

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 827 952**

51 Int. Cl.:

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: **29.07.2016** **PCT/EP2016/068236**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017** **WO17021337**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2016** **E 16753851 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2020** **EP 3328940**

54 Título: **Composición polimérica para la fabricación de artículos termoformados**

30 Prioridad:

31.07.2015 IT UB20152688

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

25.05.2021

73 Titular/es:

NOVAMONT S.P.A. (100.0%)

Via G. Fauser 8
28100 Novara, IT

72 Inventor/es:

RALLIS, ANGELOS y
NICOLINI, MATTEO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 827 952 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

Composición polimérica para la fabricación de artículos termoformados

5 Esta invención se refiere a una composición polimérica particularmente adecuada para su uso en la fabricación de artículos moldeados mediante termoformado, que pueden biodegradarse en compostaje industrial.

Esta invención también se refiere a un proceso para la producción de dicha composición y artículos obtenidos a través de esta.

10 Como es sabido, las técnicas de moldeo en caliente de materiales plásticos, como el termoformado, encuentran aplicación principalmente en la producción de artículos que tienen una alta resistencia a la deformación, como por ejemplo, envases, tarrinas, platos o cápsulas para la dispensación de bebidas, con paredes que tienen espesores típicamente superiores a 200 micras.

15 Los documentos WO 02/059200 A1 y WO 2015/169569 A1 describen mezclas de poliésteres alifáticos biodegradables y rellenos minerales.

20 Los artículos termoformados presentes en el mercado no poseen las propiedades necesarias de desintegrabilidad para hacerlos aptos para ser compostados en plantas de compostaje industrial y resistentes a la deformación.

En vista de lo anterior, sería deseable tener una composición capaz de transformarse económica y productivamente en artículos termoformados, sin afectar negativamente a la compostabilidad.

25 Se ha descubierto ahora sorprendentemente que es posible cumplir este requisito mediante una composición polimérica para la producción de artículos termoformados que comprende:

i) 20 - 60% en peso, preferiblemente 30 - 50% en peso, con respecto a la suma de los componentes i.-iv. de al menos un poliéster que comprende:

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

a1) 0 - 20% en moles, preferiblemente 0-10% en moles, de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico aromático,

35 a2) 80 - 100% en moles, preferiblemente 90-100% en moles, de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado,

a3) 0 - 5% en moles, preferiblemente 0,1 - 1% en moles, más preferiblemente 0,2 - 0,7 % en moles, de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado;

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

b1) 95 - 100% en moles, preferiblemente 97 - 100% en moles, de unidades derivadas de al menos un diol alifático saturado;

45 b2) 0-5% en moles, preferiblemente 0-3% en moles, de unidades derivadas de al menos un diol alifático insaturado;

ii) 5 - 35% en peso, preferiblemente 10 - 20% en peso, con respecto a la suma de los componentes i.-iv., de al menos un polihidroxialcanoato;

50 iii) 0,01 - 5% en peso, preferiblemente 0,02 - 3% en peso, con respecto a la suma de los componentes i.-iv., de al menos un agente de reticulación y/o un prolongador de cadena que comprende al menos un compuesto que tiene grupos funcionales di y/o multifuncionales que comprenden grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epoxi, anhídrido o diviniléter y mezclas de los mismos;

55 iv) 5 - 50% en peso, preferiblemente 10 - 40% en peso, con respecto a la suma de los componentes i.-iv., de al menos un agente de relleno mineral, presente en forma de partículas que tienen un diámetro medio menor de 1,5 micras.

60 Con respecto a los poliésteres de la composición de acuerdo con esta invención, estos comprenden un componente dicarboxílico que comprende, con respecto al componente dicarboxílico total, 0 - 20% en moles, preferiblemente 0 - 10% en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico aromático y 80 - 100% en moles, preferiblemente 90-100% en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado y 0 - 5% en moles, preferiblemente 0,1 - 1% en moles, más preferiblemente 0,2 - 0,7% en moles, de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado.

65 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos se seleccionan preferiblemente entre ácidos dicarboxílicos aromáticos del tipo ácido ftálico, preferiblemente ácido tereftálico o ácido isoftálico, más preferiblemente ácido tereftálico y ácidos dicarboxílicos heterocíclicos, preferiblemente ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido 2,4-furandicarboxílico, ácido 2,3-

furandicarboxílico, ácido 3,4-furandicarboxílico, más preferiblemente ácido 2,5-furandicarboxílico, sus ésteres, sus sales y mezclas de los mismos. En una realización preferida, dichos ácidos dicarboxílicos aromáticos comprenden:

- de 1 a 99% en moles, preferiblemente de 5 a 95% y más preferiblemente de 10 a 80%, de ácido tereftálico, sus ésteres o sus sales;
- de 99 a 1% en moles, preferiblemente de 95 a 5% y más preferiblemente de 90 a 20%, de ácido 2,5-furandicarboxílico, sus ésteres o sus sales.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados se seleccionan preferiblemente de ácidos dicarboxílicos saturados C₂-C₂₄, preferiblemente C₄-C₁₃, más preferiblemente C₄-C₁₁, sus ésteres de alquilo C₁-C₂₄, preferiblemente C₁-C₄, sus sales y sus mezclas.

Preferiblemente, los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados se seleccionan entre: ácido succínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido Brasilico y sus ésteres de alquilo C₁-C₂₄.

En una realización preferida de esta invención, los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados comprenden mezclas que comprenden al menos 50% en moles, preferiblemente más del 60% en moles, más preferiblemente más del 65% en moles de ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido Brasilico, sus ésteres C₁-C₂₄, preferiblemente C₁-C₄ y sus mezclas.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados se seleccionan preferiblemente de ácido itacónico, ácido fumárico, ácido 4-metilen-pimélico, ácido 3,4-bis(metilen)nonandioico, ácido 5-metilen-nonandioico, sus ésteres de alquilo C₁-C₂₄, preferiblemente C₁-C₄, sus sales y sus mezclas.

En una realización preferida de esta invención, los ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados comprenden mezclas que comprenden al menos 50% en moles, preferiblemente más del 60% en moles, más preferiblemente más del 65% en moles de ácido itacónico, sus ésteres C₁-C₂₄, preferiblemente C₁-C₄. Más preferiblemente, los ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados comprenden ácido itacónico.

El componente diol de los poliésteres de la composición de acuerdo con esta invención comprende 95-100% en moles, preferiblemente 97-100% en moles, de unidades derivadas de al menos un diol alifático saturado, con respecto al componente diol total, y 0-5% en moles, preferiblemente 0-3% en moles, con respecto al componente diol total, de unidades derivadas de al menos un diol alifático insaturado.

En una realización preferida, el componente diol de los poliésteres de la composición de acuerdo con esta invención consiste en dioles alifáticos saturados.

Con respecto a los dioles alifáticos saturados, estos se seleccionan preferiblemente entre 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octandiol, 1,9-nonandiol, 1,10-decandiol, 1,11-undecandiol, 1,12-dodecandiol, 1,13-tridecandiol, 1,4-ciclohexandimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, ciclohexandiol, ciclohexanmetanodiol, dialquilenglicoles y polialquilenglicoles con un peso molecular de 100-4000, como por ejemplo polietilenglicol, polipropilenglicol y sus mezclas. Preferiblemente, el componente diol comprende al menos 50% en moles de uno o más dioles seleccionados entre 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol. Más preferiblemente, el componente diol comprende o consiste en 1,4-butanodiol.

Con respecto a los dioles alifáticos insaturados, estos se seleccionan preferiblemente de cis 2-buten-1,4-diol, trans 2-buten-1,4-diol, 2-buten-1,4-diol, cis 2-penten-1,5-diol, trans 2-penten-1,5-diol, 2-penten-1,5-diol, cis 2-hexen-1,6-diol, trans 2-hexen-1,6-diol, 2-hexen-1,6-diol, cis 3-hexen-1,6-diol, trans 3-hexen-1,6-diol, 3-hexen-1,6-diol.

Con respecto a los poliésteres i. en la composición, estos se seleccionan preferiblemente de poliésteres alifáticos ("AP") y poliésteres alifáticos-aromáticos ("AAPE").

En el sentido de esta invención, por poliésteres alifáticos AP se entienden poliésteres que comprenden un componente dicarboxílico que consiste, con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico, en un 95 - 100% en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado y 0 - 5% en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado, y un componente diol que comprende, con respecto a los moles totales del componente diol, 95 - 100% en moles de unidades derivadas de al menos un diol alifático saturado y 0 - 5% en moles de unidades derivadas de al menos un diol alifático insaturado.

Por poliésteres AAPE, en esta invención se entienden poliésteres que comprenden un componente dicarboxílico que consiste en al menos un compuesto de ácido dicarboxílico aromático, al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado y un 0 - 5% en moles, con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico, de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado y un componente diol que comprende, con respecto a los moles totales del componente diol, 95-100% en moles de unidades derivadas de al menos un diol alifático saturado y 0-5% en moles

de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado.

En el caso de los poliésteres alifáticos, los más preferidos son los poliésteres en los que el componente dicarboxílico comprende unidades que derivan de al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado C₂-C₂₄, preferiblemente C₄-C₁₃, más preferiblemente C₄-C₁₁, sus ésteres de alquilo C₁-C₂₄, preferiblemente C₁-C₄, sus sales y sus mezclas, y un componente diol que comprende unidades derivadas de al menos un diol alifático saturado, preferiblemente seleccionado entre 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propandiol, 1,4-butanodiol.

En una realización preferida de esta invención, el poliéster i. de la composición comprende al menos un poliéster alifático (AP), preferiblemente poli(1,4-butileno succinato), poli(1,4-butileno adipato), poli(1,4-butileno azelato), poli(1,4-butileno sebacato), poli(1,4-butileno adipato-co-1,4-butileno succinato), poli(1,4-butileno azelato-co-1,4-butileno succinato), poli(1,4-butileno sebacato-co-1,4-butileno succinato), poli(1,4-butileno succinato-co-1,4-butileno adipato-co-1,4-butileno azelato). En una realización particularmente preferida, dicho poliéster alifático es poli(1,4-butileno succinato).

En otra realización preferida de esta invención, el poliéster de la composición comprende al menos un poliéster alifático-aromático (AAPE), y se selecciona ventajosamente entre:

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

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

Además del componente dicarboxílico y del componente diol, los poliésteres de la composición de acuerdo con esta invención comprenden preferiblemente unidades repetitivas derivadas de al menos un hidroxiácido en una cantidad entre 0 y 49%, preferiblemente entre 0 y 30% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Ejemplos de hidroxiácidos convenientes son las lactidas o los ácidos glicólico, hidroxibutírico, hidroxicaproico, hidroxivalérico, 7-hidroxiheptanoico, 8-hidroxi-caproico, 9-hidroxinonanoico y láctico. Los hidroxiácidos se pueden insertar en la cadena como tales o también se puede hacer reaccionar primero con diácidos o dioles.

Las moléculas largas con dos grupos funcionales que incluyen grupos funcionales que no están en una posición terminal también pueden estar presentes en cantidades no superiores al 10% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Son ejemplos los ácidos diméricos, el ácido ricinoleico y los ácidos que incorporan funciones epoxi y también los polioxiéteres con pesos moleculares comprendidos entre 200 y 10000.

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

Durante la preparación de los poliésteres de la composición de acuerdo con esta invención una o más moléculas con múltiples grupos funcionales en cantidades de entre 0,1 y 3% en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico (así como cualquier hidroxiácido). también se puede añadir ventajosamente para obtener productos ramificados. Ejemplos de estas moléculas son glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, triglicéridos de ácido, poligliceroles.

El peso molecular M_n de los poliésteres de la composición de acuerdo con esta invención es preferiblemente ≥ 20000 , más preferiblemente ≥ 40000 . En lo que respecta al índice de polidispersidad de los pesos moleculares M_w/M_n , este se encuentra preferiblemente entre 1,5 y 10, más preferiblemente entre 1,6 y 5 e incluso más preferiblemente entre 1,8 y 2,7.

Los pesos moleculares M_n y M_w se pueden medir mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). La determinación podrá realizarse con el sistema de cromatografía mantenido a 40 °C, utilizando un conjunto de tres columnas en serie (diámetro de partícula 5 mm y porosidades de 500 Å, 10000 Å y 100000 Å) respectivamente, un detector de índice de refracción, cloroformo como eluyente (flujo 1 ml/min) y utilizando poliestireno como patrón de referencia.

El contenido de grupos ácidos terminales de los poliésteres de la composición de acuerdo con esta invención está preferiblemente entre 20 y 160 meq/kg.

El contenido de grupos ácidos terminales se puede medir de la siguiente manera: se colocan 1,5-3 g del poliéster en un matraz de 100 ml junto con 60 ml de cloroformo. Una vez que el poliéster se ha disuelto completamente, se añaden 25 ml de 2-propanol e, inmediatamente antes del análisis, 1 ml de agua desionizada. La solución así obtenida se valora frente a una solución previamente estandarizada de NaOH en etanol. Se utiliza un indicador apropiado, como por ejemplo un electrodo de vidrio para valoraciones ácido-base en disolventes no acuosos, para determinar el punto final de la valoración. El contenido de grupos ácidos terminales se calcula sobre la base de la solución de NaOH en etanol consumida mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Contenido de grupos ácidos terminales (meq/kg polímero)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

en la que:

V_{eq} = ml de NaOH en solución de etanol al final de la titulación de la muestra;

V_b = ml de NaOH en solución de etanol necesarios para alcanzar un pH de 9,5 durante la titulación del blanco;

T = concentración de la solución de NaOH en etanol expresada en moles/litro;

P = peso de la muestra en gramos.

Preferiblemente, los poliésteres de la composición de acuerdo con esta invención tienen una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelohde para soluciones en CHCl_3 de concentración 0,2 g/dl a 25 °C) de más de 0,3 dl/g, preferiblemente entre 0,3 y 2 dl/g, más preferiblemente entre 0,4 y 1,3 dl/g.

Preferiblemente, los poliésteres de la composición de acuerdo con esta invención son biodegradables. En el sentido de esta invención, por polímeros biodegradables se entienden polímeros que son biodegradables de acuerdo con la norma EN 13432.

Los poliésteres de la composición de acuerdo con esta invención pueden sintetizarse mediante cualquiera de los procesos conocidos en la técnica. En particular, pueden obtenerse ventajosamente mediante una reacción de policondensación.

Ventajosamente, el proceso de síntesis se puede realizar en presencia de un catalizador adecuado. Entre tales catalizadores adecuados se pueden citar, a modo de ejemplo, compuestos organometálicos de estaño, por ejemplo derivados del ácido estanoico, compuestos de titanio, por ejemplo titanato de ortobutilo, compuestos de aluminio, por ejemplo Al-triisopropilo, compuestos de antimonio y zinc y circonio y mezclas de los mismos.

Con el fin de asegurar altas propiedades de resistencia a la deformación para los artículos termoformados, la composición de acuerdo con esta invención comprende 5 - 35% en peso, preferiblemente 10 - 20% en peso, con respecto a la suma de los componentes i.- iv., de al menos un polihidroxiálcanoato (componente ii.) preferiblemente seleccionado del grupo que comprende los poliésteres de ácido láctico, poli-ε-caprolactona, polihidroxi-butarato, polihidroxi-butarato-valerato, polihidroxi-butarato propanoato, polihidroxi-butarato-hexanoato, polihidroxi-butarato-decanoato, polihidroxi-butarato-dodecanoato, polihidroxi-butarato-esadecanoato, polihidroxi-butarato-octadecanoato, poli 3-hidroxi-butarato-4-hidroxi-butarato. Preferiblemente, el polihidroxiálcanoato de la composición comprende al menos un 80% en peso de uno o más poliésteres de ácido láctico.

En una realización preferida, los poliésteres de ácido láctico se seleccionan del grupo que comprende poli L ácido láctico, poli D ácido láctico, estereocomplejo poli D-L ácido láctico, copolímeros que comprenden más del 50% en moles de dichos poliésteres de ácido láctico o sus mezclas.

Se prefieren particularmente los poliésteres de ácido láctico que contienen al menos 95% en peso de unidades repetitivas derivadas del L ácido láctico o D ácido láctico o sus combinaciones, con un peso molecular M_w superior a 50.000 y con una viscosidad de cizallamiento comprendida entre 50 y 500 Pa.s, preferiblemente entre 100 y 300 Pa.s (medido de acuerdo con la norma ASTM D3835 a T = 190 °C, velocidad de cizallamiento 1000s⁻¹, D = 1 mm,

L/D = 10).

En una realización particularmente preferida de la invención, el poliéster de ácido láctico comprende al menos 95% en peso de unidades derivadas de L ácido láctico, 5% de unidades repetitivas derivadas de D ácido láctico que tienen un punto de fusión en la rango 135-170 °C, una temperatura de transición vítrea (Tg) en el rango de 55-65 °C y un MFR (medido según la norma ASTM-D1238 a 190 °C y 2,16 kg) en el rango de 1-50g/10min. Ejemplos comerciales de poliésteres de ácido láctico que tienen estas propiedades son, por ejemplo, productos de la marca comercial Ingeo™ Biopolymer 4043D, 3251D y 6202D.

La composición de acuerdo con esta invención comprende 0,01 - 5% en peso, preferentemente 0,02 - 3% en peso, más preferentemente 0,1 - 1% en peso, de al menos un agente de reticulación y/o prolongador de cadena (componente iii.) que mejora la estabilidad a la hidrólisis y se selecciona de compuestos que tienen grupos di y/o multifuncionales que incorporan grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epoxi, anhídrido o diviniléter y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el agente de reticulación y/o el prolongador de cadena comprende al menos un compuesto que tiene grupos di- y/o multifuncionales que comprenden grupos isocianato. Más preferiblemente, el agente de reticulación y/o prolongador de cadena comprende al menos el 25% en peso de uno o más compuestos que tienen grupos di- y/o multifuncionales que incorporan grupos isocianato. Particularmente preferidas son mezclas de compuestos que tienen grupos di- y/o multifuncionales que incorporan grupos isocianato con compuestos que tienen grupos di- y/o multifuncionales que incorporan grupos epoxi, incluso más preferiblemente que comprenden al menos 75% en peso de compuestos que tienen grupos di- y/o multifuncionales que incorporan grupos isocianato.

Los compuestos que tienen grupos di- y/o multifuncionales que incorporan grupos isocianato se seleccionan preferiblemente de p-fenilendiisocianato, 2,4-toluendiisocianato, 2,6-toluendiisocianato, 4,4-difenilmetano-diisocianato, 1,3-fenileno-4-cloro diisocianato, 1,5-naftaleno diisocianato, 4,4-difenileno diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4-difenilmetano diisocianato, 3-metil-4,4'-difenilmetano diisocianato, difeniléter diisocianato, 2,4-ciclohexano diisocianato, 2,3-ciclohexano diisocianato, 1-metil 2,4-ciclohexilo diisocianato, 1-metil 2,6-ciclohexilo diisocianato, bis-(isocianato ciclohexil)metano, 2,4,6-tolueno triisocianato, 2,4,4-difeniléter triisocianato, polimetilen-polifenil-poliisocianatos, metilen-difenil-diisocianato, trifenilmetano-triisocianato, 3,3-tolilen-4,4-diisocianato, 4,4'-metilénbis (2-metilfenil isocianato), hexametileno diisocianato, 1,3-ciclohexileno diisocianato, 1,2-ciclohexileno diisocianato y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el compuesto que comprende grupos isocianato es 4,4-difenilmetano-diisocianato.

Con respecto a los compuestos que tienen grupos di- y/o multifuncionales que incorporan grupos peróxido, estos se seleccionan preferiblemente entre peróxido de benzilo, peróxido de lauroilo, peróxido de isononanoilo, di-(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, alfa, alfa'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butil cumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexil), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) y mezclas de los mismos.

Los compuestos que tienen grupos di- y/o multifuncionales que incorporan grupos carbodiimida que se usan preferiblemente en la composición de acuerdo con esta invención se seleccionan preferiblemente de poli(ciclooctilen carbodiimida), poli(1,4-dimetilenciclohexilen carbodiimida), poli(diciclohexilmetano carbodiimida), poli(ciclohexilen carbodiimida), poli(etilen carbodiimida), poli(butilen carbodiimida), poli(isobutilen carbodiimida), poli(nonilen carbodiimida), poli(dodecilen carbodiimida), poli(neopentilen carbodiimida), poli(1,4-dimetilen fenilen carbodiimida), poli(2,2',6,6'-tetrakisopropildifenilen carbodiimida) (Stabaxol® D), poli(2,4,6-trisopropil-1,3-fenilen carbodiimida) (Stabaxol® P-100), poli(2,6 diisopropil-1,3-fenilen carbodiimida) (Stabaxol® P), poli(tolil carbodiimida), poli(4,4'-difenilmetano carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-bifenilen carbodiimida), poli(p-fenilen carbodiimida), poli(m-fenilen carbodiimida), poli(3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano carbodiimida), poli(naftilen carbodiimida), poli(isofoforona carbodiimida), poli(cumeno carbodiimida), p-fenileno bis(etilcarbodiimida), 1,6-hexametileno bis(etilcarbodiimida), bis(etilcarbodiimida), 1,8-octametileno bis(etilcarbodiimida), 1,10-decametileno bis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametileno bis(etilcarbodiimida) y mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos que tienen grupos di- y/o multifuncionales que incorporan grupos epoxi que se pueden usar ventajosamente en la composición de acuerdo con esta invención son todos los poliepóxidos de aceites epoxidizados y/o metilmetacrilato de estireno-glicidiléter, metilmetacrilato de glicidiléter, incluidos en un rango de pesos moleculares entre 1000 y 10000 y que tienen un número de epoxi por molécula en el rango de 1 a 30 y preferiblemente entre 5 y 25, y los epóxidos seleccionados del grupo que comprende: dietilenglicol diglicidiléter, polietilenglicol diglicidil éter, glicerol poliglicidil éter, diglicerol poliglicidil éter, 1,2-epoxibutano, poliglicerol poliglicidil éter, isopreno diepoxi y diepóxidos cicloalifáticos, 1,4-ciclohexandimetanol diglicidil-éter, diglicidil 2-metilfenil éter, glicerol propoxilatotriglicidil éter, 1,4-butandiol diglicidil éter, sorbitol poliglicidil éter, glicerol diglicidil éter, tetraglicidil éter de meta-xilendiamina y el diglicidil éter de bisfenol A y mezclas de los mismos.

Junto con los compuestos que tienen grupos di- y/o multifuncionales que incorporan grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolina, epoxi, anhídrido y éter divinílico de la composición de acuerdo con esta

invención, también se pueden usar catalizadores para aumentar la reactividad de los grupos reactivos. En el caso de poliepóxidos, se utilizan preferentemente sales de ácidos grasos, incluso más preferiblemente estearatos de calcio y zinc.

En una realización particularmente preferida de la invención, el agente de reticulación y/o prolongador de cadena de la composición comprende compuestos que incorporan grupos isocianato, preferiblemente 4,4-difenilmetano-diisocianato, y/o que incorporan grupos carbodiimida, y/o que incorporan grupos epoxi, preferiblemente del tipo estireno-glicidiléter-metilmetacrilato.

La composición de acuerdo con esta invención comprende 5 - 50% en peso, preferiblemente 10 - 40% en peso, de al menos un agente de relleno mineral (componente iv.), presente en forma de partículas que tienen un diámetro medio inferior a 1,5 micras, preferiblemente inferior a 1,2 micras, en el que la distribución del tamaño de partícula se mide mediante Sedigraph de acuerdo con ISO 13317-3. De hecho, se ha descubierto que los agentes de relleno minerales caracterizados por dicho diámetro medio mejoran la resistencia a la deformación, la estabilidad dimensional así como las propiedades de desintegrabilidad de los artículos termoformados que comprenden la composición polimérica de acuerdo con esta invención. Preferiblemente, los artículos termoformados se caracterizan por valores de módulo G', obtenidos a 70 °C mediante análisis mecánico-torsional dinámico (DMTA), superiores a 180, preferiblemente superiores a 230 MPa, y valores de módulo G', obtenidos a 90 °C mediante DMTA, superior a 125, preferiblemente superior a 150 MPa.

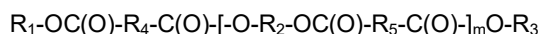
En una realización preferida de esta invención, los artículos termoformados se caracterizan por valores de módulo G' obtenidos a 70 °C superiores a 300 MPa, y valores de G' obtenidos a 90 °C superiores a 200 MPa.

Preferiblemente, el agente de relleno mineral se selecciona de talco, carbonatos de calcio y dióxido de titanio. En una realización particularmente preferida, dicho agente de relleno mineral es talco.

Sin estar ligado por ello a ninguna teoría específica, se considera que dichos agentes de relleno minerales, cuando se utilizan en las composiciones de acuerdo con la invención, se estratifican y aglomeran durante la etapa de moldeo, frenando así la acción de los agentes responsables de la desintegración de los artículos termoformados.

Además de los componentes i.-iv. la composición de acuerdo con esta invención también contiene preferiblemente al menos otro componente seleccionado del grupo que consiste en plastificantes, estabilizadores de UV, lubricantes, agentes nucleantes, tensioactivos, agentes antiestáticos, pigmentos, retardadores de llama, agentes compatibilizantes, lignina, ácidos orgánicos, antioxidantes, agentes de prevención de moho, ceras, coadyuvantes de proceso y componentes poliméricos seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en polímeros vinílicos, poliésteres de dioles diácidos que son distintos del poliéster, es decir, poliamidas, poliuretanos, poliéteres, poliureas y policarbonatos.

Con respecto a los plastificantes, además de los plastificantes utilizados preferiblemente para la preparación de almidón desestructurado descritos anteriormente, Preferiblemente, en la composición de acuerdo con esta invención están presentes uno o más plastificantes seleccionados del grupo que comprende ftalatos, tales como por ejemplo ftalato de diisononilo, trimelitados, tales como por ejemplo los ésteres de ácido trimelítico con monoalcoholes C4-C20 preferiblemente seleccionados entre el grupo que comprende n-octanol y n-decanol, y ésteres alifáticos que tienen la siguiente estructura:



en el que:

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

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

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

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

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

PCT/EP2015/050338.

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

Los lubricantes se seleccionan preferiblemente de ésteres y sales metálicas de ácidos grasos como, por ejemplo, estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de aluminio y estearato de acetilo. Preferiblemente, la composición de acuerdo con esta invención comprende hasta un 1% en peso de lubricantes, más preferiblemente hasta un 0,5% en peso, con respecto al peso total de la composición. Los ejemplos de agentes nucleantes incluyen la sal sódica de sacarina, silicato cálcico, benzoato sódico, titanato cálcico, nitrato de boro, polipropileno isotáctico, PLA de bajo peso molecular. Estos aditivos se añaden preferiblemente en cantidades de hasta el 10% en peso y más preferiblemente entre el 2 y el 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

También se pueden añadir pigmentos si es necesario, por ejemplo, dióxido de titanio, arcillas, ftalocianina de cobre, dióxido de titanio, silicatos, óxidos e hidróxidos de hierro, negro carbón y óxido de magnesio. Estos aditivos se añadirán preferentemente hasta un 10% en peso.

Entre los polímeros vinílicos, se prefieren: polietileno, polipropileno, sus copolímeros, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, acetato de polietilvinilo y alcohol polietilenvinílico, poliestireno, polímeros vinílicos clorados, poliacrilatos.

Entre los polímeros de vinilo clorados, se pretende que estos incluyan además del cloruro de polivinilo: cloruro de polivinilideno, cloruro de polietileno, poli(cloruro de vinilo-acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo-etileno), poli(cloruro de vinilo-propileno), poli(cloruro de vinilo-estireno), poli(cloruro de vinilo-isobutileno) y copolímeros en los que el cloruro de polivinilo representa más del 50% en moles. Dichos copolímeros pueden ser aleatorios, de bloques o alternos.

Con respecto a las poliamidas de la composición de acuerdo con esta invención, estas se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en poliamida 6 y 6,6, poliamida 9 y 9,9, poliamida 10 y 10,10, poliamida 11 y 11,11, poliamida 12 y 12,12 y sus combinaciones del tipo 6/9, 6/10, 6/11, 6/12, sus mezclas y copolímeros tanto aleatorios como de bloque.

Preferiblemente, los policarbonatos de la composición de acuerdo con esta invención se seleccionan del grupo que comprende polialquilencarbonatos, más preferiblemente polietilencarbonatos, polipropilencarbonatos, polibutilencarbonatos, sus mezclas y copolímeros, tanto copolímeros aleatorios como de bloques.

Entre los poliéteres, se prefieren los seleccionados del grupo constituido por polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, sus copolímeros y sus mezclas con pesos moleculares de 70.000 a 500.000.

Con respecto a los poliésteres de dioles diácidos distintos del poliéster i., Estos comprenden preferiblemente:

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

- a1) 20 - 100% en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico aromático,
- a2) 0 - 80% en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado,
- a3) 0 - 5% en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado;

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

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

Preferiblemente, los ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados, dioles alifáticos saturados y dioles alifáticos insaturados para dichos poliésteres se seleccionan entre los descritos anteriormente para el poliéster (componente i.) de la composición. de acuerdo con esta invención. Más preferiblemente, dichos poliésteres de diácido-diol que son distintos al poliéster i. se seleccionan del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), poli(2,5-furandicarboxilato de etileno), poli(2,5-furandicarboxilato de propileno), poli(2,5-furandicarboxilato de butileno) y copolímeros en bloque o aleatorios del tipo poli(tereftalato de alquilen 2,5-furandicarboxilato-co-alquilen).

La producción de la composición polimérica de acuerdo con esta invención se puede llevar a cabo mediante cualquiera de los procesos conocidos en la técnica. Ventajosamente, la composición polimérica de acuerdo con esta invención se produce mediante procesos de extrusión en los que los componentes poliméricos se mezclan en estado fundido. Al extruir la composición, los componentes pueden alimentarse todos juntos o uno o más de ellos pueden alimentarse por separado a lo largo de la extrusora.

Esta invención también se refiere a artículos termoformados, que comprenden dicha composición polimérica, que de

hecho tiene propiedades de procesabilidad y rendimiento en uso que la hacen particularmente adecuada para este uso. De hecho, sus propiedades permiten fabricar artículos termoformados con buena resistencia a la deformación, alta estabilidad dimensional y temperatura de flexión bajo propiedades de carga capaces de desintegrarse y biodegradarse en los procesos de compostaje industrial.

Preferiblemente, los artículos termoformados, que comprenden la composición de acuerdo con esta invención, son biodegradables según EN 13432, cuando tienen un espesor de hasta 250 µm.

Por ejemplo, la composición polimérica de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para la fabricación de artículos termoformados como, por ejemplo, platos y tazas, envases rígidos, cápsulas para la dispensación de bebidas, preferiblemente bebidas calientes, cierres y tapas, y envases de alimentos. que se puede calentar en hornos convencionales y microondas. La composición de acuerdo con esta invención y los artículos termoformados que comprende se caracterizan preferentemente por un contenido de THF inferior a 10 mg/kg, preferentemente < 5 mg/kg, y son susceptibles de ser utilizados en contacto con alimentos, como ocurre por ejemplo en el caso de cápsulas para la dispensación de bebidas. En una realización preferida, esta invención se refiere a una cápsula para la dispensación de bebidas caracterizada por un contenido de THF inferior a 3 mg/kg, preferiblemente 1 mg/kg. En el caso de las composiciones que comprenden poliésteres que comprenden unidades de dicarboxilato de 1,4-butileno como componente i. dicho bajo contenido de THF se puede obtener sometiendo las composiciones de acuerdo con esta invención, o los artículos termoformados que las comprenden, al menos a una etapa de volatilización del THF.

En una realización preferida de esta invención, dichos artículos termoformados comprenden al menos una capa A que comprende la composición de acuerdo con esta invención y al menos una capa B que comprende al menos un polímero seleccionado del grupo que comprende poliésteres de diácido-diol e hidroxiácido. poliésteres, y se caracterizan preferiblemente por una disposición mutua de dichas capas A y B seleccionadas entre A/B, A/B/A y B/A/B. En otra realización particularmente preferida, dicha capa B consiste en un poliéster de ácido láctico.

En lo que respecta al proceso de moldeado mediante termoformado, la composición polimérica de acuerdo con esta invención puede ser termoformada mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica, a partir de, por ejemplo, láminas o películas, bajo presión o al vacío. Esta invención también se refiere a dichas láminas o películas que comprenden la composición de acuerdo con esta invención, utilizadas para la producción de artículos moldeados mediante termoformado.

Las condiciones operativas típicas para el termoformado proporcionan, por ejemplo, un tiempo de 5 a 8 segundos para calentar dichas láminas o películas hasta que se ablanden, y tiempos de moldeo de entre 15 y 20 segundos.

La invención se ilustrará ahora a través de una serie de realizaciones que se pretende que sean a modo de ejemplo y no limitan el alcance de protección de esta solicitud de patente.

Ejemplos

Componente i

i-1 Poli(1,4-butileno succinato) ("PBS") preparado de acuerdo con el siguiente método: 17150 g de ácido succínico, 14000 g de 1,4-butanodiol, 26,75 g de glicerina y 2,0 g de una solución etanólica al 80% en peso de titanato de diisopropil trietanolamina (Tyzor TE, que contiene 8,2% en peso de titanio) se añaden a un reactor de acero con una capacidad geométrica de 40 litros equipado con un sistema de agitación mecánica, una entrada para nitrógeno, una columna de destilación, un sistema de eliminación para componentes de alto punto de ebullición y una conexión a un sistema de alto vacío en una relación molar diol/ácido dicarboxílico (MGR) de 1,08. La temperatura de la masa se eleva gradualmente a 230 °C durante un período de 120 minutos. Cuando el 95% del agua teórica se ha eliminado por destilación, se añaden 21,25 g de titanato de tetra n-butilo (correspondiente a 119 ppm de metal con respecto a las cantidades de succinato de poli1,4-butileno que serían teóricamente obtenibles mediante la conversión de todo el ácido succínico alimentado al reactor). La temperatura del reactor se eleva luego a 235-240 °C y la presión se reduce gradualmente a un valor por debajo de 2 mbar durante un período de 60 minutos. Se deja que la reacción prosiga durante el tiempo necesario para obtener un poli(1,4-butileno succinato) con un MFR de aproximadamente 7 (g/10 minutos a 190 °C y 2,16 kg), y se descarga posteriormente el material en forma de un filamento en un baño de agua y se granula.

i-2 Se prepara poli(1,4-butileno sebacato-co-1,4- butileno tereftalato) ("PBST") de acuerdo con el siguiente método: se añaden 8160 g de ácido tereftálico, 11198 g de ácido sebácico, 11296 g de 1,4-butanodiol, 14,4 g de glicerina y 2,0 g de una solución etanólica al 80% en peso de titanato de diisopropil trietanolamina (Tyzor TE, que contiene 8,2% en peso de titanio) en una relación molar diol/ácido dicarboxílico (MGR) de 1,20 a un reactor de acero con una capacidad geométrica de 40 litros, provisto de un sistema de agitación mecánica, una entrada de nitrógeno, una columna de destilación, un sistema de derribo para destilados de alto volumen y una conexión a un sistema de alto vacío. La temperatura de la masa se aumenta gradualmente a 230 °C durante un período de 120 minutos. Cuando se haya destilado el 95% del agua teórica, se añaden 21,2 g (correspondientes a 119 ppm de metal con respecto a la cantidad de PBST que teóricamente podría obtenerse mediante la conversión de todo el ácido sebácico y todo el ácido tereftálico alimentado al reactor) de titanato de tetra n-butilo. A continuación, se eleva la temperatura del

reactor a 235-240 °C y se reduce gradualmente la presión hasta que se alcanza un valor inferior a 2 mbar durante un período de 60 minutos. Se deja que la reacción prosiga durante el tiempo necesario para obtener un poli(1,4-butileno sebacato-co-1,4-butileno tereftalato) con un MFR de aproximadamente 5 (g/10 minutos a 190 °C y 2,16 kg), y se descarga posteriormente el material en forma de filamento en un baño de agua y se granula.

Componente ii

ii = ácido poliláctico ingeo 40430 ("PLA"), MFR 3,5/10 min (a 190°C, 2,16 kg).

Componente iii

iii-1 HMV-15CA Carbodilita de Nisshinbo Chemical Inc.;

iii-2 Luperox F40MG (1,3-1,4-bis (terc-butilperoxiisopropil)-benceno en caucho EPM) de Arkema;

iii-3 lote maestro que comprende 10% en peso de Joncryl A0R4368CS (copolímero de estireno-glicidiléter-metilmacrilato) y 90% en peso del componente ii.

Componente iv

iv = talco micronizado que tiene un diámetro medio de 1 micra (distribución del tamaño de partícula por Sedigraph según ISO 13317-3), calidad comercial Jetfine 3CA de Imerys.

Ejemplos 1-4 - Producción de artículos termoformados que comprenden la composición de acuerdo con esta invención.

Tabla 1 - Composiciones en los ejemplos 1-4.

Componentes (% peso)							
Ejemplo	i-1	i-2	ii	iii-1	iii-2	iii-3	iv
1	47,7	-	16	0,2			36,1
2	47,7	5	16	0,2			36,1
3	47,7	-	16	-	0,2	-	36,1
4	47,7	-	14,7	-		1,5	36,1

La composición de la Tabla 1 se alimentó a una extrusora de doble husillo co-rotativa modelo Icma San Giorgio MCM 25 HT en las siguientes condiciones de funcionamiento:

diámetro del husillo (D) 25 mm;

L/D 52;

Velocidad de rotación 200 rpm;

Perfil de temperatura = 100-180-215x9-180-170-160 °C;

Rendimiento 10,1 kg/h;

Desgasificación al vacío;

Los gránulos se alimentaron a una extrusora de un solo husillo Curti (diámetro del husillo 40 mm - LID 25) equipada con una cabeza plana de 400 mm de ancho y una unidad de laminación de compuesto Teknomast de 3 rollos de ancho 400 y diámetro 200 - y provista de agua para el enfriamiento. Las condiciones operativas fueron las siguientes:

diámetro del husillo (D) 40 mm;

L/D 25;

Velocidad de rotación 60 rpm;

Perfil de temperatura = Extrusora: 190-5x200 °C / Cabeza: 6x200 °C;

Rendimiento 20 kg/h.

De las láminas se obtuvieron barras (longitud 30 mm, ancho 6 mm, espesor 0,5 mm) que luego se sometieron a análisis mecánico-torsional dinámico (DMTA) en modo torsional utilizando un reómetro rotacional Ares G2 de TA Instrument. Las muestras se calentaron de 30 °C a 120 °C a 3 °C/min imponiendo una deformación del 0,1% y una frecuencia de 1 Hz.

La temperatura de deflexión por calor (HDT) se midió de acuerdo con la norma ASTM-D648 usando una carga de 0,455 MPa (Método B), en probetas moldeadas del tipo "barra" (longitud 127 mm, ancho 12,7 mm, espesor 3,2 mm), utilizando equipo modelo Ceast 6510 Test-A-Matic. Los valores de HDT se determinaron por triplicado para cada composición. El valor indicado corresponde a la media aritmética de los valores medidos.

Se termoformaron láminas de 350 µm de espesor en una máquina de termoformado Artpack en un molde de matriz única para la producción de planchas (diámetro 220 mm, profundidad 40 mm) utilizando las siguientes condiciones de operación de termoformado:

- Calentamiento mediante 15 lámparas IR (potencia máxima nominal de cada lámpara 325W);
- Tiempo de calentamiento 5-8 seg. (para ablandar);
- Tiempo total de ciclo 15-20 seg.

5 Las placas obtenidas se sometieron a una prueba de desintegración en compostaje controlado según la norma ISO20200: 2004, mostrando una pérdida de peso superior al 90% durante 90 días a 58°C.

Tabla 2 - Caracterización HDT y DMTA.

Ejemplo	HDT °C	G'[MPa] a T=70°C	G'[MPa] a T=90°C
1	91±1	471	374
2	91±1	398	306
3	91±1	421	322
4	91±1	349	238

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica para la producción de artículos termoformados que comprenden, con respecto a la suma de los componentes i.-iv:

i) 20 - 60% en peso de al menos un poliéster i. que comprende:

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

- a1) 0-20% en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico aromático,
- a2) 80 - 100% en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado,
- a3) 0 - 5% en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado;

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

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

ii) 5 - 35% en peso de al menos un polihidroxialcanoato ii.;

iii) 0,01 - 5% en peso de al menos un agente de reticulación y/o un prolongador de cadena iii. que comprende al menos un compuesto que tiene grupos di- y/o multifuncionales que comprenden grupos isocianato, peróxido, carbodiimida, isocianurato, oxazolona, epoxi, anhídrido, diviniléter y mezclas de los mismos;

iv) 5 - 50% en peso de al menos un agente de relleno mineral presente en forma de partículas que tienen un diámetro medio de menos de 1,5 micras medido por Sedigraph de acuerdo con ISO 13317-3.

2. Una composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho al menos un poliéster i. comprende un poliéster alifático (AP), que comprende un componente dicarboxílico que comprende, con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico, 95 - 100% en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado y 0 - 5% en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático insaturado y un componente diol que comprende, con respecto a los moles totales del componente diol, 95-100% en moles de unidades derivadas de al menos un diol saturado alifático y 0-5% en moles de unidades derivadas de al menos un diol alifático insaturado.

3. Una composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicho poliéster alifático (AP) se selecciona del grupo formado por poli(1,4-butileno succinato), poli(1,4-butileno adipato), poli(1,4-butileno azelato), poli(1,4-butileno sebacato), poli(1,4-butileno adipato-co-1,4-butileno succinato), poli(1,4-butileno azelato-co-1,4-butileno succinato), poli(1,4-butileno sebacato-co-1,4-butileno succinato), poli(1,4-butileno succinato-co-1,4-butileno adipato-co-1,4-butileno azelato).

4. Una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, en la que dicho poliéster alifático (AP) es poli(1,4-butilen succinato).

5. Una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho al menos un polihidroxialcanoato ii. se selecciona del grupo que consiste en poliésteres de ácido láctico, poli-ε-caprolactona, polihidroxibutirato, polihidroxibutirato-valerato, polihidroxibutirato propanoato, polihidroxibutirato-hexanoato, polihidroxibutirato-decanoato, polihidroxibutirato-dodecanoato, polihidroxibutirato-esadecanoato, polihidroxibutirato-ottadecanoato, poli-3-hidroxibutirato 4-hidroxibutirato.

6. Una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho al menos un agente de relleno mineral iv. es talco.

7. Una composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho agente de relleno mineral está presente en forma de partículas que tienen un diámetro medio de menos de 1,2 micras.

8. Los artículos termoformados que comprenden la composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Los artículos termoformados de acuerdo con la reivindicación 8, seleccionados del grupo que consiste en platos, tazas, recipientes rígidos, cápsulas para la dispensación de bebidas, cierres, tapas o recipientes para alimentos que se pueden calentar en hornos convencionales o microondas.