

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 886 324**

51 Int. Cl.:

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/16 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2018** **PCT/CN2018/092806**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2019** **WO19080526**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2018** **E 18870205 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.08.2021** **EP 3660070**

54 Título: **Poliéster biodegradable y uso de éste**

30 Prioridad:

26.10.2017 CN 201711014925

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

17.12.2021

73 Titular/es:

KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD. (100.0%)
No.33 Kefeng Road, Science City, Guangzhou Hi-
tech Industrial Development Zone
Guangzhou, Guangdong 510663, CN

72 Inventor/es:

WANG, WEIWEI;
YUAN, ZHIMIN;
CAI, TONGMIN;
HUANG, XIANBO;
ZENG, XIANGBIN;
YE, NANBIAO;
GUO, ZHILONG y
LU, CHANGLI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 886 324 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

Poliéster biodegradable y uso de éste

5 Sector técnico

La presente invención pertenece al sector de la síntesis de materiales poliméricos y, de una forma particular, ésta se refiere a un poliéster biodegradable y a su uso.

10 ANTECEDENTES

La resina biodegradable se utiliza ampliamente en varios materiales de película, tales como bolsas biodegradables, películas de acolchado, envoltorios de plástico, bolsas de mensajería, etc. La resina de poli(tereftalato-co-sebacato) es un copolímero de sebacato de butileno y tereftalato de butileno. La resina de poli(tereftalato-co-sebacato) contiene cadenas alifáticas flexibles y cadenas aromáticas rígidas, por lo que ésta tiene una alta tenacidad y una alta resistencia a altas temperaturas. Debido a la presencia de enlaces éster y al contenido de una unidad de ácido tereftálico en un determinado rango, también se fomenta, al mismo tiempo, que ésta tenga biodegradabilidad. Actualmente es uno de los materiales degradables más activos en la investigación de plásticos biodegradables y que tiene una mejor aplicación en el mercado.

Con objeto de cumplir con el requisito de una rápida biodegradación, el contenido de la unidad de ácido tereftálico (T%), suele ser inferior a un 49 % molar. Se puede encontrar durante el uso que cuando el contenido de la unidad de ácido tereftálico de la resina de poli (tereftalato-co-sebacato) es demasiado bajo, las propiedades mecánicas del material se vuelven malas. Si el contenido de la unidad de ácido tereftálico (T%) es demasiado alto, entonces, el rendimiento de la degradación del material empeora y, al mismo tiempo, la rigidez del material se vuelve más fuerte y la tenacidad empeora. Si el contenido de la unidad de ácido tereftálico (T %) es demasiado alta, entonces, el rendimiento de la degradación, empeora y, al mismo tiempo, la rigidez del material se convierte en más fuerte y la tenacidad empeora. El documento de patente estadounidense US 2015 / 2 67 037 A1, párrafo [0001], se refiere a películas biodegradables caracterizadas por una alta resistencia a procesos de un tipo fotodegradable mayoritariamente activados mediante el componente ultravioleta de la luz solar, los cuales son particularmente apropiados para su uso en el sector de las películas de mantillo. En el párrafo [098], se da a conocer el poliéster biodegradable AAPE poli(butilato sebacato-r-butilato adipato-r-butilentereftalato), compuesto por un 54 % molar de unidades de tereftalato de butileno, un 30 % molar de unidades de sebacato de butileno y; un 16 % molar de unidades de adipato de butileno. La reivindicación 14 del documento de patente estadounidense US 2016 / 108 768 A1, da a conocer, así mismo, una película de mantillo.

El documento de patente internacional 2016 / 108 768, da a conocer composiciones de poliéster biodegradables. En la tabla 3, ejemplos 3 y 4 respectivamente, se describen composiciones de poliéster, las cuales comprenden un 50% molar de unidades de ácido tereftálico, un 30 ó un 40 % molar de unidades de ácido sebácico, un 10 ó un 20 % molar de unidades de ácido succínico y butanodiol.

Así, por lo tanto, es necesario estudiar una resina biodegradable, al mismo tiempo que se asegura el rendimiento de degradación y la rigidez del material, también se tiene en cuenta la tenacidad del material, teniendo así mismos teniendo en cuenta la tenacidad del material.

45 RESUMEN DE LA INVENCION

Con objeto de resolver el problema técnico descrito anteriormente, arriba, un objeto de la presente invención es el de proporcionar un poliéster biodegradable, en el caso de un alto contenido de una unidad de ácido tereftálico, mediante la introducción de una unidad de ácido dibásico alifático con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos, y en el caso de satisfacer el comportamiento de degradación y la rigidez, pudiéndose mejorar, de una forma simultánea, la tenacidad del material.

La presente invención, se consigue mediante la siguiente solución técnica.

Un poliéster biodegradable el cual incluye los siguientes componentes en porcentaje molar:

A) que contiene unidades repetidas de componentes ácidos tal como sigue:

de un 51 a un 56 % molar de ácido tereftálico A1;
de un 30 a 40 % molar de ácido sebácico A2; y
de un 6 a un 14 % molar de un ácido dibásico alifático A3, con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos;

B) butanodiol.

De una forma preferible, el ácido dibásico alifático A3 con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos es uno o una mezcla de dos o más de entre ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico.

5 Se procede a convertir el poliéster biodegradable en concordancia con la presente invención en una película de $25 \pm 1 \mu\text{m}$ y éste se somete a test de ensayo usando la norma ISO 16929 (2013) para determinar que una tasa de biodegradación a los 90 días sea superior al 90 %.

10 Se procede a convertir el poliéster biodegradable en concordancia con la presente invención en una película de $25 \pm 1 \mu\text{m}$ y éste se somete a test de ensayo usando la norma ISO 527, con un alargamiento longitudinal a la rotura siendo superior al 530 % y un alargamiento transversal a la rotura siendo superior al 800 %.

15 El poliéster biodegradable en concordancia con la presente invención se puede preparar mediante procedimientos convencionales en la técnica, tales como el siguiente procedimiento: bajo la protección de dióxido de carbono, midiendo y poniendo ácido sebácico, el ácido dibásico alifático con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos y 1,4-butanodiol, en un reactor y en condiciones de agitación, elevando la temperatura a un nivel de $200 - 210^\circ\text{C}$ y dejando reaccionar durante 1 hora, y a continuación, añadiendo ácido tereftálico y tetra- (2-etilhexil) titanato, elevando la temperatura a un nivel de $220 - 230^\circ\text{C}$ y dejando reaccionar durante 1 - 2 horas, y aplicando vacío, reduciendo la presión en el reactor a 100 Pa o menos en 2 horas, y dejando reaccionar a una temperatura de $230 - 260^\circ\text{C}$ durante 2 - 4 horas, deteniendo la agitación, llenando el reactor con dióxido de carbono, extruyendo la resina fuera del reactor para convertirla en perdigones o pellets, y obtener así el poliéster biodegradable.

La presente invención proporciona, de una forma adicional, una mezcla de poliéster biodegradable la cual comprende el poliéster biodegradable descrito anteriormente, arriba.

25 En concordancia con los requisitos de rendimiento, se pueden añadir otros poliésteres biodegradables, otros coadyuvantes de procesado, etc. a la mezcla de poliéster biodegradable, siendo, la cantidad de adición, una cantidad convencional en la técnica.

30 La presente invención proporciona, de una forma adicional, el uso del poliéster biodegradable o la mezcla de poliéster biodegradable descrita anteriormente, arriba, en la preparación de diversos materiales de película que son bolsas biodegradables, películas de acolchado, envoltorios de plástico o bolsas de mensajería, etc.

35 En comparación con la técnica anterior, la presente invención tiene los siguientes efectos beneficiosos: en la presente invención, en el caso de un alto contenido de la unidad de ácido tereftálico, al introducir la unidad de ácido dibásico alifático con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos, bajo la circunstancia de que el poliéster biodegradable preparado satisface el comportamiento de degradación y la rigidez, puede mejorarse de una forma simultánea la tenacidad del material.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE FORMA PREFERIDA DE PRESENTACIÓN

40 La presente invención se describe adicionalmente, abajo, a continuación, mediante implementaciones específicas. Las siguientes formas de presentación, son implementaciones preferidas de la presente invención, pero las implementaciones de la presente invención, no se encuentran limitadas por las siguientes formas de presentación.

45 Las materias primas utilizadas en las formas de presentación y en los ejemplos comparativos, se encuentran están todas ellas comercialmente disponibles en el mercado.

Síntesis del poliéster biodegradable:

50 Bajo la protección de dióxido de carbono, tal como se muestra en la Tabla 1, se procedió a medir e introducir, en el reactor, ácido sebácico, un ácido dibásico alifático con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos, y 1,4-butanodiol y bajo unas condiciones de agitación, y se elevó la temperatura a un nivel de $200 - 210^\circ\text{C}$ para la reacción durante 1 hora, y a continuación se añadió ácido tereftálico y tetra-(2-etilhexil) titanato, la temperatura se elevó a $220 - 230^\circ\text{C}$, para la reacción durante 1 - 2 horas, se llevó a cabo la aplicación de vacío y la presión en el reactor se redujo a 100 Pa o menos en 2 horas, llevándose a cabo la reacción a una temperatura de $230 - 260^\circ\text{C}$ durante 2 - 4 horas, se detuvo la agitación, el reactor se llenó con dióxido de carbono, y la resina se extruyó fuera del reactor para su conversión en gránulos o pellets, para obtener un poliéster biodegradable. Una cantidad de ácido sebácico, una cantidad de ácido dibásico alifático, con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos, una cantidad de 1,4 butanodiol y una cantidad de ácido tereftálico, pueden ser cambiadas, con objeto de obtener resinas de diferentes estructuras.

Procedimiento de evaluación de la propiedad:

65 Procedimiento de ensayo de tracción de la película: el poliéster biodegradable se convirtió en una película de $25 \pm 1 \mu\text{m}$ y a continuación, éste se sometió a test de ensayo, utilizando la norma ISO 527.

ES 2 886 324 T3

Procedimiento de prueba ensayo para la tasa de biodegradación: el poliéster biodegradable se convirtió en una película de $25 \pm 1 \mu\text{m}$ y a continuación, éste se sometió a test de ensayo, utilizando la norma ISO 16929 (2013).

Los resultados del test de ensayo, se muestran en la Tabla 2 y la Tabla 3.

5

Tabla 1 Masa de cada materia prima en las formas de presentación y en los ejemplos comparativos

	ácido sebácico (g)	1,4- butanodiol (g)	ácido tereftálico (g)	titanato de tetra- (2- etilhexilo) (g)	ácido adípico (g)	ácido glutárico (g)	ácido succínico (g)
Forma de presentación 1	2078,8	3473,6	2305,2	6,0	225,3		
Forma de presentación 2	1994,0	3507,3	2327,6	6,0		274,2	
Forma de presentación 3	2084,2	3482,5	2182,7	6,0	338,8		
Forma de presentación 4	1877,9	3586,2	2247,7	6,0			438,6
Forma de presentación 5	1837,9	3509,8	2415,5	6,0	341,5		
Forma de presentación 6	1692,7	3535,5	2433,2	6,0	458,7		
Forma de presentación 7	1603,1	3571,7	2494,7	6,0	772,3		
Forma de presentación 8	2071,7	3461,8	2467,5	6,0	74,8		
Ejemplo comparativo 1	2356,7	3424,3	2272,5	6,0			
Ejemplo comparativo 2	2498,9	3408,6	2136,4	6,0			
Ejemplo comparativo 3	2261,1	3434,7	2363,8	6,0			

10

Tabla 2 Contenido molar de cada unidad de las formas de presentación y los ejemplos comparativos (las formas de presentación 7 y 8 son ejemplos comparativos)

	contenido de ácido tereftálico (% molar)	contenido de ácido sebácico (% molar)	contenido de ácido adípico (% molar)	contenido de ácido glutárico (% molar)	contenido de ácido succínico (% molar)
Forma de presentación 1	54,0	40,0	6,0		
Forma de presentación 2	54,0	38,0		8,0	
Forma de presentación 3	51,0	40,0	9,0		
Forma de presentación 4	51,0	35,0			14,0
Forma de presentación 5	56,0	35,0	9,0		
Forma de presentación 6	56,0	32,0	12,0		
Forma de presentación 7	50,0	30,0	20,0		
Forma de presentación 8	58,0	40,0	2,0		
Ejemplo comparativo 1	54,0	46,0			
Ejemplo comparativo 2	51,0	49,0			
Ejemplo comparativo 3	56,0	44,0			

Tabla 3 Resultados de los tests de ensayo de la propiedad de las formas de presentación y de los ejemplos comparativos

	Tasa de biodegradación %	Resistencia a la tracción longitudinal / Mpa	Resistencia a la tracción transversal / Mpa	Alargamiento longitudinal a la rotura / %	Alargamiento transversal a la rotura / %
Forma de presentación 1	91	27	28	540	850
Forma de presentación 2	91	28	29	550	860
Forma de presentación 3	92	25	28	560	880
Forma de presentación 4	92	26	28	580	890
Forma de presentación 5	90	29	31	540	840
Forma de presentación 6	90	30	30	550	850
Forma de presentación 7	91	26	27	530	830
Forma de presentación 8	90	33	34	520	810
Ejemplo comparativo 1	83	25	28	450	780
Ejemplo comparativo 2	85	23	22	530	800
Ejemplo comparativo 3	79	28	32	400	750

- 5 Tal como puede verse a raíz de los resultados de las formas de presentación y de los ejemplos comparativos en la Tabla 3, en la presente invención, mediante la introducción de la unidad de ácido dibásico alifático con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos, bajo la circunstancia de que el poliéster biodegradable preparado satisfaga el rendimiento de la degradación y la rigidez, entonces, de una forma simultánea, se puede mejorar la tenacidad del material.

REIVINDICACIONES

1. Un poliéster biodegradable, caracterizado por el hecho de que, el poliéster biodegradable comprende los siguientes componentes en porcentaje molar:
5 A) que contiene unidades repetidas de componentes ácidos tal como sigue:

 de un 51 a un 56 % molar de ácido tereftálico A1;
 de un 30 a 40 % molar de ácido sebácico A2; y
10 de un 6 a un 14 % molar de un ácido dibásico alifático A3, con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos;

 B) butanodiol.

2. El poliéster biodegradable, según la reivindicación 1 ó 2, en donde, el ácido dibásico alifático A3 con una longitud
15 de cadena de carbono de 6 ó menos es uno o una mezcla de dos o más de entre ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico.

3. El poliéster biodegradable, según la reivindicación 1, en donde, el poliéster biodegradable se convierte en una
20 película de $25 \pm 1 \mu\text{m}$ y se somete a test de ensayo, utilizando la norma ISO 16929 (2013) para determinar que una tasa de biodegradación a los 90 días sea superior al 90 %.

4. El poliéster biodegradable según la reivindicación 1, en donde, el poliéster biodegradable se convierte en una
25 película de $25 \pm 1 \mu\text{m}$ y se somete a test de ensayo utilizando la norma ISO 527, con un alargamiento longitudinal a la rotura siendo superior al 530 % y un alargamiento transversal a la rotura siendo superior al 800 %.

5. Una mezcla de poliéster biodegradable la cual comprende el poliéster biodegradable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Uso del poliéster biodegradable o la mezcla de poliéster biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1
30 a 4, en la preparación de diversos materiales de película.

7. El uso, según la reivindicación 7, en donde, dichos diversos materiales de película son bolsas biodegradables, películas de mantillo, envoltorios de plástico o bolsas de mensajería.

35 8. Uso del poliéster biodegradable según la reivindicación 5 en la preparación de varios materiales de película.

9. El uso, según la reivindicación 8, en donde, dichos diversos materiales de película son bolsas biodegradables, películas de mantillo, envoltorios de plástico o bolsas de mensajería.,