-150 meq di KOH, detto processo di estrusione reattiva essendo effettuato mediante l'aggiunta di un composto scelto fra perossidi, epossidi e carbodiimidi.

In generale detto poliestere biodegradabile può essere descritto come "coating grade" in quanto lavorabile con apparecchiature per extrusion coating normalmente utilizzate per la laminazione di carta con polietilene. Preferibilmente il poliestere "coating grade" è ottenuto mediante aggiunta di perossidi organici ad un poliestere sostanzialmente lineare.

La presente invenzione si riferisce inoltre ad un prodotto laminato comprendente almeno un supporto, preferibilmente cartaceo, ed almeno un primo strato comprendente il poliestere biodegradabile per extrusion coating secondo l'invenzione.

Preferibilmente, il poliestere biodegradabile da diacido-diolo con ramificazioni a catena lunga ed essenzialmente privo di geli secondo la presente invenzione è ottenibile mediante un processo di estrusione reattiva, detto processo di estrusione reattiva essendo effettuato mediante l'aggiunta di perossidi in quantità nel range tra 0,005 e 0,09% e preferibilmente tra 0,01 e 0,05% in peso rispetto al poliestere precursore, epossidi in quantità di 0,05-1 %, preferibilmente 0,2-0,5 % in peso rispetto al poliestere precursore, carbodiimidi in quantità di 0,05-1 % preferibilmente 0,2-0,5 % in peso rispetto al poliestere precursore.

Esempi di perossidi che possono essere vantaggiosamente utilizzati sono scelti nel gruppo dei dialchil perossidi come per esempio: benzoil perossido, lauroil perossido, isononanoil perossido, di-(t-butilperossiisopropil)benzene, t-butil perossido, dicumil perossido, alfa,alfa'-di(t-butilperossi)diisopropilbenzene, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperossi)esano, t-butil cumil perossido, di-t-butilperossido, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperossi)es-3-ino, di(4-t-butilcicloesil)perossi dicarbonato, dicetil perossidicarbonato, dimiristil perossidicarbonato, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperossosonano, di(2-etilesil)perossidicarbonato e loro miscele.

Esempi di epossidi che possono essere vantaggiosamente utilizzati sono tutti i poliepossidi da oli epossidati e/o da stirene – glicidiletere-metilmetacrilato, glicidiletere metilmetacrilato, compresi in un range di pesi molecolari tra 1000 e 10000 e con un numero di epossidi per molecola nel range da 1 a 30 e preferibilmente tra 5 e 25, e gli epossidi scelti nel gruppo comprendente: dietilenglicole diglicidiletere, polietilenglicole diglicidil etere, glicerolo poliglicidil etere, diglicerolo poliglicidil etere, 1,2-epossibutano, poliglicerolo poliglicidil etere, isoprene diepossido, e diepossidi cicloalifatici, 1,4-cicloesandimetano diglicidil etere, glicidil 2-metilfenil etere, glicerolo propossilatotriglicidil etere, 1,4-butandiolo diglicidil etere, sorbitolo poliglicidil etere, glicerolo diglicidil etere, tetraglicidil etere di meta-xilendiammina e diglicidil etere del bisfenolo A e loro miscele.

Possono essere anche utilizzati catalizzatori per rendere più elevata la reattività dei gruppi reattivi. Nel caso dei poliepossidi possono essere ad esempio utilizzati Sali di acidi grassi. Particolarmente preferiti sono stearati di calcio e di zinco. Esempi di carbodiimmidi che possono essere vantaggiosamente utilizzati sono scelti nel gruppo comprendente: poli(cicloottilene carbodiimide), poli(1,4-dimetilencicloesilene carbodiimide), poli(cicloesilene carbodiimide), poli(etilene carbodiimide), poli(butilene carbodiimide), poli(isobutilene carbodiimide), poli(nonilene carbodiimide), poli(dodecilene carbodiimide), poli(neopentilene carbodiimide), poli(1,4-dimetilene fenilene carbodiimide), poli(2,2',6,6', tetraisopropildifenilene carbodiimide) (Stabaxol[®] D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3 –fenilene carbodiimide) (Stabaxol[®] P-100), poli(2,6 diisopropil-1,3-fenilene carbodiimide) (Stabaxol[®] P), poli (tolil carbodiimide), poli(4,4'- difenilmetano carbodiimide), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenilene carbodiimide), poli(p-fenilene carbodiimide), poli(m-fenilene carbodiimide), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano carbodiimide), poli(naftilene carbodiimide), poli(isoforone carbodiimide), poli(cumene carbodiimide), p-fenilene bis(etilcarbodiimide), 1,6-esametilene bis(etilcarbodiimide), 1,8-ottametilene bis(etilcarbodiimide), 1,10-

decametilene bis(etilcarbodiimide), 1,12 dodecametilene bis(etilcarbodiimide) e loro miscele. Preferibilmente, il poliestere da diacido-diolo secondo la presente invenzione ha temperatura di fusione di 100-145 °C, modulo elastico di 50-600 MPa, ed è caratterizzato allo stato fuso da viscosità di taglio (shear viscosity) di 1000-1250 Pas ad un gradiente di scorrimento $\gamma=100 \text{ s}^{-1}$, resistenza del fuso >3 e più preferibilmente $>3,5$ g a 180 °C, rapporto di stiro a rottura >45 e più preferibilmente >50 a 180 °C e peso molecolare medio ponderale M_w preferibilmente fra 130000 e 160000.

Il poliestere biodegradabile secondo la presente invenzione mostra sorprendentemente una Resistenza del fuso a 240°C dell'ordine di circa due volte il valore dello stesso parametro di un grado LDPE per "extrusion coating" MFI=7 dl/g a 300°C .

Il poliestere da diacido-diolo secondo l'invenzione può essere preferibilmente ottenuto per mezzo di un processo di estrusione reattiva a partire da un poliestere precursore sostanzialmente lineare con MFI di 7-20 e più preferibilmente 9-15 dl/g a 190°C e 2,16 Kg, viscosità di taglio (shear viscosity) di 500 - 700 Pas con gradiente di scorrimento $\gamma = 100 \text{ s}^{-1}$ e peso molecolare medio ponderale M_w preferibilmente fra 90000 e 110000. Il processo di estrusione reattiva deve permettere che poche catene del poliestere sostanzialmente lineare precursore diventino ramificazioni del poliestere secondo l'invenzione grazie a reagenti in grado di sfruttare i siti reattivi del poliestere precursore, quali per esempio i gruppi funzionali, preferibilmente terminali, con una concentrazione compatibile con l'ottenimento di un poliestere essenzialmente privo di geli quale il poliestere secondo l'invenzione.

Preferibilmente, il poliestere biodegradabile secondo l'invenzione è ottenibile mediante un processo di estrusione reattiva a partire da un poliestere precursore sostanzialmente lineare con un contenuto di insaturazioni di 0,3-0,8 % e più preferibilmente 0,4-0,7 % in moli misurate tramite ^1H NMR 300 MHz.

Particolarmente preferiti sono i poliesteri con insaturazioni terminali.

Per quanto concerne la misura del contenuto di insaturazioni, essa può essere effettuata tramite ^1H NMR 300 MHz utilizzando una sequenza impulso-acquisizione caratterizzata da una fase dell'impulso di 30° ; una ampiezza spettrale = 4 kHz; un delay di 5 secondi ed effettuando 6000 scansioni.

Le insaturazioni possono essere generate in situ nella fase di polimerizzazione o di lavorazione del polimero precursore o attraverso l'inserimento di opportuni monomeri insaturi...

Preferibilmente, il poliestere biodegradabile secondo l'invenzione è ottenibile mediante un processo di estrusione reattiva a partire da un poliestere precursore sostanzialmente lineare avente un contenuto di gruppi acidi terminali in quantità di 40-70 meq di KOH.

Detti poliesteri precursori da diacido-diolo o da idrossiacidi con più di 4 atomi di carbonio, sostanzialmente lineari sono vantaggiosamente scelti fra i poliesteri biodegradabili alifatici ed alifatico-aromatici.

Per quanto concerne i poliesteri alifatici da diacido-diolo, essi sono ottenuti a partire da diacidi alifatici e da dioli alifatici.

Per quanto riguarda i poliesteri alifatico-aromatici, essi presentano parte aromatica costituita principalmente da acidi aromatici polifunzionali, parte alifatica costituita da diacidi alifatici e dioli alifatici e loro miscele.

Per acidi aromatici polifunzionali si intendono i composti aromatici dicarbossilici del tipo acido ftalico e loro esteri, preferibilmente acido tereftalico.

Per diacidi alifatici si intendono acidi dicarbossilici alifatici con numero di carboni da C_2 a C_{13} e loro esteri quali acido ossalico, acido malonico, acido succinico, acido glucarico, acido adipico, acido pimelico, acido suberico, acido azelaico, acido sebacico, acido undecanoico, acido dodecanoico e acido brassilico.

Sono preferiti gli acidi dicarbossilici da fonte rinnovabile loro esteri e loro miscele, quali

acido sebacico, acido azelaico e acido brassilico, più preferibilmente l'acido sebacico.

Nei poliesteri del tipo diacido-diolo secondo la presente invenzione per dioli si intendono composti recanti due gruppi idrossilici. Preferiti sono i dioli alifatici C_2 a C_{13} .

Esempi di dioli alifatici includono: 1,2-etandiolo, 1,2-propandiolo, 1,3-propandiolo, 1,4-butandiolo, 1,5-pentandiolo, 1,6-esandiolo, 1,7-eptandiolo, 1,8-octandiolo, 1,9-nonandiolo, 1,10-decandiolo, 1,11-undecandiolo, 1,12-dodecandiolo, 1,13-tridecandiolo, 1,4-cicloesandimetanolo, neopentilglicole, 2-metil-1,3-propandiolo, dianidrosorbitolo, dianidromannitolo, dianidroiditolo, cicloesandiolo, cicloesanmetandiolo e loro miscele. Il butandiolo e l'etilenglicole e loro miscele sono particolarmente preferiti.

I poliesteri alifatico aromatici sostanzialmente lineari sono caratterizzati da un contenuto di acidi aromatici compreso tra 45 e 60 % in moli, preferibilmente compreso tra 50 e 60 % in moli.

Vantaggiosamente, ai polimeri precursori possono essere aggiunti ramificanti in quantità minore di 0,5 %, preferibilmente minore di 0,2 %. Detti ramificanti sono scelti nel gruppo delle molecole polifunzionali quali per esempio poliacidi, polioli e loro miscele.

Esempi di poliacidi sono: Acido 1,1,2 etantricarbossilico, acido 1,1,2,2 etantetracarbossilico, acido 1,3,5 pentatricarbossilico, acido 1,2,3,4 ciclopentatetracarbossilico, Acido malico, Acido citrico, acido tartarico, acido 3-idrossiglutarico, acido mucico, acido triidrossiglutarico, acidoidrossiisofthalico, loro derivati e loro miscele.

Esempi di polioli sono: glicerolo, esantriolo, pentaeritritolo, sorbitolo, trimetiloletano, trimetilopropano, mannitolo, 1,2,4 butantriolo, xilitolo, 1,1,4,4-tetrakis(idrossimetil)cicloesano, arabitolo, adonitolo, iditolo e loro miscele.

I poliesteri alifatici ed alifatico-aromatici dell'invenzione possono contenere comonomeri del tipo idrossiacido in percentuali non superiori al 30% e preferibilmente non superiore al 20%, sia random che a blocchi.

Preferiti sono gli idrossiacidi del tipo dell'acido D ed L lattico, glicolico, butirrico, valerico, esanoico, eptanoico, ottanoico, nonanoico, decanoico, undecanoico, dodecanoico, tridecanoico, tetradecanoico, pentadecanoico, esadecanoico, eptadecanoico e ottadecanoico.

Preferiti sono gli idrossiacidi del tipo con 3 o 4 carboni nella catena principale.

Anche se in misura meno preferita possono essere oggetto dell'invenzione anche poliesteri del tipo idrossiacido con carboni nella catena principale mediamente superiori a 4.

Fanno parte dell'invenzione anche miscele dei diversi poliesteri dell'invenzione.

I poliesteri biodegradabili secondo l'invenzione sono biodegradabili secondo la norma EN 13432.

Le caratteristiche chimico fisiche del poliestere secondo la presente invenzione sono tali da garantire durante il processo di extrusion coating una buona resistenza e stabilità termica del fuso, un basso neck-in (differenza tra la larghezza dello strato laminare polimerico all'uscita dell'estrusore e la larghezza dello strato laminare polimerico sul supporto cartaceo) una limitata variazione della sezione trasversale del film di fuso (c.d. draw-resonance), un elevato rapporto di stiro a rottura (Breaking Stretching Ratio) nonché un accettabile assorbimento motore dell'estrusore.

Per quanto riguarda la misurazione della viscosità del fuso, η , viene utilizzata la norma ASTM D-3835-90 "Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer"

Per quanto riguarda la costante di stabilità termica (K) del fuso essa viene misurata mantenendo il fuso ad una data temperatura e misurando, a due tempi diversi, i valori di viscosità del fuso. La costante di stabilità termica (K), viene espressa come $(\ln(\eta_1/\eta_2))/(t_2 - t_1)$ vale a dire rapporto tra logaritmo naturale di (η_1/η_2) e differenza $(t_2 - t_1)$ dove t_1 e t_2 indicano due differenti tempi di permanenza del fuso alla temperatura di test e η_1 ed η_2 le rispettive viscosità del fuso.

Per quanto concerne la Resistenza del fuso ed il Rapporto di stiro a rottura essi vengono misurati utilizzando un capillare di diametro 1 mm ed $L/D=30$ ed uno stiro ad un accelerazione costante di 12 mm/sec^2 . Il valore del rapporto di stiro a rottura è rappresentato dal valore massimo del rapporto di stiro prima della zona di risonanza della curva tensile in elongazione del polimero.

La caratteristica Resistenza del fuso dei poliesteri da diacido-diolo secondo l'invenzione è in particolare legata alla presenza di ramificazioni a catena lunga. Detta caratteristica permette al polimero di essere utilizzato con estrema efficacia nelle comuni apparecchiature per extrusion coating assicurando bassi valori di neck-in anche a spessori molto piccoli della lamina di fuso, alte velocità di lavorazione ed alte temperature.

Il processo di estrusione reattiva secondo la presente invenzione porta infatti i fusi ad assumere curve di flusso simili alle curve di poliesteri commerciali (quale ad esempio l'Ecoflex®) della BASF AG ma con resistenza del fuso completamente differenti. I poliesteri biodegradabili secondo l'invenzione sono infatti in grado di resistere alle forze tensili applicate anche a temperature molto più alte delle temperature di fusione dei normali poliesteri in commercio consentendo quindi sia una drastica riduzione dei fenomeni di neck-in che la stabilità geometrica della tendina del fuso necessaria per il processo industriale di extrusion coating.

I poliesteri biodegradabili secondo l'invenzione, grazie alla combinazione di una buona fluidità, di una alta elasticità, di una elevata resistenza del fuso e dell'alto rapporto di stiro a rottura permettono di produrre film estremamente sottili con una stabilità del fuso più alta del PVC per pellicole per alimenti. Questi film possono essere caratterizzati anche da elevata trasparenza, in particolare quando il processo di estrusione reattiva viene condotto utilizzando come specie reattiva i perossidi, in quanto aggiunti in piccole quantità.

L'elevata stabilità termica del fuso dei poliesteri secondo l'invenzione consente di produrre

laminati cartacei con processi di extrusion coating a temperature fino a 300° C. Tali temperature sono del tutto confrontabili con quelle utilizzate negli impianti convenzionali che utilizzano polietilene. Questa elevata stabilità termica insieme alla elevata stabilità della tendina di fuso all'uscita dell'estrusore (c.d. web stability) rappresentano un elemento di chiara distinzione del polimero per extrusion coating secondo l'invenzione rispetto ai comuni poliesteri biodegradabili in commercio quali ad esempio Eastar-bio® della Eastman Chemical, o Acidi Polilattici non possono comunque essere lavorati a temperature così elevate a causa della loro minore stabilità termica.

I valori di viscosità allo stato fuso dei poliesteri secondo l'invenzione permettono inoltre una efficace adesione ai supporti di tipo cartaceo. Essi sono anche in grado di assicurare una elevata produttività alle usuali temperature di lavorazione, senza per questo pregiudicare la stabilità termica del polimero.

Le sopra richiamate caratteristiche chimico-fisiche permettono al poliestere secondo la presente invenzione di poter essere efficacemente alimentato ad impianti per extrusion coating convenzionali tipicamente utilizzati per il polietilene senza particolari modifiche nella struttura e nelle condizioni di utilizzo dei macchinari. La specifica combinazione di proprietà termiche, elastiche e reologiche del polimero secondo l'invenzione consente infatti di definirlo "coating grade". Questo permette di apprezzare una ulteriore significativa differenza del polimero secondo l'invenzione rispetto ai comuni poliesteri, del tipo Eastar-bio® ed Ecoflex®, che invece presentano significative difficoltà nell'essere lavorati sui comuni impianti per extrusion coating, soprattutto per i problemi di neck-in e instabilità della tendina di fuso, se non a seguito di modifiche particolarmente complesse.

In una forma di realizzazione particolarmente preferita, il poliestere biodegradabile da diacido-diolo con ramificazioni a catena lunga ed essenzialmente privo di geli è ottenuto mediante estrusione reattiva con perossidi organici.

In una forma particolarmente preferita il prodotto laminato secondo la presente invenzione è costituito da almeno un supporto e da almeno un primo strato comprendente almeno l'80 % del poliestere biodegradabile per extrusion coating secondo l'invenzione.

Il poliestere biodegradabile secondo l'invenzione può naturalmente essere mescolato con altri polimeri biodegradabili e non.

Tipi di polimeri che possono essere blendati con i poliesteri dell'invenzione includono poliolefine, poliammidi, poliesteri alifatici ed alifatici aromatici, polibutilentereftalato, polietilentereftalato e politrimetilentereftalato nonché loro combinazioni. Altri polimeri possono essere amidi e amidi modificati destrutturati e complessati come descritti nei brevetti Novamont, polialcoli e derivati, idrossipropilcellulosa, cellulosa acetato, cellulosa propionato, cellulosa butirrato, cellulosa alcanati e loro combinazioni sia come copolimeri che blends, plastificanti o meno, esteri della cellulosa in generale, poliesteri alifatici biodegradabili, eteri, uretani, poliesteri alifatico-aromatici. Nel caso di polioli e derivati si considerano inclusi PVOH tal quale e modificato con plastificanti come glicerolo, etilenglicol, pentaeritritolo, sorbitolo, mannitolo etc e loro combinazioni anche con polialcheneossi acrilato disponibile come Vinex dell' Air Products and Chemicals. Un esempio di derivato dell'idrossipropilcellulosa o idrossipropilamido include idrossipropil cellulosa – cellulosa etere non ionica, del tipo KLUCEL prodotta da Hercules. Gli esteri della cellulosa includono gli acetati (Tenites Eastman compresi anche i propri nati e butirrati), cellulosa acetato propionato, e cellulosa acetato butirrato. Esempi di poliesteri alifatici biodegradabili includono poliidrossi butirrato (PHB), poliidrossi butirrato-valerato (PHBV), poliidrossibutirrati alcanati del tipo C₆-C₂₂, policaprolattone, polibutilene succinato sul mercato come Bionolle 1000 Showa, polibutilensuccinato-adipato, tipo Bionolle 3000 Showa, acido poliglicolico (PGA), vari gradi di acido polilattico (PLA), polibutilene ossalato, polietilene adipato, poliparadiossanone,. Esempi di eteri includono polipropilene ossido e

copolimeri del polipropilene ossido e polietilene ossido e copolimeri del polietilenossido. Esempi di policarbonati includono polietilene carbonato, polibutilene carbonato, e politrimetilene carbonato e loro derivati. Esempi di uretani includono uretani da poliesteri e polieteri e loro miscele. I poliesteri alifatico-aromatici includono polibutilene succinato-co-tereftalato tipo *Biomax* Dupont. In una forma particolarmente preferita, detti polimeri possono essere miscelati in quantità inferiori al 20% in peso al poliestere biodegradabile secondo l'invenzione.

Il poliestere biodegradabile secondo l'invenzione può essere inoltre mescolato con additivi di processo quali ad esempio agenti distaccanti, plastificanti, filler, lubrificanti, agenti nucleanti e tensioattivi, agenti antistatici, pigmenti ed additivi per migliorare l'adesione. Può anche essere additivato con additivi polimerici di basso peso molecolare noti per aumentare la appiccicosità del film, come nel caso di pellicole per alimenti auto sigillanti.

Per quanto concerne gli agenti distaccanti, essi possono essere aggiunti al poliestere secondo l'invenzione per favorire il distacco dello strato polimerico superficiale del laminato cartaceo dal chill roll dell'impianto di extrusion coating. Generalmente infatti il chill roll dovrebbe essere tenuto a temperatura alta senza però creare problemi di adesione del polimero al rullo. Questo approccio previene fenomeni di condensazione sul chill roll. Nel caso del poliestere dell'invenzione il chill roll è generalmente tenuto a temperatura uguale o maggiore a quella ambiente. La temperatura di transizione vetrosa del poliestere dell'invenzione è generalmente sotto quella del chill roll. Per questa ragione può essere utile introdurre additivi che permettano una significativa riduzione dell'adesione al chill roll.

Tali additivi possono essere introdotti in due maniere: o introducendo polimeri capaci di formare particelle disperse nel fuso del poliestere dell'invenzione avente una temperatura di transizione vetrosa più alta della temperatura del chill roll e con una viscosità alta a bassi shear o introducendo uno o più agenti distaccanti (sia direttamente che come masters) che

migrati alla superficie creano uno strato sottile che permette di evitare fenomeni di appiccicamento.

Nel caso di introduzione di polimeri capaci di formare particelle disperse nel fuso la presenza di particelle solide alla superficie del chill roll diminuisce la superficie di contatto con quest'ultimo diminuendo i fenomeni di adesione. Per questo secondo caso sono particolarmente interessanti i derivati della cellulosa e degli amidi tal quali e plastificati. Particolarmente idonei sono gli acetati propionati e acetati butirrati della cellulosa plastificati o meno con acetine

Nel caso di introduzione di agenti distaccanti che, migrati sulla superficie, creano un strato sottile che evita i fenomeni di appiccicamento, essi possono essere scelti vantaggiosamente nel gruppo comprendente gli esteri di acidi grassi ed ammidi nonché sali metallici, saponi, paraffine o cere idrocarburiche quali per esempio: sono stearato di zinco , stearato di calcio, stearato di alluminio, stearammidi, erucammidi, beenammidi, cera d'api bianca, candelilla, LDPE ad alto MFI tipo Eastman epolene N21, Epolene E20 e Iofio HOB7119..

Plastificanti possono essere scelti nel gruppo degli esteri della glicerina ed in particolare: gliceril diacetato, gliceril distearato.

Per quanto concerne i filler, essi possono essere inorganici e/o organici. Esempi di filler inorganici particolarmente preferiti sono: talco, argille, silice, mica, caolino, diossido di titanio e wollastonite. I filler organici preferiti sono derivanti da materie prime di origine rinnovabile e sono scelti nel gruppo de comprendente: cellulose e amidi nativi o amidi modificati.

In combinazione o alternativa all'utilizzo di filler possono essere inoltre usati trattamenti superficiali di tipo chimico o fisico quali per esempio l'aggiunta di materiali atti a ridurre la superficie di contatto tra lo strato polimerico superficiale del laminato cartaceo secondo la presente invenzione e le superfici a diretto contatto con esso. Esempi di tali trattamenti sono i

trattamenti corona o di fiammatura.

Lubrificanti sono scelti nel gruppo comprendente esteri e sali metallici di acidi grassi quali per esempio zinco stearato, calcio stearato, alluminio stearato ed acetil stearato.

Esempi di agenti nucleanti includono talco, sale sodico della saccarina, calcio silicato, sodio benzoato, calcio titanato, boro nitrato, polipropilene isotattico, PLA a basso peso molecolare, e PBT.

Tensioattivi anionici, cationici e non ionici possono essere miscelati al poliestere biodegradabile con ramificazioni a catena lunga ed essenzialmente privo di geli con lo scopo di modificare le proprietà di permeabilità all'acqua ed in particolare per aumentare le proprietà di trasporto all'acqua del laminato cartaceo secondo la presente invenzione.

Agenti antistatici possono essere impiegati nell'invenzione. Agenti antistatici preferiti sono tensioattivi cationici, anionici e non ionici.

Per quanto concerne i tensioattivi cationici essi generalmente consistono di un catione ingombrante spesso contenente una lunga catena alchilica (ad esempio un ammonio quaternario, un sale di fosfonio o solfonio) in cui il gruppo quaternario può eventualmente far parte di un anello (ad esempio l'imidazolina). Nella maggior parte dei casi l'anione è lo ione cloruro, solfato, o nitrato che si origina nel processo di quaternizzazione.

Tensioattivi anionici sono costituiti generalmente da alchil solfonati, solfati fosfati, fosfonati, ditiocarbamati, carbossilati neutralizzati generalmente da metalli alcalini o alcalino terrosi.

Agenti antistatici non ionici sono tensioattivi neutri spesso aventi polarità significativamente inferiore ai sopramenzionati composti ionici e comprendono esteri ed eteri polietossilati, esteri o ammidi di acidi grassi, mono e digliceridi di amine grasse

Pigmenti e coloranti o stabilizzanti del colore possono anche essere aggiunti se necessario, ad esempio Biossido di Titanio, Argille, rame ftalocianina, calcio carbonato, talco, mica, silice, silicati, ossidi e idrossidi di ferro, nerofumo, e ossido di magnesio.

In alcune applicazioni può essere conveniente introdurre additivi per migliorare l'adesione dello strato polimerico al substrato. In generale ci si può riferire a questi additivi come agenti collanti. Si ritiene che questi additivi tendano a diminuire la viscosità del polimero oggetto dell'invenzione e che ciò a sua volta faciliti l'adesione di tale polimero al substrato, specialmente alla carta.

Questi additivi saranno preferibilmente aggiunti in quantità compresa fra l'1 e il 10% in peso e più preferibilmente fra il 3 e il 6% in peso

Tipicamente il poliestere biodegradabile secondo la presente invenzione viene fuso in un impianto di extrusion coating tale fuso venendo laminato su un supporto così da ottenere un prodotto laminato. Supporti particolarmente preferiti sono supporti costituiti da carta e cartoncino.

Sono oggetto dell'invenzione anche multistrati in cui il poliestere dell'invenzione è laminato con altri film plastici, o estruso sopra altri substrati plastici, quali quelli costituiti da PLA (acido polilattico), Cellophan, cellulosa acetato, amido acetato o amido destrutturato o contenente amido destrutturato modificato e non.

Esempi di prodotti ottenibili con tali multistrati sono i prodotti multistrato che combinano strati di altri polimeri che modificano le proprietà del polimero oggetto dell'invenzione in contatto con la carta. In particolare in tale insieme sono compresi prodotti laminati multipli con la superficie esterna avente proprietà barriera migliorate come nel caso di contenitori per liquidi caldi, involucri per hamburgers e contenitori per l'asporto del cibo.

In caso di necessità di proprietà barriera all'acqua elevate è possibile anche effettuare trattamenti in vuoto per depositare alluminio o silici/ silicati sullo strato esterno del prodotto laminato secondo l'invenzione.

Grazie alle sue eccellenti qualità, il poliestere secondo l'invenzione può comunque essere utilizzato in processi di lavorazione diversi dall'extrusion coating quali ad esempio il film

blowing. Oggetto della presente invenzione è pertanto anche il film soffiato con il poliestere dell'invenzione. Grazie infatti alla eccellente stabilità del fuso, il poliestere secondo l'invenzione permette una sua ottimale processabilità in bolla con possibilità di ottenere film con 5 μ m di spessore. Può quindi essere usato come film estensibile per imballaggi industriali ed alimentari o come componente di film coestrusi.

Tali pellicole possono essere usate in coestrusione come strato tenacizzante interno, oppure come strato impermeabilizzante esterno di film ad alta barriera all'ossigeno costituiti da amido destrutturato e sue combinazioni con polimeri idrofili ed idrofobi o PLA. In ogni caso le pellicole dell'invenzione possono contenere i polimeri di cui sopra.

Sono parte della invenzione articoli ottenuti con prodotti laminati secondo la presente invenzione. Detti articoli includono: scatole, bicchieri, piatti imballaggi alimentari in genere come per esempio vaschette per burro e margarina, formaggi in generale, sacchi o scatole per il cibo per animali domestici, contenitori e incarti di hamburger e carni, bicchieri per gelato e yogurt, coperchi. Fanno parte dell'invenzione anche prodotti ottenuti per extrusion-lamination, in cui due strati di carta o cartone vengono incollati da uno strato del poliestere dell'invenzione. Con tali semilavorati possono essere ottenuti contenitori per zucchero, detersivi o comunque di polveri che abbiano particolare sensibilità all'aria.

Il poliestere biodegradabile secondo l'invenzione mostra infine vantaggiose proprietà saldanti che gli consentono di essere utilizzato senza adesivi.

La Figura 1 è una sezione trasversale del laminato secondo l'invenzione. 10 indica il prodotto laminato, 11 il supporto, 12 lo strato di polimero o biodegradabile secondo l'invenzione.

La Figura 2 riporta una curva sforzo/gradiente di scorrimento del polimero secondo l'invenzione (triangolo) confrontato con il polimero precursore sostanzialmente lineare (cerchio). E' rilevabile il notevole incremento dei valori di viscosità del polimero secondo l'invenzione nella zona di bassi valori di shear rate vale a dire quei valori tipici della testa

degli impianti di extrusion coating..

La Figura 3 riporta una curva tensile ottenuta con reometro capillare sul materiale allo stato fuso in elongazione. Il polimero secondo l'invenzione (triangolo) è confrontato con il polimero precursore sostanzialmente lineare (cerchio). E' del tutto manifesto il notevole incremento della resistenza del fuso (melt strenght) del polimero secondo l'invenzione rispetto al polimero precursore.

La Figura 4 riporta una curva con i valori di resistenza del fuso al variare della temperatura per il polimero secondo l'invenzione (triangolo), il polimero precursore sostanzialmente lineare (quadrato) e un polietilene a bassa densità per extrusion coating (cerchio, Novex 19 N 430). Come è possibile notare, il polimero secondo l'invenzione presenta dei valori di resistenza del fuso del tutto confrontabili con quelli del polietilene a bassa densità, differenziandosi in maniera evidente dal poliestere precursore.

ESEMPIO

E' stato sintetizzato un Polibutilensebacato-co-tereftalato (PBST) con contenuto di acido tereftalico = 56 % in moli, con MFI = 10 (a 190°C e 2,16 Kg) e contenuto di insaturazioni = 0,48 % in moli.

Per quanto concerne la misura del contenuto di insaturazioni, essa è stata effettuata tramite ¹H NMR 300 MHz utilizzando una sequenza impulso-acquisizione caratterizzata da una fase dell'impulso di 30°; una ampiezza spettrale = 4 kHz; un delay di 5 secondi ed effettuando 6000 scansioni. Il range di frequenze per la determinazione è compreso tra 4,9 e 6,2 ppm. Il campione da analizzare è stato ottenuto preparando una soluzione in cloroformio deuterato del polimero ad una concentrazione di 65 mg/ml.

270 Kg di tale PBST sotto forma di granulo sono stati alimentati insieme a 40 g di alfa,alfa'-di(t-butilperossi)diisopropilbenzene (Luperox F) (corrispondenti allo 0,0148 % in peso rispetto al PBST) ad un estrusore bivate alle seguenti condizioni:

- profilo temperatura estrusore: 30-100-200-170-150x3-160 °C
- velocità rotazione bivate: 240 rpm
- pressione in testa: 98 kg/cmq
- degasaggio attivo

Il prodotto, sotto forma di granulo, così ottenuto è stato poi alimentato ad un impianto di extrusion coating avente le seguenti caratteristiche:

- Diametro vite dell'estrusore = 60 mm (L/D= 30)
- Profilo termico estrusore: 210-230-250-260-240-235°C
- Velocità di rotazione della vite dell'estrusore: 70 rpm
- Temperatura Chill roll: ambiente
- Altezza testa (Air gap): 140 mm
- Velocità linea: 100 m/min
- Carta utilizzata: cartoncino per bicchieri .

Il polimero fuso all'uscita dell'estrusore presentava un'elevata stabilità (web stability) della tenda di polimero (polymer curtain). Il prodotto laminato ottenuto (semilavorato) presentava una ottima adesione dello strato polimerico al substrato cartaceo. Col semilavorato ottenuto sono stati poi prodotti secondo tecniche di lavorazione convenzionali dei bicchieri per gelato e yogurt, con relativi coperchi ,caratterizzati da eccellente proprietà barriera all'acqua .

RIVENDICAZIONI

1. Poliestere biodegradabile comprendente unità derivanti da almeno un diacido e almeno un diolo, detto poliestere avente ramificazioni a catena lunga, essendo sostanzialmente privo di geli, avente Temperatura di fusione da 70 a 160 °C, Modulo Elastico da 40 a 1000 MPa, ed essendo caratterizzato allo stato fuso da Viscosità di Taglio da 800 a 1600 Pas ad un gradiente di scorrimento $\gamma = 100 \text{ s}^{-1}$, da una Costante di Stabilità Termica K minore di $0,8 \times 10^{-4}$ a 180 °C, da una Resistenza del Fuso $> 2,5 \text{ g}$ a 180°C, da un Rapporto di Stiro a Rottura > 30 a 180°C, ed avente peso molecolare medio ponderale M_w da 120000 a 180000.
2. Poliestere secondo la rivendicazione 1, caratterizzato da una temperatura di fusione da 100 a 145 °C, Modulo Elastico da 50 a 600 MPa, ed è inoltre caratterizzato allo stato fuso da Viscosità di Taglio di 1000-1250 Pas ad un gradiente di velocità $g=100 \text{ s}^{-1}$, con Resistenza del Fuso $>3 \text{ g}$ a 180 °C, rapporto di stiro a rottura >45 a 180 °C ed avente peso molecolare medio ponderale M_w 130000 e 160000.
3. Poliestere secondo la rivendicazione 9 in cui la Resistenza del Fuso è $>3,5 \text{ g}$ a 180 °C e il rapporto di stiro a rottura è > 50 a 180 °C.
4. Processo di preparazione del poliestere biodegradabile di cui alla rivendicazione 1, comprendente l'estrusione reattiva di un poliestere precursore comprendente unità derivanti da almeno un diacido e almeno un diolo, detto poliestere precursore essendo sostanzialmente lineare, avente un MFI da 5 a 30 dl/g a 190°C e 2,16 Kg, avente peso molecolare medio ponderale M_w da 60000 a 120000 e un contenuto di siti attivi quali insaturazioni in quantità di 0,1-1 % in moli e/o di gruppi acidi terminali in quantità di 35-150 meq di KOH, detto processo di estrusione reattiva essendo effettuato mediante l'aggiunta di un composto scelto fra perossidi, epossidi e carbodiimidi
5. Processo secondo la rivendicazione 4 effettuato mediante l'aggiunta di perossidi in

quantità di 0,005-0,09 %, epossidi in quantità di 0,05-1 % in peso, carbodiimidi in quantità di 0,05-1 % in peso.

6. Processo secondo la rivendicazione 4 effettuato mediante l'aggiunta di perossidi in quantità di 0,01-0,05, epossidi in quantità di 0,2-0,5, carbodiimidi in quantità di 0,2-0,5.
7. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui i perossidi utilizzati sono scelti nel gruppo dei dialchil perossidi.
8. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui perossidi utilizzati sono scelti nel gruppo comprendente: benzoin perossido, lauroil perossido, isononanoil perossido, di-(t-butilperossiiisopropil)benzene, t-butil perossido, dicumil perossido, alfa, alfa'-di(t-butilperossi)diisopropilbenzene, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperossi)esano, t-butil cumil perossido, di-t-butilperossido, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperossi)es-3-ino, di(4-t-butilcicloesil)perossi dicarbonato, dicetil perossidicarbonato, dimiristil perossidicarbonato, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperossosonano, di(2-etilesil)perossidicarbonato e loro miscele.
9. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui gli epossidi sono tutti i poliepossidi da oli epossidati e/o da stirene – glicidil etere-metilmetacrilato e gli epossidi scelti nel gruppo comprendente: dietilenglicole diglicidil etere, polietilenglicole diglicidil etere, glicerolo poliglicidil etere, diglicerolo poliglicidil etere, 1,2-epossibutano, poliglicerolo poliglicidil etere, isoprene diepossido, e diepossidi cicloalifatici, 1,4-cicloesandimetanolo diglicidil etere, glicidil 2-metilfenil etere, glicerolo propossilatotriglicidil etere, 1,4-butandiolo diglicidil etere, sorbitolo poliglicidil etere, glicerolo diglicidil etere, tetraglicidil etere di meta-xilendiammina e diglicidil etere del bisfenolo A e loro miscele.
10. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui le carbodiimmidi sono scelte nel gruppo

comprendente: poli(cicloottilene carbodiimide), poli(1,4-dimetilencicloesilene carbodiimide), poli(cicloesilene carbodiimide), poli(etilene carbodiimide), poli(butilene carbodiimide), poli(isobutilene carbodiimide), poli(nonilene carbodiimide), poli(dodecilene carbodiimide), poli(neopentilene carbodiimide), poli(1,4-dimetilene fenilene carbodiimide), poli(2,2',6,6', tetraisopropildifenilene carbodiimide) (Stabaxol[®] D), poli(2,4,6-triisopropil-1,3 – fenilene carbodiimide) (Stabaxol[®] P-100), poli(2,6 diisopropil-1,3-fenilene carbodiimide) (Stabaxol[®] P), poli (tolil carbodiimide), poli(4,4'- difenilmetano carbodiimide), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenilene carbodiimide), poli(p-fenilene carbodiimide), poli(m-fenilene carbodiimide), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano carbodiimide), poli(naftilene carbodiimide), poli(isoforone carbodiimide), poli(cumene carbodiimide), p-fenilene bis(etilcarbodiimide), 1,6-esametilene bis(etilcarbodiimide), 1,8-ottametilene bis(etilcarbodiimide), 1,10-decametilene bis(etilcarbodiimide), 1,12 dodecametilene bis(etilcarbodiimide) e loro miscele.

11. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui il poliestere precursore sostanzialmente lineare ha un MFI di 7-20 dl/g a 190°C, viscosità di taglio di 500-700 Pas a gradiente di velocità $g = 100s^{-1}$ ed un peso molecolare medio ponderale M_w di 90000 -110000.
12. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui il poliestere precursore sostanzialmente lineare ha un MFI di 9-15 dl/g a 190°C.
13. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui il poliestere precursore sostanzialmente lineare ha un contenuto di insaturazioni di 0,3-0,8.
14. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui il poliestere precursore sostanzialmente lineare ha un contenuto di insaturazioni di 0,4-0,7.
15. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui le insaturazioni sono terminali.
16. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui il poliestere precursore sostanzialmente

lineare ha un contenuto di gruppi acidi terminali in quantità di 40-70 meq di KOH.

17. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui il poliestere precursore sostanzialmente lineare è scelto fra i poliesteri biodegradabili alifatici ed alifatico-aromatici.
18. Processo secondo la rivendicazione 17 in cui i poliesteri biodegradabili alifatici sono ottenuti a partire da diacidi alifatici e da dioli alifatici.
19. Processo secondo la rivendicazione 17 in cui i poliesteri biodegradabili alifatico-aromatici presentano parte aromatica costituita principalmente da acidi aromatici polifunzionali, parte alifatica costituita da diacidi alifatici, e dioli alifatici e loro miscele.
20. Processo secondo la rivendicazione 19 in cui i composti aromatici dicarbossilici sono derivati dell'acido ftalico e loro esteri.
21. Processo secondo la rivendicazione 20 in cui il composto aromatico dicarbossilico è l'acido tereftalico.
22. Processo secondo le rivendicazioni 17, 18 e 19 in cui gli acidi dicarbossilici alifatici hanno numero di carboni da C₂ a C₁₃ e loro esteri.
23. Processo secondo la rivendicazione 22 in cui gli acidi dicarbossilici alifatici sono scelti nel gruppo comprendente: acido ossalico, acido malonico, acido succinico, acido glucarico, acido adipico, acido pimelico, acido suberico, acido azelaico, acido sebacico, acido undecanoico, acido dodecanoico e acido brassilico.
24. Processo secondo la rivendicazione 23 in cui gli acidi dicarbossilici alifatici del tipo C₂-C₁₃ sono quelli da fonte rinnovabile i loro esteri e loro miscele.
25. Processo secondo la rivendicazione 24 in cui l'acido dicarbossilico alifatico è l'acido sebacico.
26. Processo secondo le rivendicazioni 17, 18 e 19 in cui i dioli sono i dioli alifatici C₂-C₁₃.

27. Processo secondo la rivendicazione 26 in cui i dioli sono scelti nel gruppo comprendente: 1,2-etandiolo, 1,2-propandiolo, 1,3-propandiolo, 1,4-butandiolo, 1,5-pentandiolo, 1,6-hexandiolo, 1,7-heptandiolo, 1,8-octandiolo, 1,9-nonandiolo, 1,10-decandiolo, 1,11-undecandiolo, 1,12-dodecandiolo, 1,13-tridecandiolo, 1,4-ciclohesandimetanolo, neopentilglicole, 2-metil-1,3-propandiolo, dianidrosorbitolo, dianidromannitolo, dianidroiditolo, cicloesandiolo, cicloesanmetandiolo e loro miscele.
28. Processo secondo la rivendicazione 27 in cui i dioli sono butandiolo, etilenglicole e loro miscele.
29. Processo secondo le rivendicazioni 19, 20 e 21 in cui i poliesteri alifatico aromatici sostanzialmente lineari hanno un contenuto di acidi aromatici compreso tra 45 e 60 % in moli.
30. Processo secondo la rivendicazione 29 in cui i poliesteri alifatico aromatici sostanzialmente lineari hanno un contenuto di acidi aromatici compreso tra 50 e 60 % in moli.
31. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui i poliesteri precursori sono ramificati con agenti ramificanti in concentrazione minore di 0,5 %.
32. Processo secondo la rivendicazione 31 in cui i poliesteri precursori sono ramificati con agenti ramificanti in concentrazione minore di 0,2 %.
33. Processo secondo le rivendicazioni 31 o 32 in cui gli agenti ramificanti sono scelti tra le molecole polifunzionali quali polioli, poliacidi e loro miscele.
34. Processo secondo la rivendicazione 33 in cui i poliacidi sono: acido 1,1,2-etantricarbossilico, acido 1,1,2,2-etantetracarbossilico, acido 1,3,5-pentatricarbossilico, acido 1,2,3,4-ciclopentatetracarbossilico, Acido malico, Acido citrico, acido tartarico, acido 3-idrossiglutarico, acido mucico, acido triidrossiglutarico, acido idrossiisofalico,

loro derivati e loro miscele.

35. Processo secondo la rivendicazione 33 in cui i polioli sono: glicerolo, esantriolo, pentaeritritolo, sorbitolo, trimetiletano, trimetilolpropano, mannitolo, 1,2,4 butantriolo, xilitolo, 1,1,4,4-tetrakis(idrossimetil)cicloesano, arabitolo, adonitolo, iditolo e loro miscele.
36. Poliestere secondo la rivendicazione 1 in cui il poliestere è biodegradabile secondo la norma EN 13432.
37. Prodotto laminato comprendente almeno un supporto e almeno un primo strato di comprendente un poliestere biodegradabile secondo la rivendicazione 1.
38. Prodotto laminato secondo la rivendicazione 37 in cui il poliestere biodegradabile è mescolato con altri polimeri biodegradabili e non.
39. Prodotto laminato secondo la rivendicazione 37 in cui il poliestere biodegradabile secondo l'invenzione è mescolato con additivi di processo quali ad esempio agenti distaccanti, plastificanti, filler, lubrificanti, agenti nucleanti e tensioattivi, agenti antistatici, pigmenti ed additivi per migliorare l'adesione.
40. Prodotto laminato secondo la rivendicazione 37 in cui il supporto è costituito da uno o più strati cartacei.
41. Prodotto laminato secondo la rivendicazione 37 in cui il supporto è costituito da uno o più film plastici.
42. Prodotto laminato secondo la rivendicazione 37 in cui il supporto è costituito da uno o più strati cartacei e da uno o più film plastici.
43. Prodotto laminato secondo le rivendicazioni 37 - 42 in cui il polimero per extrusion coating costituisce più dell'80 % dell'almeno primo strato.
44. Articoli ottenuti con prodotti laminati secondo ciascuna delle rivendicazioni 37 – 43 scelti nel gruppo costituito da scatole, bicchieri, piatti imballaggi alimentari in genere

come vaschette per burro e margarina, sacchi o scatole per il cibo per animali domestici, contenitori e incarti di hamburger e carni.

45. Film estensibile ottenuto da un poliestere secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-3.

46. Film estensibile secondo la rivendicazione 45 utilizzato per l'imballaggio di alimenti.

47. Film multistrato contenente un poliestere secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-3.

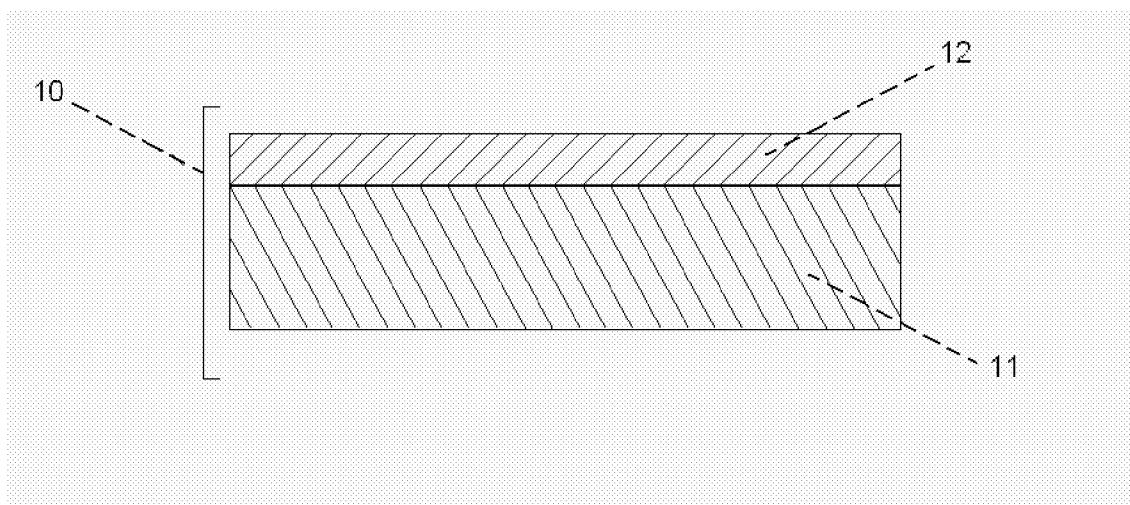


FIG. 1

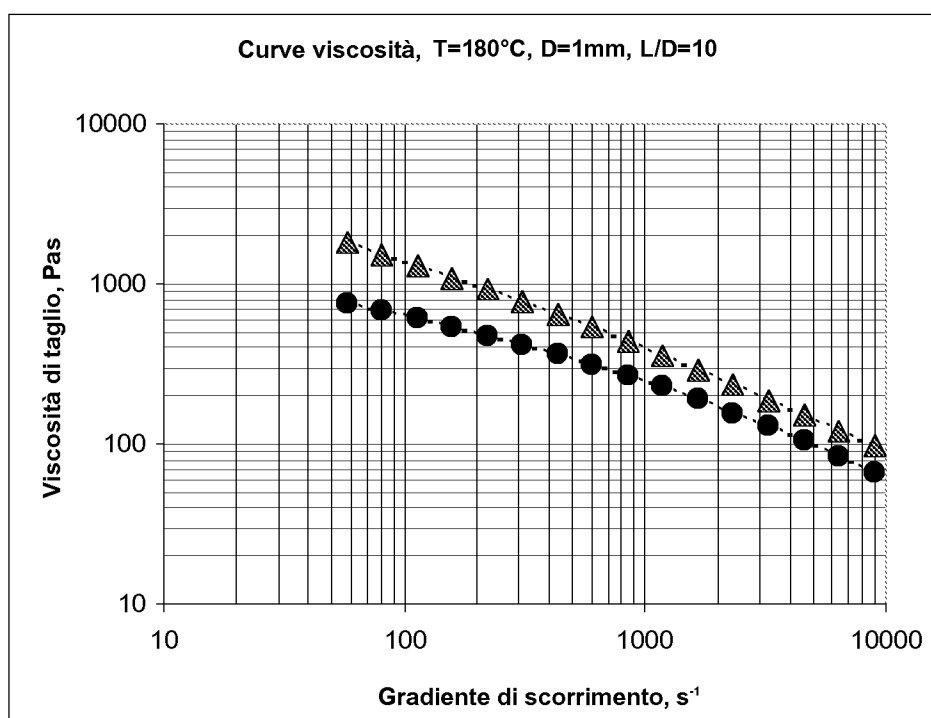


FIG. 2

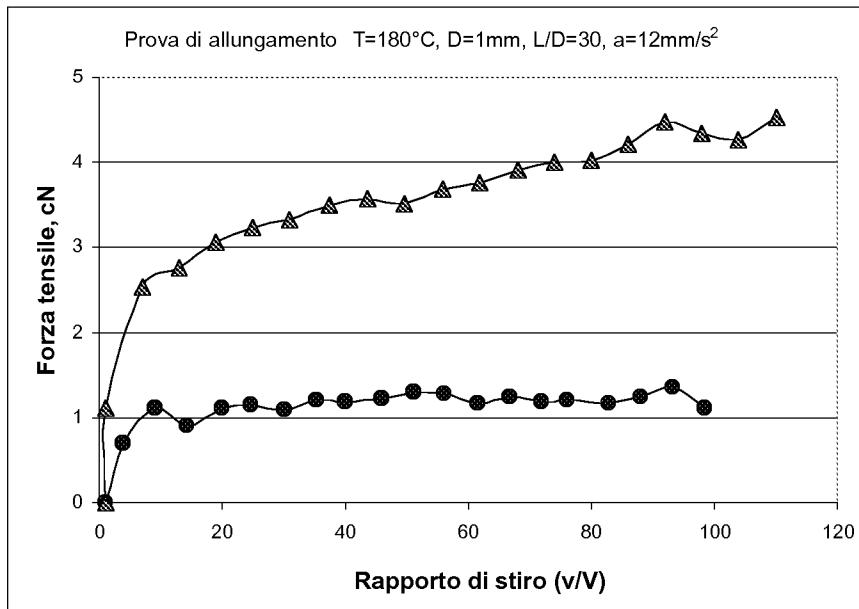


FIG. 3

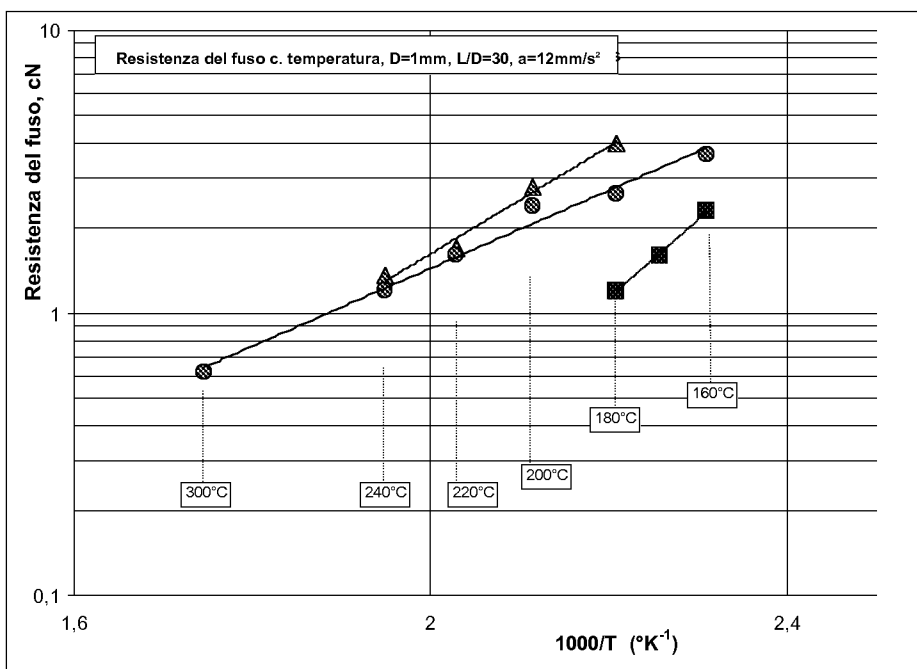


FIG. 4