



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 752**

51 Int. Cl.:  
**C08L 67/02** (2006.01)  
**C08L 67/08** (2006.01)  
**C08G 63/16** (2006.01)  
**C08G 63/48** (2006.01)  
**C08K 5/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03732291 .4**  
86 Fecha de presentación : **17.04.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1497370**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2005**

54 Título: **Poliésteres biodegradables obtenidos mediante extrusión reactiva.**

30 Prioridad: **22.04.2002 IT MI02A0865**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.09.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.09.2007**

73 Titular/es: **NOVAMONT S.p.A.**  
**Via Fauser 8**  
**28100 Novara, IT**

72 Inventor/es: **Bastoli, Catia;**  
**Cella, Giandomenico;**  
**Deltredici, Gianfranco y**  
**Milizia, Tiziana**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 280 752 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).

# ES 2 280 752 T3

## DESCRIPCIÓN

Poliésteres biodegradables obtenidos mediante extrusión reactiva.

5 La presente invención se refiere a una composición de uno o más poliésteres termoplásticos biodegradables alifáticos y/o alifáticos-aromáticos obtenidos mediante extrusión reactiva de los poliésteres con peróxidos orgánicos.

10 Uno de los problemas principales asociados a la utilización de los poliésteres biodegradables en la producción de artículos es la dificultad de obtener polímeros con pesos moleculares suficientemente elevados para ser utilizados con las diversas tecnologías de transformación conocidas (tales como, por ejemplo, el soplado de película). La compatibilidad de los poliésteres biodegradables con otros polímeros es asimismo un problema.

15 Los peróxidos orgánicos son especialidades químicas utilizadas en el campo de los polímeros como iniciadores para la polimerización o copolimerización de los monómeros vinilo (por ejemplo PVC, LDPE y poliestireno) como agentes de refuerzo para elastómeros y resinas, así como agentes de reticulación para etileno/propileno y gomas sintéticas o siliconas.

20 En el sector de los polímeros biodegradables, la patente EP 0 989 159 (JSP Corporation) da a conocer la utilización de peróxidos orgánicos como agentes reticulantes de poliésteres alifáticos no reticulados para obtener resinas con una fracción de gel elevada que permitan la producción de espumas con propiedades mejoradas. En particular, se añaden peróxidos a perlas de poliésteres alifáticos no reticulados tras su producción con el fin de obtener perlas de resina reticulada que se expanden posteriormente.

25 La patente EP n° 0 737 219 (Neste Oy) da a conocer alternativamente la utilización de peróxidos orgánicos como estabilizantes de ácidos polihidroxi (particularmente ácido poliláctico y policaprolactona) con el fin de reducir la escisión de cadenas de polímero (es decir, su reducción del peso molecular) durante el procesamiento del polímero.

30 La patente US n° 5.500.465 da a conocer la utilización de peróxidos como iniciadores de reticulación para poliésteres alifáticos biodegradables o copoliésteres del tipo ácido polihidroxi, utilizados en mezcla con almidón o compuestos polisacáridos. Dicha patente se refiere en particular a mezclas que contienen sólo almidones naturales secados hasta un contenido de agua inferior al 1% (en peso) y mezcladas con un poliéster biodegradable en presencia de un plastificante diferente del agua.

35 La patente JP 10-305471 da a conocer la preparación de una espuma de resina poliéster alifático mediante extrusión reactiva de poliésteres alifáticos y un peróxido orgánico a una temperatura próxima al punto de fusión de la resina. La fracción de gel es sustancialmente del 0%.

40 La técnica anterior no da a conocer poliésteres biodegradables del tipo de extrusión de ácido dicarboxílico/diol enriquecidos con peróxidos orgánicos con el fin de que resulten más adecuados para el procesamiento en película sin incremento significativo de los fenómenos de reticulación.

45 Por el contrario, según la presente invención, el incremento del peso molecular se produce sin fenómenos significativos de reticulación, que conducirían a la formación de gel, provocando que los poliésteres resulten inadecuados para diversos tipos de procesamiento, tales como, por ejemplo, el soplado de película.

50 La presente invención se refiere a una composición de uno o más poliésteres alifáticos y/o alifático-aromáticos termoplásticos biodegradables del tipo ácido dicarboxílico/diol, obtenidos mediante extrusión reactiva de poliésteres con peróxidos orgánicos, presentando dicha composición una fracción de gel inferior al 4,5% (p/p) respecto al poliéster, determinando dicha fracción de gel en una muestra de aproximadamente 4 g ( $X^1$ ) dispuesta en un recipiente con 200 ml de cloroformo, caletnada a continuación a reflujo durante 8 horas y filtrada al vacío con medios de filtrado con tamiz de 600 mesh, secando en un horno el material remanente sobre los medios de filtrado a aproximadamente 50°C durante 8 horas bajo presión reducida, siendo el peso del material obtenido ( $X^2$ ) y siendo la fracción de gel ( $X^2$ )/( $X^1$ ), en el que los monómeros de partida también comprenden un ácido insaturado de origen natural o sintético, o un éster del mismo, en una cantidad comprendida en el intervalo entre 0,1% y 20% en moles con respecto al contenido total de los ácidos en la composición.

60 Asimismo, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de uno o más poliésteres alifáticos y/o alifático-aromáticos termoplásticos biodegradables del tipo ácido dicarboxílico/diol mediante extrusión reactiva de los poliésteres con peróxidos orgánicos a temperaturas de reacción por lo menos 20°C superiores a la temperatura de fusión de los poliésteres, y de manera que las vidas medias,  $T_{dim}$ , de los peróxidos son inferiores a 10 minutos, en el que dicha composición presenta una fracción de gel inferior al 4,5% p/p.

65 Según la presente invención, se descubrió inesperadamente que los poliésteres termoplásticos biodegradables, del tipo ácido dicarboxílico/diol, con peso molecular elevado pueden obtenerse mediante la adición de peróxidos orgánicos durante su procedimiento de extrusión. El incremento del peso molecular de los poliésteres biodegradables puede evaluarse fácilmente observando el incremento de los valores de viscosidad tras el procesamiento de los poliésteres con peróxidos.

## ES 2 280 752 T3

En particular, en la composición según la invención, el poliéster se obtiene mediante una reacción de extrusión reactiva a temperaturas de reacción superiores en por lo menos 20°C a la temperatura de fusión del poliéster, y de manera que las vidas medias,  $T_{dim}$ , del peróxido son inferiores a 10 minutos.

5 La viscosidad inherente del poliéster antes de la extrusión reactiva se encuentra comprendida entre 0,5 y 1,5 dl/g, preferentemente entre 0,8 y 1,4 dl/g, mientras que la viscosidad inherente del poliéster tras la extrusión reactiva se encuentra comprendida entre 0,7 y 1,7 dl/g, preferentemente entre 0,9 y 1,5 dl/g.

10 Entre los ejemplos de ácidos dicarboxílicos se incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico y ácido brásílico.

15 Entre los ejemplos de dioles se incluyen 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol.

20 Además del ácido dicarboxílico y el diol, el poliéster biodegradable según la invención puede comprender además ventajosamente como monómero de partida un ácido insaturado natural o sintético. Su contenido se encuentra comprendido en el intervalo de entre 0,1% y 20%, preferentemente de entre 0,2% y 10%, y más preferentemente de entre 0,3% y 7% en moles respecto al contenido total de ácidos en la composición.

25 Son ejemplos de ácidos insaturados de origen sintético, ácido maleico, ácido fumárico, acetato de vinilo, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, hidroxialquilacrilatos e hidroxialquilmecrilatos.

30 Son ejemplos de ácidos insaturados de origen natural los hidroxiácidos monoinsaturados, tales como ácido ricinoleico y ácido lesquerólico, ácidos monocarboxílicos mono o poliinsaturados, tales como el ácido oleico, erúrico, linoleico, linolénico e itacónico. Los ácidos insaturados de origen natural pueden utilizarse en la forma pura o mezclados con otros ácidos grados, saturados o insaturados. En particular, pueden utilizarse como mezclas obtenidas mediante saponificación o transesterificación de los ácidos vegetales a partir de los que se originan. Por ejemplo, el ácido ricinoleico, en la forma de metilricinoleato, puede utilizarse en una forma más o menos pura obtenida mediante una reacción de transesterificación de aceite de ricino con metanol, y posterior eliminación de glicerina (un producto secundario de la reacción) y el exceso de metanol.

35 Ventajosamente, el poliéster biodegradable según la invención puede funcionalizarse en particular mediante injerto de moléculas con grupos insaturados.

40 Ventajosamente, el poliéster biodegradable según la invención puede contener además como monómero de partida hasta 50% en moles, basado en el contenido de ácido dicarboxílico y otros posibles ácidos incluidos en la cadena, de un compuesto aromático polifuncional, tal como los ácidos ftálicos, en particular ácido tereftálico, bisfenol A, hidroquinona y similares.

45 El poliéster según la invención puede comprender, además de los monómeros base, por lo menos un hidroxiácido en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 0% y 49%, preferentemente de entre 0% y 30% de moles basada en los moles de ácido dicarboxílico alifático. Son ejemplos de hidroxiácidos adecuados, ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxiheptanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico y ácido láctico.

50 Con el fin de obtener productos ramificados, en el procedimiento de preparación del copoliéster según la invención, pueden añadirse ventajosamente una o más moléculas polifuncionales en una cantidad de entre 0,1% y 3% de moles basada en la cantidad de ácido dicarboxílico y ácido insaturado de origen natural (así como de los posibles hidroxiácidos y ácidos ftálicos). Entre los ejemplos de estas moléculas se incluyen glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, ácido densipólico, ácido auripólico, aceite de soja epoxidizado y aceite de ricino.

55 Por otra parte, el copolímero según la invención puede obtenerse o utilizarse en una mezcla con poliésteres del mismo tipo, tanto poliésteres aleatorios como en bloque, o con otros poliésteres, incluso del tipo polihidroxiácido, obtenidos asimismo mediante fermentación, o polímeros sintetizados aparte de los poliésteres, tales como, por ejemplo, poliamidas, policarbonatos, poliolefinas, poliuretanos; puede asimismo obtenerse o utilizarse en una mezcla con polímeros de origen natural, tales como almidón, celulosa, quitosano, alginatos o caucho natural. En este caso, el peróxido puede compatibilizar los diferentes polímeros en la mezcla, conduciendo a la formación de enlaces entre las diferentes cadenas de polímero.

60 En el caso de la mezcla con almidón, la mezcla de los componentes debería tener lugar en presencia de agua, y ésta última puede ser el agua contenida naturalmente en el almidón, o también el agua añadida para que actúe como plastificante de la composición de almidón. Los almidones y celulosas pueden modificarse, y entre ellas, puede mencionarse, por ejemplo, los ésteres de almidón o de celulosa con un grado de sustitución comprendido en el intervalo de entre 0,2 y 2,5, los almidones hidroxipropilados, y los almidones modificados con cadenas grasas. El almidón también puede utilizarse en la forma desestructurada o en la forma gelatinizada.

## ES 2 280 752 T3

Entre los peróxidos orgánicos utilizados en la producción de poliésteres biodegradables de la invención se incluyen los peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, hidroxiperóxidos, peroxicetales y peroxidicarbonatos. Se prefieren los peróxidos de diacilo y los peróxidos de dialquilo. Entre los ejemplos de estos peróxidos se incluyen, por ejemplo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de isononanoílo, peróxido de dicumilo, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, terc-butilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil)peroxihexano.

Los peróxidos orgánicos se añaden en una cantidad comprendida entre 0,02% y 1,5% en peso, preferentemente de entre 0,03% y 1,0% en peso, y más preferentemente de entre 0,04% y 0,6% en peso basada en la cantidad de poliéster (más los demás polímeros en el caso de una mezcla). Particularmente para las películas y hojas, el intervalo preferido es de entre 0,02% y 0,7% en peso, preferentemente de entre 0,03% y 0,5% en peso, mientras que para los productos espumados, el intervalo preferido es de entre 0,1% y 1,5% en peso, preferentemente de entre 0,2% y 1,0% en peso.

El experto en la materia podrá identificar con facilidad la cantidad real de peróxido necesaria con respecto a la naturaleza del polímero para obtener el polímero con el porcentaje de gel según la invención. Por ejemplo, en el caso de los polímeros modificados mediante la introducción de insaturación de cadena, resulta conveniente el funcionamiento con una cantidad inferior de peróxidos con respecto a la cantidad necesaria para el mismo tipo de poliésteres saturados.

Los peróxidos orgánicos se caracterizan, según se conoce en la actualidad, porque presentan una estabilidad limitada frente al calentamiento: es probable que se descompongan a temperaturas más o menos elevadas, y con frecuencia de una manera violenta y explosiva. Una característica importante para conocer el comportamiento de los peróxidos orgánicos, por lo tanto, es su vida media  $T_{dim}$ , es decir, el tiempo en el que, a una temperatura dada  $t$ , reacciona la mitad del peróxido. La dependencia de la vida media,  $T_{dim}$ , de la temperatura  $t$ , es de tipo exponencial:

$$T_{dim} = a e^{-bt} \quad (\text{en la que } a \text{ y } b \text{ son constantes})$$

lo anterior implica que, para un peróxido dado, cuanto mayor sea la temperatura, menor será la  $T_{dim}$ .

En la composición según la presente invención, el poliéster se obtiene mediante una reacción de extrusión reactiva a temperaturas de reacción por lo menos 20°C superior a la temperatura de fusión del poliéster y de manera que las vidas medias  $T_{dim}$  del peróxido son inferiores a 10 minutos, preferentemente inferiores a 5 minutos y más preferentemente inferiores a 3 minutos.

En la composición según la presente invención, el poliéster se obtiene con una fracción de gel inferior al 4,5% (p/p) con respecto al poliéster, preferentemente inferior al 3%, y todavía más preferentemente inferior al 1%.

La fracción de gel según la presente invención se define sometiendo una muestra de poliéster ( $X^1$ ) en cloroformo a reflujo durante 8 horas, filtrando la mezcla en un tamiz y pesando el material remanente en la rejilla de filtración ( $X^2$ ). La fracción de gel se determina como la proporción del material obtenido de esta manera con respecto al peso de la muestra ( $X^2/X^1$ ) x 100.

Los poliésteres según la invención resultan adecuados para ser utilizados (modulando convenientemente el peso molecular relevante) en muchas aplicaciones prácticas, tales como películas, productos de recubrimiento por moldeo por inyección y por extrusión, fibras, espumas, productos termomoldeados, etc. En particular, los poliésteres según la invención resultan adecuados para la producción de:

- películas, mono o bidireccionales, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
- películas para la agricultura, tales como películas de cobertura del suelo;
- bolsas y forros para la recolección de residuos orgánicos;
- envases monocapa o multicapa para alimentos, tales como, por ejemplo, recipientes para leche, yogur, carne, bebidas, etc.;
- recubrimientos obtenidos con la técnica de recubrimiento por extrusión;
- laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio, películas metalizadas;
- productos expandidos y semiexpandidos, incluyendo bloques expandidos obtenidos a partir de partículas preexpandidas;
- hojas expandidas, hojas termoconformadas y recipientes obtenidos a partir de las mismas para el envasado de alimentos;
- recipientes en general para fruta y verdura;

## ES 2 280 752 T3

- compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o acomplejado o con almidón natural para la utilización como relleno;
- fibra, tejidos y tejidos no tejidos para el sector sanitario y de la higiene.

5

A continuación, se proporcionan algunos ejemplos no limitativos del poliéster según la invención.

### Ejemplos

10

#### Ejemplo 1

Mediante la policondensación de ácido sebácico y butanodiol (proporción molar de diol/ácido dicarboxílico = 1,05) y en la presencia de isopropoxi Al, se obtuvo el catalizador, un sebacato de polibutileno lineal. El procedimiento de producción de sebacato de polibutileno se llevó a cabo según las enseñanzas del documento WO 00/55236.

15

El polímero se sintetizó en un reactor de acero de 25 l provisto de un agitador mecánico, una entrada para flujo de nitrógeno, un condensador y una conexión con una bomba de vacío, partiendo de:

20

- 6.000 g de ácido sebácico (29,7 moles),
- 2.807 g de butanodiol (31,2 moles),
- 6 g de isopropoxi Al (correspondientes a  $3,0 \times 10^{-2}$  moles).

25

La temperatura se incrementó gradualmente hasta 210°C bajo agitación vigorosa y flujo de nitrógeno. La reacción se continuó hasta destilar el 90% de la cantidad teórica de productos secundarios ligeros. A continuación, la temperatura se incrementó hasta 240°C y se fijó la presión del sistema a 0,6 mmHg. La reacción se prolongó durante 120 minutos. Se obtuvieron 7 kg de un polímero con una viscosidad inherente de 0,85 dl/g (solución de 0,2 g/dl en  $\text{CHCl}_3$  a 25°C), un MFR (150°C; 2,16 kg) de 44 g/10 minutos y  $T_m=65^\circ\text{C}$ .

30

Se hizo reaccionar 1 kg del polímero obtenido de esta manera con 4 g (0,4 pph) de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil)peroxihexano (Luperox 101) en un extrusor de doble husillo Haake Rheocord 90 con equipo de extrusión Theomex TW-100 cuyas características principales eran las siguientes:

35

- Barril: longitud de 395 mm, diámetro de 20 a 32 mm.
- Alimentación: enfriamiento forzado a 23°C.
- Husillos (mezcla intensiva): cónicos, contrarrotatorios, diámetro de 20 a 31 mm, longitud de 331 mm.
- Cabeza: longitud de 80 mm, diámetro de 20 mm; boquilla: diámetro de 3 mm.

40

El procedimiento se llevó a cabo bajo las condiciones siguientes:

45

- perfil de temperatura: 23-90-170-170-170°C.
- velocidad de rotación del husillo: 200 rpm; rendimiento: 1 kg/h.

50

El perfil de temperatura muestra que la temperatura en la primera zona del extrusor (zona de alimentación) era inferior que la  $T_m$  del poliéster, y que en la zona siguiente, aunque era superior, era tal que  $T_{dim}$  del peróxido era superior a 10 minutos. Esto tiene como objeto alcanzar las temperaturas de trabajo con una  $T_{dim}$  del peróxido inferior a 10 minutos únicamente tras una mezcla adecuada de los reactivos.

55

El producto resultante presentaba una viscosidad inherente de 1,23 dl/g (en solución, 0,2 g/dl de  $\text{CHCl}_3$  a 25°C), MFR (150°C; 2,16 kg) de 1,4 g/10 minutos y punto de fusión  $T_m=64^\circ\text{C}$ .

60

La vida media  $T_{dim}$  del 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil)peroxihexano a 170°C era de aproximadamente 2,5 minutos. La  $T_{dim}$  se calculó a partir de los datos suministrados por el producto del peróxido (ver la Tabla I).

65

A continuación, se analizó el producto para determinar la cantidad de geles. En particular, se introdujo una muestra de aproximadamente 4 g ( $X^1$ ) en un recipiente con 200 ml de cloroformo. A continuación, la mezcla se calentó bajo reflujo durante 8 horas y se filtró en el vacío con medios de filtración con un tamiz de 600 mesh. El material remanente sobre la red de filtración tras el tratamiento de filtración se secó a continuación en un horno a aproximadamente 50°C durante 8 horas bajo presión reducida. Se determinó el peso del material obtenido de esta manera ( $X^2$ ). Se determinó la fracción de gel como la proporción entre el material obtenido de esta manera y el peso de muestra ( $X^2$ )/( $X^1$ )=0,5%.

## ES 2 280 752 T3

### Ejemplo 2

El enriquecimiento se llevó a cabo con sebacato-co-ricinoleato de polibutileno lineal obtenido mediante policondensación. La síntesis del polímero se llevó a cabo según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con:

- 6.000 g de ácido sebácico (29,7 moles),
- 2.940 g de butanodiol (32,7 moles),
- 489,4 g de ricinoleato de metilo (1,6 moles),
- 9 g de ácido monobutilestanoico ( $4,3 \times 10^{-2}$  moles).

La temperatura se incrementó gradualmente hasta 210°C bajo agitación vigorosa y flujo de nitrógeno. La reacción se continuó hasta destilar el 98% de la cantidad teórica de productos secundarios ligeros. A continuación, se incrementó la temperatura hasta 240°C y se fijó la presión del sistema a 1 mmHg. La reacción se prolongó durante 120 minutos. Se obtuvieron 7 kg de un polímero con una viscosidad inherente de 0,92 dl/g y  $T_m=62^\circ\text{C}$ .

Se hizo reaccionar 1 kg de polímero con 1 g (0,1 pph) de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil)peroxihexano (Luperox 101) en un extrusor Haake Rheocord bajo las condiciones siguientes:

- perfil de temperatura: 23-90-170-170-170°C,
- velocidad de rotación del husillo: 200 rpm; rendimiento: 1 kg/h.

Se obtuvo un producto con viscosidad inherente de 1,26 dl/g con una fracción de gel, determinada igual que en el Ejemplo 1, de 0,22%.

### Ejemplo 3

El enriquecimiento se llevó a cabo sobre sebacato-co-ricinoleato de polibutileno, ramificado con un monómero trifuncional, obtenido mediante policondensación. La síntesis del polímero se realizó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con:

- 6.000 g de ácido sebácico (29,7 moles),
- 2.940 g de butanodiol (32,7 moles),
- 1.384 g de ricinoleato de metil (4,43 moles),
- 25,1 g de glicerol (0,27 moles),
- 9 g de ácido monobutilestanoico (Fascat 4100, correspondientes a  $4,3 \times 10^{-2}$  moles).

Se incrementó la temperatura gradualmente hasta 210°C bajo agitación vigorosa y flujo de nitrógeno. La reacción continuó hasta destilar el 95% de la cantidad teórica de los productos secundarios ligeros. La temperatura se incrementó a continuación hasta 240°C y se aplicó al sistema una presión de 0,6 mmHg. La reacción se prolongó durante 300 minutos. Se obtuvieron 7 kg de un polímero con una viscosidad inherente de 1,15 dl/g.

Se hizo reaccionar 1 kg de polímero con 2 g (0,2 pph) de peróxido de dibenzoílo (Aldrich) en un extrusor Haake Rheocord bajo las condiciones siguientes:

- perfil de temperatura: 100-150-150-150°C
- velocidad de rotación del husillo: 150 rpm; rendimiento: 3 kg/h.

Se obtuvo un producto con una viscosidad inherente de 1,35 dl/g y una fracción de gel = 0,5%.

### Ejemplo 4

Se hicieron reaccionar en el reactor del Ejemplo 1:

- 6.000 g de ácido sebácico (29,7 moles);
- 2.940 g de butanodiol (32,7 moles);
- 9 g de Fascat 4100 ( $4,3 \times 10^{-2}$  moles).

## ES 2 280 752 T3

La temperatura se incrementó gradualmente hasta 210°C bajo agitación vigorosa y flujo de nitrógeno. La reacción se continuó hasta destilar el 95% de la cantidad teórica de productos secundarios ligeros (780 ml). A continuación, la temperatura se incrementó hasta 240°C y se fijó la presión del sistema a 1,0 mmHg. La reacción se prolongó durante 120 minutos. Se obtuvieron 7 kg de un sebacato de polibutileno con una viscosidad inherente de 0,84 dl/g. A continuación, se formó película con el polímero en un Haake Rheocord.

A continuación, se añadieron al reactor del Ejemplo 1:

- 5.050 g de ácido sebácico (25,0 moles);
- 2.700 g de neopentilglicol (26,0 moles);
- 8 g de Fascat 4100 (3,8 x 10<sup>-2</sup> moles).

La temperatura se incrementó gradualmente hasta 210°C bajo agitación vigorosa y flujo de nitrógeno. La reacción se continuó hasta destilar el 87% de la cantidad teórica de productos secundarios ligeros (780 ml). A continuación, se incrementó la temperatura hasta 240°C y se fijó la presión del sistema en 0,2 mmHg. Se prolongó la reacción durante 200 minutos. El producto (polineopentilensebacato) era un polímero amorfo a temperatura ambiente, que no mostraba pico de fusión en la DSC, y con una viscosidad inherente de 0,87 dl/g. Al ser amorfo, no pudo formarse una película con el producto.

Se hicieron reaccionar 240 g de sebacato de polibutileno y 160 g de sebacato de polineopentileno obtenidos tal como se ha indicado anteriormente, en un extrusor con 1,2 g (0,3 pph) de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil)peroxihexano (Luperox 101-Atofina) bajo las condiciones siguientes:

- perfil de temperatura: 23, 90, 170, 170, 170°C,
- velocidad de rotación de husillo: 200 rpm; rendimiento: 1,2 kg/h.

Se obtuvo un polímero con una viscosidad de 1,29 dl/g y una fracción de gel = 0,12%. La película de producto formada con Haake presentaba las propiedades siguientes:

	Dirección longitudinal (N/mm)	Dirección transversal (N/mm)
Sebacato de polibutileno	3	20
Ejemplo 4	10	30

### Ejemplo 5

Se extruyeron en un extrusor Haake Rheocord:

- 700 g del polímero del Ejemplo 2,
- 300 g de caucho natural CV 60,
- 3 g de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil)peroxi hexano (Luperox 101 - Atofina) (0,3 pph),
- perfil de temperatura: 23-100-100-100-100°C,
- velocidad de rotación de husillo: 200 rpm; rendimiento: 1 kg/h.

El producto así obtenido se hizo reaccionar a continuación en un extrusor a una temperatura superior:

- perfil de temperatura: 23-90-170-170-170°C.
- velocidad de rotación de husillo: 220 rpm; rendimiento 1 kg/h

Se obtuvo una película producida en un extrusor Haake Rheocord. Se muestra en la tabla la resistencia al rasgado Elmendorf de la película en comparación con la de la película del polímero según el Ejemplo 2. Los valores muestran que se obtuvo una mejora significativa de la resistencia al rasgado en la dirección longitudinal y un equilibrado de esta propiedad en ambas direcciones.

ES 2 280 752 T3

	Dirección long. (N/mm)	Dirección transv. (N/mm)
Ej. 2	5	23
Ej. 5	16	25

TABLA 1

Vidas medias, $T_{dim}$ , de los peróxidos utilizados				
	$T_{dim}$	10 h	1 h	1 min
1	2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil)peroxi hexano	119	138	177
2	Di(terc-butilperoxi-isopropil)benceno	121	142	185
3	Peróxido de lauroilo	62	80	120
4	Peróxido de benzoilo	73	92	131
$T_{dim}$ de 10 minutos a las temperaturas siguientes: (1) 157°C; (2) 161°C; (3) 98°C; (4) 111°C				

## REIVINDICACIONES

1. Composición de uno o más poliésteres termoplásticos alifáticos y/o alifático-aromáticos biodegradables del tipo ácido dicarboxílico/diol, obtenidos mediante extrusión reactiva de los poliésteres con peróxidos orgánicos, presentando dicha composición una fracción de gel inferior al 4,5% (p/p) con respecto al poliéster, estando dicha fracción de gel determinada en una muestra de aproximadamente 4 g ( $X^1$ ) dispuesta en un recipiente con 200 ml de cloroformo, se calienta a reflujo a continuación durante 8 horas y se filtra bajo vacío con unos medios de filtración que presentan un tamiz de 600 mesh, secándose en un horno el material remanente en los medios de filtración a aproximadamente 50°C durante 8 horas bajo presión reducida, siendo el peso del material obtenido ( $X^2$ ), y siendo la fracción de gel ( $X^2$ )/( $X^1$ ), en la que los monómeros de partida comprenden asimismo un ácido insaturado de origen natural o sintético, o un éster del mismo, en una cantidad en el intervalo comprendido entre 0,1% y 20% en moles con respecto al contenido total de los ácidos en la composición.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que dicho ácido insaturado de origen natural o sintético, o un éster del mismo, se encuentra presente en una cantidad en el intervalo comprendido entre 0,2% y 10%, preferentemente entre 0,3% y 7% en moles con respecto al contenido total de los ácidos en la composición.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** por una fracción de gel inferior al 3%.
4. Composición según la reivindicación 3, **caracterizada** por una fracción de gel inferior al 1%.
5. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el poliéster se obtiene mediante extrusión reactiva a temperaturas de reacción por lo menos 20°C superiores a la temperatura de fusión del poliéster y de manera que las vidas medias,  $T_{dim}$ , del peróxido son inferiores a 10 minutos, preferentemente inferiores a 5 minutos y más preferentemente inferiores a 3 minutos.
6. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el ácido dicarboxílico se selecciona de entre el grupo que comprende ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico y ácido brasílico.
7. Composición según la reivindicación 6, en la que el diol se selecciona de entre el grupo que comprende 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol y ciclohexanometanodiol.
8. Composición biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el monómero de partida comprende además hasta 50% en moles, sobre la base de la cantidad total de ácido dicarboxílico/diol, o un compuesto aromático polifuncional.
9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una o más moléculas polifuncionales en cantidades en el intervalo comprendido entre 0,1% y 3% en moles sobre la base del ácido dicarboxílico, seleccionándose dichas moléculas de entre glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, ácido densipólico, ácido auripólico, aceite de soja epoxidado y aceite de ricino.
10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende por lo menos un ácido hidroxilado en una cantidad en el intervalo comprendido entre 0% y 49%, preferentemente entre 0% y 30%, en moles sobre la base de los moles de ácido dicarboxílico, seleccionándose dicho ácido hidroxilado de entre el grupo que comprende ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxi-heptanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico y ácido láctico.
11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en una mezcla con poliésteres del mismo tipo, aleatorios o en bloque, o con otros poliésteres, incluso del tipo polihidroxiácido (obtenidos asimismo mediante fermentación), o con polímeros sintéticos diferentes a los poliésteres, o con polímeros de origen natural seleccionados de entre el grupo que comprende almidón, celulosa, quitosano, alginatos y caucho natural.
12. Composición según la reivindicación anterior, en la que el almidón y la celulosa se encuentran modificados y/o se encuentra presente almidón en una forma desestructurada o gelatinizada.
13. Composición según la reivindicación anterior, en la que tiene lugar la mezcla con almidón en la presencia de agua, contenida naturalmente en el almidón o añadida como plastificante de la composición de almidón.
14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los peróxidos orgánicos se seleccionan de entre el grupo que comprende peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, hidroxiperóxidos, peroxicetales y peroxidicarbonatos.

## ES 2 280 752 T3

15. Composición según la reivindicación 14, en la que se seleccionan peróxidos de diacilo y peróxidos de dialquilo de entre el grupo que comprende peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de isonanoílo, peróxido de dicumilo, di(terc-butilperoxiisopropilo) benceno, terc-butilperóxido y 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil)peroxihexano.

5 16. Procedimiento para producir una composición de uno o más poliésteres termoplásticos alifáticos y/o alifático-aromáticos biodegradables del tipo ácido dicarboxílico/diol, mediante extrusión reactiva de los poliésteres con peróxidos orgánicos a temperaturas de reacción por lo menos 20°C superiores a la temperatura de fusión de los poliésteres, y de manera que las vidas medias,  $T_{dim}$ , del peróxido son inferiores a 10 minutos, en el que dicha composición presenta una fracción de gel inferior a 4,5% p/p.

10 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que dichas vidas medias,  $T_{dim}$ , del peróxido son inferiores a 5 minutos, preferentemente inferiores a 3 minutos.

15 18. Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, en el que dicha composición presenta una fracción de gel inferior al 3%, preferentemente inferior al 1%.

20 19. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el ácido dicarboxílico se selecciona de entre el grupo que comprende ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico y ácido brasílico.

25 20. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el diol se selecciona de entre el grupo que comprende 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol y ciclohexanometanodiol.

21. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que los monómeros de partida comprenden además hasta 50% en moles, sobre la base de la cantidad total de ácido dicarboxílico/diol, de un compuesto aromático polifuncional.

30 22. Procedimiento según la reivindicación 16, que comprende una o más moléculas polifuncionales en cantidades en el intervalo comprendido entre 0,1% y 3% en moles sobre la base del ácido dicarboxílico, seleccionándose dichas moléculas de entre glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, ácido densipólico, ácido auripólico, aceite de soja epoxidizado y aceite de ricino.

35 23. Procedimiento según la reivindicación 16, que comprende por lo menos un hidroxiaácido en una cantidad en el intervalo comprendido entre 0% y 49%, preferentemente entre 0% y 30% en moles sobre la base de los moles de ácido dicarboxílico, seleccionándose dicho hidroxiaácido de entre el grupo que comprende ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxiheptanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico y ácido láctico.

40 24. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que dicha composición se encuentra en una mezcla con poliésteres del mismo tipo, aleatorios o en bloque, o con otros poliésteres, incluso del tipo polihidroxiaácido (obtenidos asimismo mediante fermentación), o con polímeros sintéticos diferentes a los poliésteres, o con polímeros de origen natural seleccionados de entre el grupo que comprende almidón, celulosa, quitosano, alginatos y caucho natural.

45 25. Procedimiento según la reivindicación 24, en el que el almidón y la celulosa se encuentran modificados y/o se encuentra presente almidón en una forma desestructurada o gelatinizada.

50 26. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que la mezcla con almidón tiene lugar en presencia de agua, contenida naturalmente en el almidón, o añadida como plastificante de la composición de almidón.

55 27. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que los peróxidos orgánicos se seleccionan de entre el grupo que comprende peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, hidroxiperóxidos, peroxicetales y peroxidicarbonatos.

28. Procedimiento según la reivindicación 27, en el que se seleccionan los peróxidos de diacilo y peróxidos de dialquilo de entre el grupo que comprende peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de isonanoílo, peróxido de dicumilo, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, terc-butilperóxido y 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil)peroxihexano.

60 29. Utilización de la composición de uno o más poliésteres termoplásticos alifáticos y/o alifático-aromáticos biodegradables según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la producción de:

- películas, mono- o bidireccionales, y películas multicapa con otros materiales poliméricos;
- películas para la agricultura, tales como películas de cobertura del suelo;
- bolsas y forros para la recolección de residuos orgánicos;

## ES 2 280 752 T3

- envases mono- o multicapa para alimentos, como por ejemplo recipientes para leche, yogur, carne, bebidas, etc.;
- recubrimientos obtenidos con la técnica de recubrimiento por extrusión;
- laminados multicapa con capas de papel, plástico, aluminio, películas metalizadas;
- productos expandidos y semiexpandidos, que comprenden bloques expandidos obtenidos a partir de partículas preexpandidas;
- hojas expandidas, hojas termoconformadas y recipientes obtenidos a partir de las mismas para el envasado de alimentos;
- recipientes en general para fruta y verdura;
- compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o acomplexado o con almidón natural para la utilización como relleno;
- fibra, tejidos y tejidos no tejidos para el sector sanitario y de la higiene.

30. Artículos conformados obtenibles a partir de las composiciones según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

31. Artículos conformados según la reivindicación 30, en los que dichos artículos se seleccionan de entre películas monodireccionales, películas bidireccionales, películas multicapa con otros materiales poliméricos, películas de cobertura del suelo y recubrimientos obtenidos mediante la técnica de recubrimiento por extrusión.

32. Artículos conformados según la reivindicación 30, en los que dichos artículos se seleccionan de entre bolsas o forros para la recolección de residuos orgánicos.

33. Artículos conformados según la reivindicación 30, en los que dichos artículos son recipientes para alimentos mono- o multicapa seleccionados de entre recipientes para leche, recipientes para yogur, recipientes para carne, recipientes para bebidas, recipientes para fruta y recipientes para verduras.

34. Artículos conformados según la reivindicación 30, en los que dichos artículos son laminados multicapa que comprenden una capa de material seleccionado de entre papel, plástico, aluminio y película metalizada.

35. Artículos conformados según la reivindicación 30, en los que dichos artículos se seleccionan de entre productos expandidos, productos semiexpandidos, bloques expandidos a partir de partículas preexpandidas, hojas expandidas, hojas termoconformadas, recipientes para el envasado de alimentos realizados en hojas expandidas u hojas termoconformadas.

36. Artículos conformados según la reivindicación 30, en los que dichos artículos son seleccionados de entre compuestos con almidón gelatinizado, desestructurado y/o acomplexado o almidón natural como relleno.

37. Artículos conformados según la reivindicación 30, en los que dichos artículos se seleccionan de entre fibras, tejidos, tejidos no tejidos para el sector sanitario y de la higiene.

38. Películas u hojas obtenidas a partir de la composición según la reivindicación 1 o la composición obtenida según la reivindicación 16, **caracterizadas** porque se añaden los peróxidos orgánicos a la extrusión reactiva en una cantidad de 0,02 a 0,7% en peso sobre la base de la cantidad de poliéster o mezcla de polímero.

39. Películas u hojas según la reivindicación 38, **caracterizadas** porque dicha cantidad de peróxidos orgánicos es de 0,03 a 0,5% en peso.

40. Productos espumados obtenidos a partir de la composición según la reivindicación 1 o la composición obtenida según la reivindicación 16, **caracterizados** porque dichos peróxidos orgánicos se añaden a la extrusión reactiva en una cantidad de 0,1 a 1,5% en peso sobre la base de la cantidad de poliéster o mezcla de polímero.

41. Productos espumados según la reivindicación 40, **caracterizados** porque dicha cantidad de peróxidos orgánicos es de 0,2 a 1,0% en peso.