



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0519835-6 B1

(22) Data do Depósito: 31/12/2005

(45) Data de Concessão: 20/12/2016



* B R P I 0 5 1 9 8 3 5 B 1 *

(54) Título: MISTURA DE POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MISTURAS DE POLIÉSTER BIODEGRADÁVEIS, MISTURA PADRÃO DE AGENTE RAMIFICADOR, USO DA MISTURA DE POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, E, PEÇAS MOLDADAS, FOLHAS, OU FIBRAS

(51) Int.Cl.: C08L 67/00; C08G 63/00

(30) Prioridade Unionista: 04/11/2005 DE 10 2005 053 069.9, 12/01/2005 DE 10 2005 001 638.3

(73) Titular(es): BASF AKTIENGESELLSCHAFT

(72) Inventor(es): URSULA SEELIGER; GABRIEL SKUPIN; DIRK STÄRKE

“MISTURA DE POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MISTURAS DE POLIÉSTER BIODEGRADÁVEIS, MISTURA PADRÃO DE AGENTE RAMIFICADOR, USO DA MISTURA DE POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, E, PEÇAS MOLDADAS, FOLHAS, OU FIBRAS”

Descrição

[1] A presente invenção refere-se a misturas de poliéster biodegradáveis, compreendendo

i) de 5 a 90% em peso, baseado no peso total de componentes de i a ii, de pelo menos um poliéster com base em ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e em compostos di-hidróxi alifáticos;

ii) de 10 a 95% em peso, baseado no peso total de componentes de i a ii, de pelo menos uma homo- ou copoliéster selecionado do grupo que consiste de polilactídeo (PLA), policaprolactona, poli-hidroxicanoatos (p. ex., PHB ou PHB/V), e poliésteres constituídos de ácidos dicarboxílicos alifáticos e de dióis alifáticos;

iii) de 0,1 a 15% em peso, baseado no peso total de componentes de i a ii, a) de um copolímero contendo grupos epóxi e com base em estireno, acrilato, e/ou metacrilato, b) de um epóxido de bisfenol A, ou c) de uma amida de ácido graxo ou éster de ácido graxo ou óleo natural contendo grupos epóxi; e

iv) de 0 a 15% em peso de aditivos, como estabilizantes, agentes nucleadores, lubrificantes e agentes anti-bloqueio, ceras, plastificantes, tensoativos, agentes antiestática, agentes anti-embaçamento, ou corantes;

v) de 0 a 50% em peso de cargas inorgânicas ou orgânicas,, como greda, talco, silicatos, caulim, mica, wollastonitas, montmorillonitas, ou fibras compreendendo celulose, p. ex., algodão, linho, cânhamo, fibras urticantes, ou análogos.

[2] A presente invenção refere-se adicionalmente a processos para a preparação de misturas de poliéster biodegradáveis, as misturas padrão de agente ramificador com cujo auxílio é possível preparar as misturas de poliéster inventivas, ao uso de misturas de poliéster biodegradáveis para produção de peças moldadas, de folhas, ou de fibras, e também a peças moldadas, folhas ou fibras compreendendo misturas de poliéster biodegradáveis.

[3] Misturas biodegradáveis constituídas de i) materiais de poliéster preparados sinteticamente e ii) homo- ou copoliésteres - selecionados do grupo que consiste de polilactídeo, policaprolactona, poli-hidroxicarboxilatos, e poliésteres constituídos de ácidos dicarboxílicos alifáticos e de dióis alifáticos - são conhecidas (ver EP-B 792 309). Idealmente, estas misturas combinam as propriedades desejáveis dos componentes individuais, por exemplo, as propriedades mecânicas e de processamento geralmente boas do poliéster sintético com a preparação que usualmente apresenta custo relativamente baixo e a eliminação que não é ambientalmente prejudicial dos polímeros ii) listados acima, como polilactídeo, policaprolactona, poli-hidroxicarboxilatos, e poliésteres constituídos de ácidos dicarboxílicos alifáticos e de dióis alifáticos.

[4] No entanto, na prática, freqüentemente é difícil obter a combinação desejada de propriedades. Polilactídeo e poli-hidroxicarboxilatos requerem pré-secagem complicada para prevenir a degradação dos polímeros. As misturas apresentam estabilidade inadequada a bolhas, em particular para aplicações em folhas. Isto aplica-se particularmente a misturas com mais de 20% do polilactídeo ou ácidos poli-hidroxicarboxílicos e < 80% de copoliéster aromático-alifático. Adicionalmente, películas espessas fabricadas, em particular, a partir das misturas do estado da técnica apresentam resistência inadequada à punção. Isto ocorre particularmente no caso de película espessas que compreendem particularmente polilactídeo ou

ácido poli-hidroxicarboxílico.

[5] Assim, um objeto subjacente da presente invenção consiste em proporcionar misturas biodegradáveis constituídas de i) materiais de poliéster preparados sinteticamente e ii) homo- ou copoliésteres selecionados do grupo que consiste de polilactídeo, policaprolactona, poli-hidroxicarboxilatos, e poliésteres constituídos de ácidos dicarboxílicos alifáticos e de dióis alifáticos, sendo que estes materiais não apresentam as desvantagens previamente indicadas.

[6] Este objeto é alcançado com as misturas de poliéster biodegradáveis definidas previamente e descritas mais detalhadamente abaixo. As misturas de poliéster inventivas diferem daquelas do estado, em particular via o agente ramificador (componente iii).

[7] Em princípio, é possível usar qualquer um dos poliésteres com base em ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e em compostos di-hidróxi alifáticos, conhecidos como poliésteres semi-aromáticos, como componente i para a preparação das misturas de poliéster biodegradáveis inventivas. Misturas de dois ou mais destes poliésteres também são adequadas, evidentemente, como componente i.

[8] De acordo com a invenção, o termo poliésteres semi-aromáticos também se destina a incluir derivados de poliéster, como poliéster-ésteres, poliésteramidas, ou poliésteresteramidas. Entre os poliésteres semi-aromáticos vantajosos encontram-se poliésteres lineares de cadeia não estendida (WO 92/09654). Prefere-se poliésteres semi-aromáticos ramificados e/ou de cadeia estendida. Estes últimos são divulgados nas descrições mencionadas previamente, WO 96/15173 - 15176, 21689 - 21692, 25446, 25448, WO 98/12242, expressamente incorporados aqui por referência. Também é possível usar misturas de diferentes poliésteres semi-aromáticos. Em particular, o termo poliésteres semi-aromáticos destina-se a significar produtos, como Ecoflex® (BASF Aktiengesellschaft) e Eastar® Bio

(Novamont).

[9] Entre os poliésteres semi-aromáticos particularmente preferidos encontram-se poliésteres que compreendem os seguintes componentes significativos:

A) um componente de ácido constituído de

a1) de 30 a 99% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático, ou, pelo menos, um cicloalifático, ou seus derivados formadores de éster, ou uma mistura dos mesmos

a2) de 1 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático, ou seu derivado formador de éster, ou uma mistura dos mesmos, e

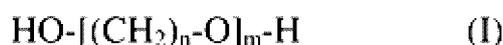
a3) de 0 a 5% em mol de um composto compreendendo grupos sulfonato,

B) um componente diol selecionado dentre pelo menos um alcanodiol C₂-C₁₂ e pelo menos um cicloalcanodiol com C₅-C₁₀, ou uma mistura dos mesmos,

e, se desejado, também um ou mais componentes selecionados dentre

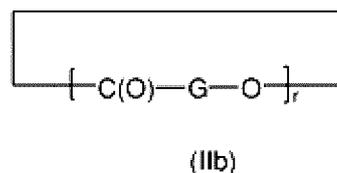
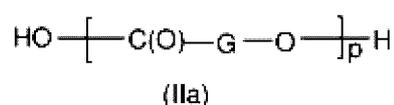
C) um componente selecionado do grupo que consiste de

c1) pelo menos um composto di-hidróxi compreendendo funções éter e apresentando a fórmula I



sendo que n é 2, 3 ou 4 e m é um número inteiro de 2 a 250,

c2) pelo menos um ácido hidroxicarboxílico da fórmula IIa ou IIb



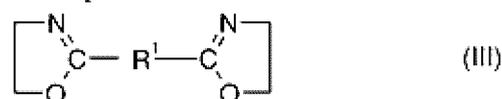
sendo que p é um número inteiro de 1 a 1500 e r é um número inteiro de 1 a 4, e G é um radical selecionado do grupo que consiste de fenileno, $-(\text{CH}_2)_q-$,

sendo que q é um número inteiro de 1 a 5, $-C(R)H-$ e $-C(R)HCH_2$, sendo que R é metila ou etila,

c3) pelo menos um amino-álcool C_2-C_{12} , ou pelo menos uma amino-cicloalcanol C_5-C_{10} , ou uma mistura dos mesmos,

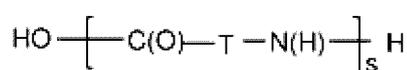
c4) pelo menos um diamino-alcano C_1-C_8 ,

c5) pelo menos uma 2,2'-bisoxazolina da fórmula III

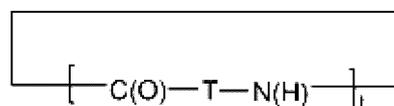


sendo que R^1 é uma ligação simples, um grupo $(CH_2)_z$ - alquilenos, sendo que z = 2, 3 ou 4, ou um grupo fenileno

c6) pelo menos um ácido aminocarboxílico selecionado do grupo que consiste de aminoácidos naturalmente ocorrentes, poliamidas obteníveis por meio de policondensação de um ácido dicarboxílico apresentando de 4 a 6 átomos de carbono com uma diamina apresentando de 4 a 10 átomos de carbono, compostos das fórmulas IVa e IVb



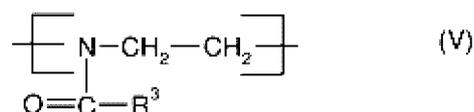
(IVa)



(IVb)

sendo que s é um número inteiro de 1 a 1500 e t é um número inteiro de 1 a 4, e T é um radical selecionado do grupo que consiste de fenileno, $-(CH_2)_u-$, sendo que u é um número inteiro de 1 a 12, $-C(R^2)H-$ e $-C(R^2)HCH_2-$, sendo que R^2 é metila ou etila,

e polioxazolinas apresentando uma unidade repetitiva V



sendo que R^3 é hidrogênio, C_1-C_6 -alquila, C_5-C_8 -cicloalquila, fenila, seja não substituída ou substituída por até três substituintes C_1-C_4 -alquila, ou tetraidrofurila,

ou uma mistura constituída de c1 a c6, e de

D) um componente selecionado dentre

d1) pelo menos um composto apresentando pelo menos três grupos capazes de formação de éster,

d2) pelo menos um isocianato

d3) pelo menos um éter de divinila,

ou uma mistura constituída de d1) a d3).

[10] Em uma concretização preferida, o componente de ácido A dos poliésteres semi-aromáticos compreende de 30 a 70% em mol, em particular de 40 a 60% em mol, de a1, e de 30 a 70% em mol, em particular de 40 a 60% em mol, de a2.

[11] Ácidos alifáticos e os derivados a1 correspondentes que podem ser usados são geralmente aqueles apresentando de 2 a 10 átomos de carbono, de preferência, de 4 a 6 átomos de carbono. Eles podem ser lineares ou ramificados. Os ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que podem ser usados para os fins da presente invenção são geralmente aqueles apresentando de 7 a 10 átomos de carbono e, em particular, aqueles apresentando 8 átomos de carbono. Em princípio, no entanto, também é possível usar ácidos dicarboxílicos apresentando um número maior de átomos de carbono, por exemplo, apresentando até 30 átomos de carbono.

[12] Exemplos que podem ser mencionados são: ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclo-hexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclo-hexanodicarboxílico, ácido diglicólico, ácido itacônico, ácido maleico, e ácido 2,5-norbornanodicarboxílico.

[13] Derivados formadores de éster dos ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos ou alifáticos indicados acima que também podem ser usados e que podem ser mencionados são, em particular, os di-C₁-C₆-alquilésteres, como ésteres de dimetila, dietila, di-n-propila, diisopropila, di-n-butila,

diisobutila, di-t-butila, di-n-pentila, diisopentila ou di-n-hexilésteres. Também é possível usar anidridos dos ácidos dicarboxílicos.

[14] Os ácidos dicarboxílicos ou seus derivados formadores de éster podem ser usados aqui individualmente ou em forma de uma mistura constituída de dois ou mais destes.

[15] É preferível usar ácido succínico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido brassílico, ou seus respectivos derivados formadores de éster, ou uma mistura dos mesmos. É particularmente preferível usar ácido succínico, ácido adípico, ou ácido sebácico, ou seus respectivos derivados formadores de éster, ou uma mistura dos mesmos. É particularmente preferível usar ácido adípico ou seus derivados formadores de éster, por exemplo, seus ésteres de alquila ou uma mistura dos mesmos. Ácido sebácico ou uma mistura de ácido sebácico com ácido adípico é usada, de preferência, como ácido dicarboxílico alifático quando se prepara misturas de polímeros apresentando componentes ii) "duros" ou "quebradiços", como poli-hidroxitirato ou, em particular, polilactídeo. Ácido succínico ou uma mistura de ácido succínico com ácido adípico é usada, de preferência, como ácido dicarboxílico alifático quando se prepara misturas de polímeros com componentes ii) "moles" ou "duros", como poli-hidroxitirato-co-valerato.

[16] Ácido succínico, ácido azeláico, ácido sebácico, e ácido brassílico apresentam a vantagem adicional de serem disponíveis em forma de matérias-brutas renováveis.

[17] Ácidos dicarboxílicos aromáticos a₂ que podem ser indicados são geralmente aqueles apresentando de 8 a 12 átomos de carbono e, de preferência, aqueles apresentando 8 átomos de carbono. A título de exemplo, pode-se mencionar ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftóico e ácido 1,5-naftóico, e também derivados formadores de éster dos mesmos. Faz-se aqui menção particular dos di-C₁-C₆-alquilésteres, p. ex., ésteres de dimetila, dietila, di-n-propila, diisopropila, di-n-butila, diisobutila, di-t-

butila, di-n-pentil-, diisopentila, ou di-n-hexila. Os anidridos dos ácidos dicarboxílicos a2 também são derivados formadores de éster vantajosos.

[18] No entanto, em princípio, também é possível usar ácidos dicarboxílicos aromáticos a2 apresentando um número maior de átomos de carbono, por exemplo, até 20 átomos de carbono.

[19] Os ácidos dicarboxílicos aromáticos ou derivados formadores de éster destes a2 podem ser usados individualmente ou como uma mistura de dois ou mais destes. É particularmente preferível usar ácido tereftálico ou seus derivados formadores de éster, como tereftalato de dimetila.

[20] O composto usado compreendendo grupos sulfonato é usualmente um dos sais de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso de um ácido dicarboxílico contendo sulfonato ou derivados formadores de éster do mesmo, de preferência, sais de metal alcalino de ácido 5-sulfoisoftálico ou misturas dos mesmos, particularmente, de preferência, o sal de sódio.

[21] Em uma das concretizações preferidas, o componente de ácido A compreende de 40 a 60% em mol de a1, de 40 a 60% em mol de a2 e de 0 a 2% em mol de a3. Em outra concretização preferida, o componente de ácido A compreende de 40 a 59,9% em mol de a1, de 40 a 59,9% em mol de a2 e de 0,1 a 1% em mol de a3, em particular de 40 a 59,8% em mol de a1, de 40 a 59,8% em mol de a2 e de 0,2 a 0,5% em mol de a3.

[22] Os dióis B são geralmente selecionados do grupo que consiste de alcanodióis ramificados ou lineares apresentando de 2 a 12 átomos de carbono, de preferência, de 4 a 6 átomos de carbono, ou do grupo que consiste de cicloalcanodióis apresentando de 5 a 10 átomos de carbono.

[23] Exemplos de alcanodióis vantajosos são etileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-dimetil-2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol e 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, em particular etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-

butanodiol ou 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentil glicol); ciclopentanodiol, 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,2-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol ou 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol. Prefere-se particularmente 1,4-butanodiol, particularmente, em combinação com ácido adípico como componente a1) e 1,3-propanodiol, em particular em combinação com ácido sebácico como componente a1). 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol apresentam a vantagem adicional de serem obteníveis em forma de matérias-primas renováveis. Também é possível usar misturas de alcanodióis diferentes.

[24] Desejando-se um excesso de grupos ácidos ou de grupos terminais OH, é possível usar componente A ou componente B em excesso. Em uma concretização preferida, a relação molar dos componentes A e B usados podem ser de 0,4:1 a 1,5:1, de preferência, de 0,6:1 a 1,1:1.

[25] Além dos componentes A e B, os poliésteres em que se baseiam as misturas de poliéster da invenção podem compreender outros componentes.

[26] Compostos di-hidróxi c1 usados, de preferência, são dietileno glicol, trietileno glicol, polietileno glicol, polipropileno glicol e também é possível usar politetraidrofurano (poliTHF), particularmente, de preferência, dietileno glicol, trietileno glicol e polietileno glicol, e misturas dos mesmos, como também compostos que apresentam diferentes variáveis n (ver fórmula I), por exemplo, polietileno glicol que compreende unidades propileno ($n = 3$), obteníveis, por exemplo, por meio do uso de métodos de polimerização conhecidos *per se*, e polimerizando-se primeiro com óxido de etileno e, depois, com óxido de propileno, e particularmente, de preferência, um polímero baseado em polietileno glicol com diferentes variáveis n, sendo que unidades formadas de óxido de etileno predominam. A massa molar (M_n) do polietileno glicol é selecionada geralmente na faixa de 250 a 8000 g/mol, de preferência, de 600 a 3000 g/mol.

[27] Em uma das concretizações preferidas para preparar os poliésteres semi-aromáticos é possível usar, por exemplo, de 15 a 98% em mol, de preferência, de 60 a 99,5% em mol, dos dióis B e de 0,2 a 85% em mol, de preferência, de 0,5 a 30% em mol, dos compostos di-hidróxi c1, com base na quantidade molar de B e c1.

[28] Em uma concretização preferida, o ácido hidroxicarboxílico c2) usado é: ácido glicólico, ácido D-, L- ou D,L-láctico, ácido 6-hidroxiexanóico, derivados cíclicos dos mesmos, como glicolida (1,4-dioxano-2,5-diona), D- ou L-dilactídeo (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), ácido p-hidroxibenzóico, ou então seus oligômeros e polímeros, como ácido 3-poli-hidroxi-butírico, ácido poli-hidroxi-valérico, polilactídeo (por exemplo, aquele obtível em forma de NatureWorks® (Cargill)), ou então uma mistura de ácido 3-poli-hidroxi-butírico e ácido poli-hidroxi-valérico (sendo que este último pode ser obtido como Biopol® da Zeneca) e, para a preparação de poliésteres semi-aromáticos particularmente, de preferência, os seus derivados cíclicos e com baixo peso molecular.

[29] Exemplos de quantidades dos ácidos hidroxicarboxílicos que podem ser usados são de 0,01 a 50% em peso, de preferência, de 0,1 a 40% em peso, com base na quantidade de A e B.

[30] O amino-álcool C₂-C₁₂ ou amino-cicloalcanol C₅-C₁₀ usado (componente c3) que, para os fins da presente invenção, também incluem 4-aminometilciclo-hexanometanol, são, de preferência, amino-C₂-C₆ alcanóis, como 2-aminoetanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 5-aminopentanol ou 6-aminoexanol, ou então amino-C₅-C₆ cicloalcanóis, como aminociclopentanol e aminociclo-hexanol, ou misturas dos mesmos.

[31] Os diamino-alcano C₁-C₈s (componente c4) usados são, de preferência, diamino-C₄-C₆ alcanos,, como 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano ou 1,6-diaminoexano (hexametilenodiamina, "HMD").

[32] Em uma concretização preferida para preparação dos

poliésteres semi-aromáticos, pode-se usar de 0,5 a 99,5% em mol, de preferência, de 0,5 a 50% em mol, de c3, com base na quantidade molar de B, e de 0 a 50% em mol, de preferência, de 0 a 35% em mol, de c4, com base na quantidade molar de B.

[33] As 2,2'-bisoxazolininas c5 da fórmula III são geralmente obteníveis via o processo de *Angew. Chem. Int. Edit.*, Vol. 11 (1972), pp. 287-288. Bisoxazolininas particularmente preferidas são aquelas em que R¹ é uma dupla ligação, (CH₂)_z-alquileno, sendo que z = 2, 3 ou 4, por exemplo, metileno, etano-1,2-diila, propano-1,3-diila ou propano-1,2-diila, ou um grupo fenileno. Bisoxazolininas particularmente preferidas que podem ser mencionadas são 2,2'-bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano e 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, em particular 1,4-bis(2-oxazolinil)benzeno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benzeno ou 1,3-bis(2-oxazolinil)benzeno.

[34] Na preparação dos poliésteres semi-aromáticos é possível usar, por exemplo, de 70 a 98% em mol de B, até 30% em mol de c3 e de 0,5 a 30% em mol de c4 e de 0,5 a 30% em mol de c5, baseados em cada caso no total das quantidades molares de componentes B, c3, c4 e c5. Em outra concretização preferida, é possível usar de 0,1 a 5% em peso, de preferência, de 0,2 a 4% em peso, de c5, baseado no peso total de A e B.

[35] O componente c6 usado pode consistir de ácidos aminocarboxílicos naturalmente ocorrentes. Estes incluem valina, leucina, isoleucina, treonina, metionina, fenilalanina, triptofano, lisina, alanina, arginina, ácido aspartâmico, cisteína, ácido glutâmico, glicina, histidina, prolina, serina, tirosina, asparagina e glutamina.

[36] Ácidos aminocarboxílicos preferidos das fórmulas IVa e IVb são aqueles em que s é um número inteiro de 1 a 1000 e t é um número inteiro de 1 a 4, de preferência, 1 ou 2, e t foi selecionado do grupo que consiste de fenileno e -(CH₂)_u-, sendo que u é 1, 5, ou 12.

[37] c6 também pode ser uma polioxazolina da fórmula V. No entanto, c6 também pode ser uma mistura de diferentes ácidos aminocarboxílicos e/ou polioxazolinas.

[38] Em uma concretização preferida, a quantidade de c6 usada é de 0,01 a 50% em peso, de preferência, de 0,1 a 40% em peso, baseado na quantidade total de componentes A e B.

[39] Entre outros componentes que podem ser usados, se desejado, para a preparação dos poliésteres semi-aromáticos são compostos d1 que compreendem pelo menos três grupos capazes de formação de éster.

[40] Os compostos d1 compreendem, de preferência, de três a dez grupos funcionais que são capazes de desenvolver ligações éster. Compostos particularmente preferidos d1 apresentam de três a seis grupos funcionais deste tipo na molécula, em particular de três a seis grupos hidróxi e/ou grupos carbóxi. Exemplos que deveriam ser mencionados são:

ácido tartárico, ácido cítrico, ácido maleico;

trimetilolpropano, trimetiloletano;

pentaeritritol;

polietertrióis;

glicerol;

ácido trimésico;

ácido trimelítico, anidrido trimelítico;

ácido piromelítico, dianidrido piromelítico, e

ácido hidroxiiisoftálico.

[41] As quantidades geralmente usadas dos compostos d1 são de 0,01 a 15% em mol, de preferência, de 0,05 a 10% em mol, particularmente, de preferência, de 0,1 a 4% em mol, com base no componente A.

[42] Componentes d2 usados são um isocianato ou uma mistura de diferentes isocianatos. Por exemplo, é possível usar diisocianatos aromáticos ou alifáticos. No entanto, também é possível usar isocianatos com

funcionalidade mais elevada.

[43] Para os fins da presente invenção, diisocianato aromática d2 é particularmente tolileno 2,4-diisocianato, tolileno 2,6-diisocianato, difenilmetano 2,2'-diisocianato, difenilmetano 2,4'-diisocianato, difenilmetano 4,4'-diisocianato, naftileno 1,5-diisocianato ou xilileno diisocianato.

[44] Entre estes, prefere-se particularmente difenilmetano 2,2'-, 2,4'- e 4,4'-diisocianato como componente d2. Os diisocianatos referidos por último são geralmente usados como uma mistura.

[45] Um isocianato de três anéis d2 que também pode ser usado é tri(4-isocianofenil)metano. Diisocianatos aromáticos de múltiplos anéis ocorrem durante a preparação de diisocianatos de anel simples ou de dois anéis, por exemplo.

[46] Componente d2 também pode compreender quantidades subordinadas, p. ex., até 5% em peso, baseado no peso total de componente d2, de grupos uretdiona, por exemplo, para terminação dos grupos isocianato.

[47] Para os fins da presente invenção, um diisocianato alifático d2 é primariamente um diisocianato de alquileno linear ou ramificado ou diisocianato de cicloalquileno apresentando de 2 a 20 átomos de carbono, de preferência, de 3 a 12 átomos de carbono, p. ex., hexametileno 1,6-diisocianato, isoforona diisocianato, ou metilenobis(4-isocianatociclohexano). Hexametileno 1,6-diisocianato e isoforona diisocianato são diisocianatos alifáticos d2 particularmente preferidos.

[48] Entre os isocianuratos preferidos são os isocianuratos alifáticos que se derivam de C₂-C₂₀, de preferência, C₃-C₁₂, cicloalquileno diisocianatos ou alquileno diisocianatos, p. ex., isoforona diisocianato ou metilenobis(4-isocianatociclohexano). Os alquileno diisocianatos aqui podem ser lineares ou ramificados. Prefere-se particularmente isocianuratos com base no n-hexametileno diisocianato, por exemplo, trímeros cíclicos, pentâmeros, ou

oligômeros superiores de n-hexametileno diisocianato.

[49] As quantidades de componente geralmente usadas d2 são de 0,01 a 5% em mol, de preferência, de 0,05 a 4% em mol, particularmente, de preferência, de 0,1 a 4% em mol, com base no total das quantidades molares de A e B.

[50] Éteres de divinila d3 que podem ser usados são geralmente quaisquer dos éteres de divinila usuais e comercialmente obteníveis. Prefere-se usar divinil éteres de 1,4-butanodiol, divinil éteres de 1,6-hexanodiol ou divinil éteres de 1,4-ciclo-hexanodimetanol ou uma mistura dos mesmos.

[51] As quantidades dos divinil éteres usados, de preferência, são de 0,01 a 5% em peso, particularmente de 0,2 a 4% em peso, baseado no peso total de A e B.

[52] Exemplos de poliésteres semi-aromáticos preferidos são com base nos componentes a seguir:

A, B, d1

A, B, d2

A, B, d1, d2

A, B, d3

A, B, c1

A, B, c1, d3

A, B, c3, c4

A, B, c3, c4, c5

A, B, d1, c3, c5

A, B, c3, d3

A, B, c3, d1

A, B, c1, c3, d3

A, B, c2

[53] Entre estes, prefere-se particularmente poliésteres semi-aromáticos baseados em A, B e d1, ou A, B e d2, ou A, B, d1 e d2. Em outra

concretização preferida, os poliésteres semi-aromáticos são com base em A, B, c3, c4 e c5 ou A, B, d1, c3 e c5.

[54] Os poliésteres semi-aromáticos mencionados e as misturas de poliéster inventivas são geralmente biodegradáveis.

[55] Para os fins da presente invenção, uma substância ou uma mistura de substâncias coincide com a característica denominada "biodegradável" se esta substância ou a mistura das substâncias apresenta um grau de biodegradação de pelo menos 60% em pelo menos um dos três processos definidos em DIN V 54900-2 (padrão preliminar, como em setembro de 1998).

[56] O resultado da biodegradabilidade é geralmente que os poliésteres ou misturas de poliéster se degradam dentro de um período apropriado e demonstrável. A degradação pode ser realizada enzimaticamente, hidroliticamente, oxidativamente, e/ou via exposição a radiação eletromagnética, como radiação UV, e é causada, da forma mais predominante, por meio de exposição a microorganismos, como bactérias, leveduras, fungos, e algas. Um exemplo de um método de quantificar a biodegradabilidade mistura poliéster com composto e armazena isto durante um tempo particular. A título de exemplo, de acordo com DIN EN 13432 ou DIN V 54900-2, Método 3, ar isento de CO₂ é passado através de composto amadurecido durante o processo de composição e o composto é submetido a um perfil de temperatura definido. A biodegradabilidade é determinada aqui por meio da relação da quantidade líquida de CO₂ liberado da amostra (após deduzir a quantidade de CO₂ liberado pelo composto sem a amostra) até a quantidade máxima possível de CO₂ liberado pela amostra (calculado a partir do teor de carbono da amostra), sendo que esta relação é definida como o percentual de biodegradabilidade. Mesmo após alguns dias de composição, poliésteres biodegradáveis ou misturas de poliéster biodegradáveis geralmente mostram sinais marcantes de degradação, por exemplo, crescimento fúngico,

rastreamento, e perfuração.

[57] Outros métodos de determinar a biodegradabilidade são descritos, como exemplo, em ASTM D5338 e ASTM D6400.

[58] A preparação dos poliésteres semi-aromáticos é conhecida *per se* ou pode ocorrer por meio de métodos conhecidos *per se*.

[59] Os poliésteres semi-aromáticos preferidos são caracterizados por uma massa molar (M_n) na faixa de 1000 a 100 000 g/mol, em particular na faixa de 9000 a 75 000 g/mol, de preferência, na faixa de 10.000 a 50.000 g/mol, e por um ponto de fusão na faixa de 60 a 170°C, de preferência, na faixa de 80 a 150°C.

[60] Os poliésteres semi-aromáticos mencionados podem apresentar grupos terminais hidróxi e/ou carbóxi em qualquer relação desejada. Os poliésteres semi-aromáticos mencionados também podem ter tido grupo terminal modificado. A título de exemplo, grupos terminais OH podem ter sido modificados com ácido por meio de reação com ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido trimelítico, anidrido trimelítico, ácido piromelítico, ou anidrido piromelítico.

[61] Em princípio, componentes ii vantajosos das misturas de poliéster biodegradáveis são homo- ou copoliésteres selecionados do grupo que consiste de polilactídeo, policaprolactona, poli-hidroxicanoatos, e poliésteres constituídos de ácidos dicarboxílicos alifáticos e de dióis alifáticos. Componentes ii preferidos são polilactídeo (PLA) e poli-hidroxicanoatos, e, em particular, aqui poli-hidroxibutirato (PHB) e poli-hidroxibutirato-co-valerato (PHBV). Entre os materiais encontram-se, em particular, produtos, como NatureWorks® (Polilactídeo da Cargill Dow), Biocycle® (poli-hidroxibutirato da PHB Ind.); Enmat® (poli-hidroxibutirato-co-valerato da Tianan).

[62] O componente inventivo iii consiste de a) de um copolímero contendo grupos epóxi e com base em estireno, acrilato, e/ou metacrilato, b)

de um epóxido de bisfenol A, ou c) de uma amida de ácido graxo ou éster de ácido graxo ou óleo natural contendo grupos epóxi. É preferível usar um copolímero contendo grupos epóxi e com base em estireno, acrilato, e/ou metacrilato. Os compostos geralmente apresentam dois ou mais grupos epóxi na molécula. Compostos epoxidados poliméricos ou oligoméricos são particularmente vantajosos, sendo que exemplos compreendem ésteres di- ou poliglicídicos de ácidos di- ou policarboxílicos, ou ésteres di- ou poliglicídicos de di- ou polióis, ou copolímeros constituídos de estireno e de glicidil (met)acrilatos, por exemplo, como comercializado pela Johnson Polymer com a marca comercial Joncryl® ADR 4368. Outros componentes iii preferidos são compostos cuja molécula compreende pelo menos uma dupla ligação ou tripla ligação carbono-carbono e compreende pelo menos um grupo epóxi. Acrilato de glicidila e metacrilato de glicidila são particularmente vantajosos.

[63] Prefere-se adicionalmente c) ésteres de ácido graxo ou óleos naturalmente ocorrentes contendo grupos epóxi (epoxidados) como componente iii). Exemplos de óleos naturalmente ocorrentes são o óleo de oliva, óleo de linhaça, óleo de soja, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de coco, óleo de plantas marinhas, óleo de fígado de bacalhau, ou uma mistura dos mesmos compostos. Prefere-se particularmente óleo de soja epoxidado (p. ex., Merginat® ESBO da Hobum, Hamburg, ou Edenol® B 316 da Cognis, Düsseldorf). É particularmente preferível que os tipos estruturais a) e c) são combinados como componente iii). Como explicado mais detalhadamente nos exemplos, prefere-se particularmente a combinação de Joncryl® ADR 4368 (tipo estrutural a)) e Merginat® ESBO (tipo estrutural c)).

[64] A quantidade de componente iii) usada é de 0,1 a 15% em peso, de preferência, de 0,1 a 10% em peso, e particularmente, de preferência, de 0,5 a 2% em peso, baseado no peso total de componentes i) a ii).

[65] As misturas de poliéster biodegradáveis inventivas

compreendem usualmente de 5 a 90% em peso, de preferência, de 10 a 85% em peso, particularmente, de preferência, de 15 a 80% em peso, em particular de 40 a 60% em peso, de componente i e de 10 a 95% em peso, de preferência, de 20 a 80% em peso, particularmente, de preferência, de 40 a 80% em peso, mui particularmente, de preferência, de 40 a 60% em peso, de componente ii, sendo que os percentuais em peso são sempre baseados no peso total de componentes de i a ii e dão um total de 100% em peso.

[66] Para a produção de termoplásticos extrudados, por exemplo, folhas, a estabilidade a bolhas é de grande importância. Verificou-se agora que misturas em que componente i forma uma fase, de preferência, contínua, ou, pelo menos, uma fase co-contínua, e componente ii foi embutido em regiões separadas nesta fase apresentam boa estabilidade a bolhas. Para que componente i forme uma fase contínua, as misturas geralmente apresentam mais de 40% em peso, de preferência, mais de 50% em peso de componente i, com base, em cada caso, no peso total de componentes i e ii.

[67] Para a produção de peças moldadas, por exemplo, para moldagem com injeção, é possível usar misturas de poliéster com elevado teor de poli-hidroxitirato (PHB) ou, em particular, elevado teor de polilactídeo (PLA) (componente ii). Usualmente é possível realizar misturas de 60 a 95% em peso de componente. Um processo aperfeiçoado para a preparação de composições para moldagem resistentes a impacto encontra-se descrito nos processos de preparação.

[68] Se poliésteres compreendendo ácido sebácico (componente a1)) ou compreendendo uma mistura de ácido sebácico com ácido adípico forem usados como componente i), o teor do poliéster nas misturas com componente ii) podem efetivamente ser reduzidas abaixo do limite de 10% em peso.

[69] Além disso, as misturas de poliéster biodegradáveis inventivas compreendem usualmente de 0,1 a 15% em peso, de preferência, de 0,1 a

10% em peso, particularmente, de preferência, de 0,5 a 5% em peso, de componente iii, sendo que os percentuais em peso são, em cada caso, baseados no peso total de componentes de i a ii.

[70] As misturas de poliéster biodegradáveis inventivas podem compreender outros aditivos conhecidos pela pessoa versada na arte. Aditivos particulares são estabilizantes, agentes nucleadores, lubrificantes e agentes anti-bloqueio, como estearatos (em particular estearato de cálcio), ceras,, como cera de abelhas ou éster de cera de abelhas; plastificantes, como éster cítrico (em particular acetilcitrato de tributila), ésteres de glicerol, como triacetilglicerol, ou derivados de etileno glicol; tensoativos, como polissorbatos, palmitatos, laureatos; agentes antiestática, agentes anti-embaçamento, ou corantes. As concentrações usadas dos aditivos são de 0 a 15% em peso, em particular de 1 a 10% em peso, baseado nas misturas de poliéster inventivas.

[71] Cargas que podem ser usadas são as cargas inorgânicas ou orgânicas mencionadas previamente. As concentrações usadas das cargas são de 0 a 50% em peso, em particular de 1 a 10% em peso, com base nas misturas de poliéster inventivas.

[72] As misturas de poliéster biodegradáveis inventivas podem ser preparadas a partir dos componentes individuais por meio de processos conhecidos (EP 792 309 e US 5.883.199).

[73] A título de exemplo, todos os componentes i, ii, e iii podem ser misturados e reagidos no aparelho de mistura conhecido pela pessoa versada na arte, como amassadoras ou extrusoras, a temperaturas elevadas, p. ex., de 120°C a 250°C, em uma etapa de processamento. A reação é realizada, de preferência, na presença de um iniciador de radical livre.

[74] Verificou-se adicionalmente um processo aperfeiçoado para a preparação das misturas de poliéster biodegradáveis inventivas.

[75] Para isto, em uma primeira etapa, de 1 a 50% em peso, de

preferência, de 5 a 35% em peso, de componente iii são misturados com de 50 a 99% em peso, e, de preferência, de 65 a 95% em peso, de componente i a temperaturas de 110 a 145°C, de preferência, de 120 a 140°C, dando uma mistura padrão de agente ramificador. A estas temperaturas obtém-se uma mistura homogênea, sem aumento significativo do peso molecular. A mistura padrão de agente ramificador resultante pode ser armazenada à temperatura ambiente sem dificuldade. Em uma segunda etapa, é possível determinar a constituição via adição da mistura padrão de agente ramificador ao componente ii e, se apropriado, ao componente i adicional. Esta etapa de composição é realizada à temperatura de 150 a 250°C, de preferência, de 160 a 190°C.

[76] As temperaturas na etapa de composição podem ser geralmente diminuídas, evitando assim a decomposição de biopolímeros delicados, como poli-hidroxitiratos, por meio do uso de um ativador selecionado do grupo que consiste de: zinco, estanho, composto de titânio, e halogeneto de alquiltrifenilfosfônio com C₁-C₁₂.

[77] Misturas padrão de agentes de ramificação típicos compreendem de 5 a 35% em peso, de preferência, de 10 a 20% em peso, de componente iii) e de 65 a 95% em peso, de preferência, de 80 a 90% em peso, de componente i. Surpreendentemente, estas misturas padrão de agente ramificador provaram ser vantajosas quando comparadas com misturas padrão de agente ramificador correspondentes constituídas de componentes ii) e iii). As misturas padrão de agente ramificador são proporcionadas pela presente invenção. Dos exemplos de 4 a 6 listados em um estágio ulterior abaixo, fica claro que as misturas padrão de agente ramificador inventivas constituídas de componentes i) e iii) apresentam vantagens com relação à taxa de fluxo das misturas de poliéster formadas, quando se compara com as misturas padrão de agente ramificador correntemente disponíveis para aquisição (p. ex., polilactídeo e metacrilato de glicidila). As misturas padrão de agente

ramificador inventivas também apresentam excelente estabilidade de armazenamento.

[78] Exemplos de misturas padrão de agente ramificador inventivas são:

componente i), poliéster preparado via condensação de:

ácido adípico/ácido tereftálico e 1,4-butanodiol (p. ex., Ecoflex® FBX 7011);

ácido adípico/ácido tereftálico e 1,3-propanodiol;

ácido succínico/ácido tereftálico e 1,4-butanodiol;

ácido succínico/ácido tereftálico e 1,3-propanodiol;

ácido sebácico/ácido tereftálico e 1,4-butanodiol;

ácido sebácico/ácido tereftálico e 1,3-propanodiol;

ácido azeláico/ácido tereftálico e 1,4-butanodiol;

ácido brassílico/ácido tereftálico e 1,4-butanodiol; e

componente iii): copolímero de glicidil-estireno (met)acrilato (p. ex., Joncryl® ADR 4368 da Johnson Polymer).

[79] Para preparar misturas de poliéster com elevado teor de componente “duro” ou “quebradiço” ii), por exemplo, > 50% em peso de poli-hidroxi-butirato ou, em particular, polilactídeo, o procedimento a seguir mostrou ser particularmente vantajoso. Um material intermediário misturado é preparado como descrito acima, quer por meio de misturação dos componentes i), ii), e iii), ou por meio de duas etapas por meio de misturação de uma das misturas padrão de agente ramificador previamente indicadas com componente ii) e, se apropriado, outro componente i), e, de preferência, compreende de 48 a 60% em peso de componente i), de 40 a 50% em peso de componente ii), e de 0,5 a 2% em peso de componente iii). Em uma etapa adicional, este material intermediário misturado é tratado agora com componente ii) adicional até que o teor desejado de componente ii) tenha sido estabelecido na mistura de poliéster. A mistura de poliéster preparada por meio deste processo em três estágios apresenta excelente adequabilidade para

a preparação de misturas de poliéster biodegradáveis, resistentes a impactos.

[80] Quando se prepara misturas de polímero com elevado teor de componentes “duros” ou “quebradiços” ii), como poli-hidroxi-butilato ou, em particular, polilactídeo, usa-se, de preferência, ácido sebácico ou uma mistura de ácido sebácico com ácido adípico como ácido dicarboxílico alifático.

[81] Com base na experiência com outros materiais compostos (p. ex., desenvolvimento de materiais de amido/Ecoflex compostos), realizou-se uma variação na abordagem - uso de um compatibilizador - para obtenção do objeto. Em lugar de incorporar o compatibilizador em toda a matriz, a um alto custo, apenas uma porção da formulação de Ecoflex/PLA foi modificada com um concentrado compatibilizador. Exemplos do que se conhece como uma mistura padrão de compatibilizador são os materiais intermediários compostos e misturas padrão de agente ramificador indicados acima. Isto economiza custos de composição:

de 9,5 a 89,5% em peso de Ecoflex, de 89,5 a 9,5% em peso de PLA, de 0,5 a 20% em peso de mistura padrão de agente ramificador, de 0 a 15% em peso de aditivos (p. ex., palmitato, laurato, estearato, PEG, citrato, e/ou derivados de glicerol) e de 0 a 50% em peso de cargas (greda, talco, caulim, sílica, etc.)

de 29,5 a 59,5% em peso de Ecoflex, de 59,5 a 29,5% em peso de PLA, de 0,5 a 20% em peso de mistura padrão de agente ramificador, de 0 a 15% em peso de aditivos (p. ex., palmitato, laurato, estearato, PEG, citrato, e/ou derivados de glicerol) e de 0 a 50% em peso de cargas (greda, talco, caulim, sílica).

[82] As misturas de poliéster biodegradáveis inventivas são particularmente vantajosas para produção de peças moldadas, folhas, ou fibras. O processo de preparação pode usar métodos conhecidos pela pessoa versada na arte.

[83] Um setor de aplicação particular para as misturas de poliéster

biodegradáveis com taxas de degradação melhoradas refere-se ao uso na produção de folhas, em particular folhas protetoras para agricultura. Estas folhas protetoras são dispostas de forma a proporcionar proteção e acelerar crescimento, em sua maior parte mudas novas, nos campos. Após a colheita, estas folhas protetoras são deixadas no campo ou - no caso de folhas protetoras biodegradáveis - são introduzidas em sulcos no solo. A biodegradação substancial destas folhas protetoras precisa ocorrer com o início da semeadura no ano seguinte.

[84] Misturas de polímeros biodegradáveis, obtidas com o auxílio das misturas de poliéster biodegradáveis inventivas, podem ser processadas sem dificuldade (com estabilidade a bolhas) dando folhas resistentes a punção.

Exemplos:

Testes relacionados com a aplicação:

[85] O peso molecular M_n dos poliésteres semi-aromáticos foi determinado como a seguir:

[86] 15 mg dos poliésteres semi-aromáticos foram dissolvidos em 10 ml de hexafluoroisopropanol (HFIP). Em cada caso, 125 μ l desta solução foram analisados por meio de cromatografia de permeação de gel (sigla em inglês: GPC). As medições foram realizadas à temperatura ambiente. Para eluição, usou-se HFIP + 0,05% em peso de trifluoroacetato de potássio. A taxa de eluição foi de 0,5 ml/min. Usou-se aqui a combinação de colunas a seguir (sendo que todas as colunas são produzidas pela firma Showa Denko Ltd., Japão): Shodex[®] HFIP-800P (diâmetro de 8 mm, comprimento de 5 cm), Shodex[®] HFIP-803 (diâmetro de 8 mm, comprimento de 30 cm), Shodex[®] HFIP-803 (diâmetro de 8 mm, comprimento de 30 cm). Os poliésteres semi-aromáticos foram detectados com um detector RI (refratometria diferencial). Usou-se, para calibração, padrões de metacrilato de polimetila distribuídos estreitamente com pesos moleculares de $M_n = 505$ a $M_n = 2.740.000$. Faixas

de eluição fora deste intervalo foram determinadas por extrapolação.

[87] Os pontos de fusão dos poliésteres semi-aromáticos foram determinados por meio de medições de DSC, usando-se equipamento Exstar DSC 6200R da firma Seiko:

[88] de 10 a 15 mg das amostras respectivas foram aquecidas sob nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 20°C/min de -70°C a 200°C. Os pontos de fusão dados para as amostras foram as temperaturas de pico do pico de fusão observadas durante este teste. Em cada caso, usou-se uma referência um crisol de amostra vazio.

[89] A homogeneidade das misturas dos componentes i, ii, e iii, e também das misturas preparadas para comparação, foi determinada para comparação, foi determinada prensando-se estas misturas a 190°C, em cada caso dando folhas com espessuras de 30 µm. A proporção de componente ii não-dispersado presentes nessas folhas foi avaliada visualmente.

[90] As taxas de degradação das misturas de poliéster biodegradáveis e das misturas preparadas para fins de comparação foram determinadas como a seguir:

[91] As misturas de poliéster biodegradáveis e preparadas para comparação foram prensadas a 190°C em cada caso dando folhas com espessura de 30 µm. Cada uma destas folhas foi cortada em pedaços quadrados com comprimento de borda de 20 cm. O peso de cada uma destas irradiações de folha foi determinado e definido como “100% em peso”. As irradiações de folha foram colocadas em um pano enchido com solo em um gabinete com condições atmosféricas controladas durante um período de quatro semanas, a umidade do solo foi verificada diariamente, sendo de cerca de 40%, com base na capacidade máxima de absorção de água do solo. Manteve-se no gabinete condições ambientais constantes durante quatro semanas: uma temperatura de 30°C, umidade relativa de cerca de 50%, e irradiação das folhas via radiação gerada por equipamento de irradiação

acelerada Heraeus SUNTEST na faixa de comprimento de onda de 300 a 800 nm com intensidade de irradiação de 765 W/m². O peso do resíduo de cada uma das irradiações de folha foi medido em intervalos semanais e recalculado como percentual em peso (com base no peso determinado no início do experimento e definido como “100% em peso”).

Materiais de partida:

Componente i:

i-1: Para preparar o poliéster i-1, 87,3 kg de tereftalato de dimetila, 80,3 kg de ácido adípico, 117 kg de 1,4-butanodiol, e 0,2 kg de glicerol foram misturados com 0,028 kg de ortotitanato de tetrabutila (TBOT), sendo que a relação molar entre componentes álcool e componentes ácido é de 1,30. A mistura de reação foi aquecida a uma temperatura de 180°C e reagida durante 6 h a esta temperatura. A temperatura foi então incrementada a 240°C, e o excesso de composto di-hidróxi foi removido por meio de destilação em vácuo durante um período de 3 h. Adicionou-se lentamente de maneira dosada 0,9 kg de diisocianato de hexametileno a 240°C durante um período de 1 h.

[92] O poliéster i-1 resultante apresentou um ponto de fusão de 119°C e a molar mass (M_n) de 23.000 g/mol (corresponde a Ecoflex® FBX 7011, produzido pela BASF Aktiengesellschaft).

Componente ii:

ii-1: aliphatic polyester, Natureworks® 2000D polilactídeo da Cargill-Dow.

Componente iii:

iii-1: Joncryn® ADR 4368 de Johnson Polymer.

iii-2: ESBO: óleo de soja epoxidado (p. ex., Merginat® ESBO da Hobum, Hamburg, ou Edenol® B 316 da Cognis, Düsseldorf).

[93] Outros componentes:

[94] Aditivo: erucamida, etilenobisstearilamida,
Exemplos de 1 a 3)

Exemplo	Componente i	Componente ii	Componente iii-1	Componente iii-2
Ex. inventivo 1	39% em peso componente i-1 (Ecoflex® F)	60% em peso polilactida Comp. ii-1	-	1% [em peso de] ESBO
Ex. inventivo 2	38,8% em peso componente i-1	60% em peso Comp. ii-1	0,2% em peso Joncryl comp. iii-1	1% em peso ESBO
Ex. inventivo 3	54,8% em peso componente i-1	44% em peso Comp. ii-1	0,2% em peso Joncryl comp. iii-1	1% em peso ESBO

[95] A mistura do exemplo inventivo 2 difere daquela do exemplo inventivo 1 meramente pela adição de 0,2% em peso de componente iii-1 (Joncryl® ADR 4368 da Johnson Polymer). Componente iii-1 foi adicionado em forma de uma mistura padrão de agente ramificador a 20% em peso dispersada no componente i-1 (sendo que uma quantidade total da mistura padrão de agente ramificador adicionada na mistura acima é de apenas 1% em peso). Durante a extrusão com película soprada proporcionando folhas com espessura de cerca de 30 a 40 µm, melhorou-se a estabilidade a bolhas e a resistência à propagação do rasgo transversal à direção de extrusão via adição de componente iii.

[96] No exemplo inventivo 3, a proporção de componente i foi incrementada (e reduziu-se a proporção de componente ii). Formou-se uma fase contínua de componente i. Este tipo de folha apresentou estabilidade a bolhas que é marcadamente superior.

Exemplo	Resistência à propagação de rasgo transversal	Espessura da folha	Estabilidade a bolhas
Ex. inventivo 1	19 N/mm	35+7 µm	ruptura, orifícios, "danças" de bolhas, dobragem
Ex. inventivo 2	27 N/mm	32+7 µm	dobragem
Ex. inventivo 3	32 N/mm	37+4 µm	menos dobragem do que no exemplo inventivo 2

[97] Preparação e testes de misturas de poliéster inventivas por

meio de várias misturas padrão de agente ramificador, exemplos inventivos de 4) a 6):

Etapa 1: Preparação de misturas padrão de agente ramificador

Mistura padrão de agente ramificador	Componente i	Componente ii	Componente iii
BR-A		90% polilactida	10% Jonerila ADR 4368
BR-B	80% Ecoflex F		20% Jonerila ADR 4368
BR-C	70% Ecoflex F		30% Jonerila ADR 4368

Etapa 2: Composição de misturas de poliéster inventivas

Especificação da composição

[98] Misturas constituídas de Ecoflex, PLA, mistura padrão de lubrificante, e mistura padrão de agente ramificador foram passadas através de uma Berstorff ZE 40, que é uma extrusora de duas roscas co-rotativas, auto-limpante, com ventilação a jusante da zona 9, com o seguinte perfil de temperaturas:

Composições:

Exemplo inventivo 4) Ecoflex/PLA

53% NatureWorks 4042 D

40% Ecoflex F BX 7011

5% mistura padrão EBS em PLA com 10% de etilenobisestearilamida

2% BR-A: mistura padrão de agente ramificador baseado em PLA

Exemplo inventivo 5) Ecoflex/PLA

60% NatureWorks 4042 D

38% Ecoflex F BX 7011

1% Ecoflex SL 1 mistura padrão com 10% de erucamida

1% BR-B: mistura padrão de agente ramificador baseada em Ecoflex

Exemplo inventivo 6) Ecoflex/PLA

60% NatureWorks 4042 D

38% Ecoflex F BX 7011

1% Ecoflex SL 1 mistura padrão com 10% de erucamida

1% BR-C: mistura padrão de agente ramificador baseado em Ecoflex

[99] Estas formulações foram misturadas na ZE 40.

[100] Avaliou-se o desempenho de processamento durante a extrusão de película soprada em uma planta de laboratório com rosca de 60 mm de diâmetro. A placa extrusora sopradora de película compreende um mandril distribuidor em espiral com oito espirais. A placa extrusora tem um diâmetro de 190 mm e uma abertura de 1,2 mm. Com base em um perfil de temperaturas de 160-165°C para a temperatura do cano e de 180-185°C para temperatura da placa extrusora, a folha foi passada com estabilidade a bolhas global limitada, porque o polilactídeo com sua baixa intensidade de fusão é a fase contínua no material misturado de Ecoflex/PLA.

[101] As medições mecânicas dão os resultados a seguir:

Propriedade	Exemplo inventivo 4	Exemplo inventivo 5	Exemplo inventivo 6
Módulo de elasticidade, paralelo	1681 MPa	1632 MPa	1525 MPa
Módulo de elasticidade, perpendicular	1106 MPa	1244 MPa	990 MPa
Esforço de carga de tração à ruptura, paralelo	326%	332%	160%
Esforço de carga de tração à ruptura, perpendicular	102%	135%	31%
Resistência à Propagação de rasgo transversal	41 N/mm	40 N/mm	43 N/mm
Espessura da folha	30+8 µm	29+6 µm	31+6 µm

[102] Propriedades mecânicas são muito similares nos exemplos inventivos 4 e 5 apesar de diferentes veículos para a mistura padrão de agente ramificador. A distribuição de espessuras é mais vantajosa quando se usa Ecoflex como veículo. No entanto, as diferenças são muito pequenas. A proporção de agente ramificado é 50% maior no exemplo inventivo 6 do que nos exemplos inventivos 4 e 5. Isto reduz o esforço de carga de tração à ruptura. Em virtude da baixa taxa de volume em fusão (MVR), a estabilidade a bolhas é marcadamente maior do que nos exemplos inventivos 4 e 5.

[103] Testes de fluidez usando taxa de volume de fusão (MVR) de acordo com ISO 1133 dão a seguinte representação:

Ex. inv. 4: MVR = 3,0 ml /10 min.

Ex. inv. 5: MVR = 1,2 ml /10 min.

Ex. inv. 6: MVR = 0,6 ml /10 min.

[104] Exemplos inventivos 4 e 5 apresentam a mesma concentração de Joncryl ADR 4368 no material misturado de Ecoflex/PLA. Surpreendentemente, o exemplo inventivo 5 apresenta uma MVR marcadamente menor. Assim, uma mistura padrão de agente ramificador baseada em Ecoflex apresenta vantagens relativamente a uma mistura padrão de agente ramificador baseada em PLA.

[105] Outra vantagem do material de veículo Ecoflex relativamente ao agente ramificador na mistura padrão Ecoflex FBA em comparação com PLA como material de veículo é o percentual mais elevado de PLA que pode ser misturado sem sacrificar a fase Ecoflex coerente vantajosa no material composto. Além disso, a mistura padrão com Ecoflex como material de veículo para o agente ramificador proporciona um nível marcadamente menor de pintas do que a mistura padrão com PLA como material de veículo para o agente ramificador, em condições de composição idênticas.

Exemplo 7 (combinações com PHB)

[106] Um material misturado compreendendo os componentes a seguir foi passado em uma amassadora de rosca dupla com rotação no sentido contrário ao dos ponteiros do relógio e com um diâmetro de 40 mm:

- 63,7% de Ecoflex® F BX 7011 (BASF Aktiengesellschaft)
- 16,0% de poli-hidroxibutirato (Biocycle® PHB 94 da PHB Industrial S/A)
- 8,4% de PLA (NatureWorks® 4041 D, Cargill Dow)
- 6,0% de carbonato de cálcio (Hydrocarb OG)
- 4,2% de dióxido de titânio (Kronos 2200, Bayer AG)
- 0,4% de polietileno glicol (Pluriol® 1500, BASF Aktiengesellschaft)
- 0,4% de lubrificante (Edenol® D 82, Cognis)
- 0,4% de agente ramificador (Joncryl®, ADR 4368 da Johnson Polymer)

[o agente ramificador é misturado usando uma relação de mistura de Joncryl/Ecoflex de 10/90 e usado (4,0% em peso) em forma de pelota no material composto]

- 0,5% de estearato de zinco (Zincum PS)

[107] Os componentes são previamente secados, pré-misturados em forma seca, e introduzidos no funil de alimentação de pelotas. Os parâmetros de processo a seguir são especificados:

Temperatura de fusão: cerca de 160°C

Taxa de rotação: 150 rpm

Vazão: 30 kg/h

[108] O material misturado foi processado em uma planta de película soprada com diâmetro da rosca de 40 mm com zona de alimentação rebaixada e com uma cabeça extrusora com diâmetro de 150 mm e uma largura da abertura da extrusora de 0,8 mm, dando películas sopradas para bolsas de transporte com espessuras de 60 µm.

[109] Usou-se aqui os parâmetros de processo a seguir:

Taxa de rotação: 731 rpm

Vazão: 27 kg/h

Pressão: 135 bar

Recolhimento: 5,4 m/min de velocidade de recolhimento

Temperatura do cano: 150/160/165°C na extrusora

Temperatura do cabeçote: 170/165/165°C

[110] Em virtude da viscosidade relativamente baixa do componente PHB, só é possível obter uma modesta estabilidade a bolhas apesar do nível relativamente baixo das zonas do cano. Isto é aperfeiçoado marcadamente via diminuição das temperaturas das zonas em de 10 a 15°C.

[111] A folhas constituídas do material misturado de Ecoflex/PHB apresentam as propriedades mecânicas a seguir, para espessuras de 60 µm:

Teste	Unidade	Padrão	Ecoflex/PHB/PLA
Espessura (média)	µm		61
Teste de carga de tração, paralelo	MPa	ISO 527	502
Teste de carga de tração alternativo, paralelo	MPa	ISO 527	27,7
Esforço de carga de tração à ruptura, paralelo	%	ISO 527	419
Teste de carga de tração, perpendicular	MPa	ISO 527	301
Resistência à carga de tração alternativa, perpendicular	MPa	ISO 527	26,8
Esforço de carga de tração à ruptura, perpendicular	%	ISO 527	540
Resistência ao funcionamento	N/mm	DIN 53373	26,6

REIVINDICAÇÕES

1. Mistura de poliéster biodegradável, caracterizada pelo fato de que compreende

i) de 5 a 80% em peso, baseado no peso total de componentes de i a ii, de pelo menos um poliéster com base em ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e em compostos di-hidróxi alifáticos, e

ii) de 20 a 95% em peso, baseado no peso total de componentes de i a ii, de pelo menos um homo- ou copoliéster biodegradável selecionado do grupo que consiste de polilactídeo, poli-hidroxicanoatos, e poliésteres constituídos de ácidos dicarboxílicos alifáticos e de dióis alifáticos, e

iii) de 0,1 a 15% em peso, baseado no peso total de componentes de i a ii, de um copolímero de estireno e glicidil(met)acrilatos, e

iv) de 0 a 15% em peso de aditivo; e

v) de 0 a 50% em peso de carga inorgânica ou orgânica.

2. Mistura de poliéster biodegradável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que componente i é constituído de:

A) um componente de ácido constituído de

a1) de 30 a 99% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático, ou, pelo menos, um cicloalifático, ou seus derivados formadores de éster, ou uma mistura dos mesmos

a2) de 1 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático, ou seu derivado formador de éster, ou uma mistura dos mesmos, e

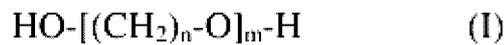
a3) de 0 a 5% em mol de um composto compreendendo grupos sulfonato, sendo que os percentuais molares de componentes de a1) a a3), em conjunto, dão 100%, e

B) um componente diol constituído de pelo menos um alcanodiol C₂-C₁₂ ou um cicloalcanodiol com C₅-C₁₀, ou uma mistura dos mesmos,

e, se desejado, também um ou mais componentes selecionados dentre

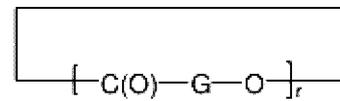
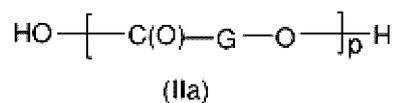
C) um componente selecionado do grupo que consiste de

c1) pelo menos um composto di-hidróxi compreendendo funções éter e apresentando a fórmula I



sendo que n é 2, 3 ou 4 e m é um número inteiro de 2 a 250,

c2) pelo menos um ácido hidroxicarboxílico da fórmula IIa ou IIb

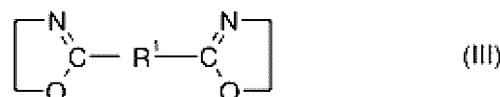


sendo que p é um número inteiro de 1 a 1500 e r é um número inteiro de 1 a 4, e G é um radical selecionado do grupo que consiste de fenileno, $-(\text{CH}_2)_q-$, sendo que q é um número inteiro de 1 a 5, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ e $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$, sendo que R é metila ou etila,

c3) pelo menos um amino-alcanol C_2-C_{12} , ou pelo menos um amino-cicloalcanol C_5-C_{10} , ou uma mistura dos mesmos,

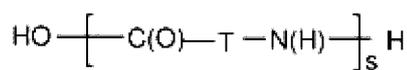
c4) pelo menos um diamino-alcano C_1-C_8 ,

c5) pelo menos uma 2,2'-bisoxazolina da fórmula III

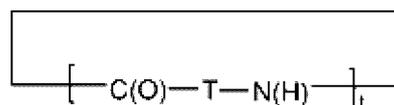


sendo que R^1 é uma ligação simples, um grupo $(\text{CH}_2)_z$ -alquileno, sendo que z = 2, 3 ou 4, ou um grupo fenileno, e

c6) pelo menos um ácido aminocarboxílico selecionado do grupo que consiste de aminoácidos naturalmente ocorrentes, poliamidas obteníveis por meio de policondensação de um ácido dicarboxílico apresentando de 4 a 6 átomos de carbono com uma diamina apresentando de 4 a 10 átomos de carbono, compostos das fórmulas IVa e IVb



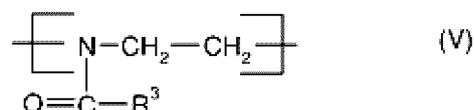
(IVa)



(IVb)

sendo que s é um número inteiro de 1 a 1500 e t é um número inteiro de 1 a 4, e T é um radical selecionado do grupo que consiste de fenileno, $-(\text{CH}_2)_u-$, sendo que u é um número inteiro de 1 a 12, $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ e $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2-$, sendo que R^2 é metila ou etila,

e polioxazolinias apresentando uma unidade repetitiva V



sendo que R^3 é hidrogênio, C_1 - C_6 -alquila, C_5 - C_8 -cicloalquila, fenila, seja não substituída ou substituída por até três substituintes C_1 - C_4 -alquila, ou tetraidrofurila,

ou uma mistura constituída de c1) a c6), e de

D) um componente selecionado de

d1) pelo menos um composto apresentando pelo menos três grupos capazes de formação de éster,

d2) pelo menos um isocianato, e

d3) pelo menos um éter de divinila,

ou uma mistura constituída de d1) a d3).

3. Mistura de poliéster biodegradável de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que no componente i):

o ácido dicarboxílico alifático ou cicloalifático (componente a1)) é ácido succínico, ácido adípico, ou ácido sebácico, derivados formadores de éster dos mesmos, ou misturas dos mesmos;

o ácido dicarboxílico aromático (componente a2)) é ácido tereftálico ou seus derivados formadores de éster, e

o componente diol (componente B) é 1,4-butanodiol ou 1,3-propanodiol.

4. Mistura de poliéster biodegradável de acordo com as reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de que componente ii é: polilactídeo, poli-β-hidroxibutirato ou poli-β-hidroxibutirato-co-valerato.

5. Mistura de poliéster biodegradável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende como componente ii de 60 a 95 % em peso de polihidroxibutirato ou polilactídeo.

6. Mistura de poliéster biodegradável de acordo com as reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de que compreende de 15 a 80% em peso de componente i e de 85 a 20% em peso de componente ii, baseado, em cada caso, no peso total de componentes de i a ii.

7. Mistura de poliéster biodegradável de acordo com reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que compreende de 40 a 60% em peso de componente i e de 60 a 40% em peso de componente ii, baseado, em cada caso, no peso total de componentes de i a ii.

8. Mistura de poliéster biodegradável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que componente i forma uma fase contínua ou co-contínua.

9. Mistura de poliéster biodegradável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que componente i forma uma fase contínua.

10. Mistura de poliéster biodegradável de acordo com as reivindicações de 1 a 9, caracterizada pelo fato de que compreende de 0,1 a 10% em peso de componente iii, baseado no peso total de componentes de i a ii.

11. Processo para a preparação de misturas de poliéster biodegradáveis como definidas nas reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que compreende, em uma etapa, misturação dos componentes i,

ii, e iii, e reagir os mesmos.

12. Processo para a preparação de misturas de poliéster biodegradáveis como definidas nas reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que compreende, em uma primeira etapa, misturar de 5 a 35% em peso de componente iii com de 65 a 95% em peso de componente i a temperaturas na faixa de 110 a 145°C dando uma mistura padrão de agente ramificador, e, em uma segunda etapa, acrescentar à mistura o componente ii e, se apropriado, mais componente i com sua mistura padrão de agente ramificador, e reagir a mistura resultante constituída de componentes i, ii, e iii a temperatura de 150 a 250°C.

13. Processo para a preparação de misturas de poliéster biodegradáveis de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que componente ii) adicional é adicionado em uma etapa adicional (3).

14. Processo para a preparação de misturas de poliéster biodegradáveis de acordo com as reivindicações de 11 a 13, caracterizado pelo fato de que, em uma das etapas de (1) a (3), ou na etapa coletiva, adiciona-se 1,3-propionato de ácido sebácico polimérico ou oligomérico e/ou 1,4-butanoato de ácido sebácico.

15. Mistura padrão de agente ramificador, caracterizada pelo fato de que compreende:

de 5 a 35% em peso de componente iii, como definido na reivindicação 1, e

de 65 a 95% em peso de componente i, como definido na reivindicação de 1 a 3.

16. Mistura padrão de agente ramificador de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que compreende

de 10 a 20% em peso de componente iii, e

de 80 a 90% em peso de componente i.

17. Uso da mistura de poliéster biodegradável como definida

nas reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que é para produção de peças moldadas, de folhas, ou de fibras.

18. Peças moldadas, folhas, ou fibras, caracterizadas pelo fato de que compreendem misturas de poliéster biodegradáveis como definidas nas reivindicações de 1 a 10.

19. Peças moldadas, folhas ou fibras, caracterizadas pelo fato de serem produzidas por meio de um processo como definido na reivindicação 13.