

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 886 256**

51 Int. Cl.:

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2018** **PCT/CN2018/092805**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2019** **WO19080525**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2018** **E 18870723 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.08.2021** **EP 3660071**

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

30 Prioridad:

26.10.2017 CN 201711020666

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

16.12.2021

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

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes

ES 2 886 256 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 usa ampliamente en varios materiales de película, tales como bolsas biodegradables, películas de mantillo o 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 alta tenacidad y resistencia a altas temperaturas. Debido a la presencia de enlaces éster y al contenido de una unidad de ácido tereftálico en un cierto rango, también se fomenta el que ésta, al mismo tiempo, tenga biodegradabilidad. Actualmente es uno de los materiales degradables más activos en la investigación de plásticos biodegradables y con 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, en uso, el hecho de que después de que este material de poli (tereftalato-co-sebacato) se coloque en un ambiente húmedo durante un período de tiempo, las propiedades mecánicas disminuyen rápidamente. El documento de patente internacional WO 2016 / 108 768 A1, p.1, l.3 - 20, se refiere a una composición de copoliéster biodegradable preparada a partir de la reacción de policondensación de diol con ácido dicarboxílico aromático y una mezcla de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en donde la composición de copoliéster biodegradable comprende: a) de un 40 a un 60 % molar, referido al porcentaje molar total de a) y b), de ácido dicarboxílico aromático seleccionado de entre ácido benceno-dicarboxílico o un derivado de éster de dicho ácido; b) de un 40 a un 60 % molar, referido porcentaje molar total de a) y b), de una mezcla de ácido dicarboxílico alifático, en donde, b) comprende: b1) de un 20 a un 80 % molar, referido al porcentaje molar de b), de por lo menos un ácido dicarboxílico alifático que tenga de 2 a 6 átomos de carbono; y b2) de un 20 a un 80 % molar, referido al porcentaje molar de b), de por lo menos un ácido dicarboxílico alifático ácido que tenga de 7 a 14 átomos de carbono; c) por lo menos un equivalente molar, basado en el porcentaje molar total de a) y b), de diol que tenga de 2 a 6 átomos de carbono.

En el ejemplo 4, se da a conocer una composición que comprende un 50 % molar de ácido tereftálico, un 40 % molar de ácido sebácico, un 10 % molar de ácido succínico, y butano-4-diol.

40 RESUMEN DE LA INVENCION

Para resolver el problema técnico descrito anteriormente, arriba, un objeto de la presente invención es proporcionar un poliéster biodegradable, en el caso de un bajo 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, con lo cual las propiedades mecánicas del material pueden mejorarse significativamente y la retención de las propiedades mecánicas será buena, especialmente cuando se almacena en un ambiente húmedo.

La presente invención se consigue mediante la siguiente solución técnica.

Un poliéster biodegradable que incluye los siguientes componentes en porcentaje molar:

- 50 A) que contiene unidades repetidas de componentes ácidos como sigue:
- de un 46 a un 47,5 % molar de ácido tereftálico A1;
 - de un 45,5 a un 50 % molar de ácido sebácico A2; y
 - 55 de un 2,5 a un 7 % molar de un ácido dibásico alifático A3 con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos;
- B) butanodiol.

Preferiblemente, 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.

El poliéster biodegradable en concordancia con la presente invención se convierte en una película de $25 \pm 1 \mu\text{m}$ la cual se procesa a 40°C y un 85 % de humedad relativa durante un mes, y se somete a un test de ensayo para la medición de la tasa de retención de la propiedad de tracción mediante la utilización de la norma ISO 527 en donde ésta es de un 65 % o más.

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, poniendo ácido sebácico, el ácido dibásico alifático con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos y 1,4-butanodiol, que se miden, en un reactor y en condiciones de agitación, elevando la temperatura a 200 - 210 °C y dejando reaccionar durante 1 hora, y a continuación, agregando ácido tereftálico y tetra-(2-etilhexil)titanato, elevando la temperatura a 220 - 230 °C y dejando reaccionar durante 1 - 2 horas, aplicando vacío, reduciendo la presión en el reactor a 100 Pa o menos en 2 horas, y dejando reaccionar a 230 - 260 °C durante 2 - 4 horas, deteniendo la agitación, llenando el reactor con dióxido de carbono, extruyendo la resina fuera del reactor para su conversión en gránulos 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.

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

La presente invención proporciona, además, el uso del poliéster biodegradable o la mezcla de poliéster biodegradable descrita anteriormente, en la preparación de diversos materiales de película que son bolsas biodegradables, películas de mantillo (acolchado) o envoltorios de plástico o bolsas de mensajería, etc.

En comparación con la técnica anterior, la presente invención tiene los siguientes efectos beneficiosos: el poliéster biodegradable según la presente invención, en el caso de un bajo contenido de la unidad de ácido tereftálico, las propiedades mecánicas del material pueden mejorarse significativamente mediante la introducción de la unidad de ácido dibásico alifático con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos, y la retención de las propiedades mecánicas es buena, especialmente cuando se almacena en un ambiente húmedo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA FORMA PREFERIDA DE PRESENTACIÓN

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

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

Síntesis de poliéster biodegradable:

Bajo la protección de dióxido de carbono, tal como se muestra en la Tabla 1, se midieron e introdujeron, 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 condiciones de agitación, la temperatura se elevó a 200 - 210 °C para la reacción durante 1 hora, y luego se agregaron ácido tereftálico y tetra-(2-etilhexil) titanato, la temperatura se elevó a 220 - 230 °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, la reacción se llevó a cabo a 230 - 260 °C durante 2 - 4 horas, se detuvo la agitación, el reactor se llenó con dióxido de carbono, la resina se extruyó fuera del reactor para convertirlo en gránulos o pellets, y obtener así 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:

Índice de fluidez: la condición del test de ensayo es 190 °C, 2,16 kg de contrapeso.

Procedimiento de ensayo de tracción de la película: el poliéster biodegradable se convirtió en una película de 25 ± 1 μm y a continuación, ésta se sometió a test de ensayo utilizando la norma ISO 527.

Tasa de retención de la propiedad de tracción: la película se procesó a 40 °C y un 85 % de humedad relativa durante un mes, y se sometieron a test de ensayo la propiedad de tracción inicial y la propiedad de tracción después del procesado. Tasa de retención de la propiedad de tracción = propiedad de tracción después del procesado / propiedad de tracción inicial.

Los resultados de las propiedades se muestran en la Tabla 2 y la Tabla 3.

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	2551,4	3410,6	1991,0	6,0	92,2		
Forma de presentación 2	2491,3	2433,3	1883,1	6,0	373,9	151,0	
Forma de presentación 3	2328,6	3458,7	1912,8	6,0			
Forma de presentación 4	2138,2	3572,9	1932,0	6,0	761,3		499,4
Forma de presentación 5	2054,6	3521,2	1174,2	6,0	491,9		
Forma de presentación 6	2042,2	3500,0	2064,6	6,0			
Ejemplo comparativo 1	2663,3	3390,6	1979,3	6,0			
Ejemplo comparativo 2	2825,9	3372,8	1823,8	6,0			
Ejemplo comparativo 3	2963,9	3357,7	1991,8	6,0			

5

Tabla 2 Contenido molar de cada unidad de las formas de presentación y 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	47,5	50,0	2,5		
Forma de presentación 2	47,0	48,5		4,50	
Forma de presentación 3	45,0	45,0	10,0		
Forma de presentación 4	44,0	40,0			16,0
Forma de presentación 5	41,0	39,0	20,0		
Forma de presentación 6	48,0	39,0	13,0		
Ejemplo comparativo 1	47,5	52,5			
Ejemplo comparativo 2	44,0	56,0			
Ejemplo comparativo 3	41,0	59,0			

10

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

	Índice de fluidez g / 10 min	Resistencia a la tracción longitudinal inicial / Mpa	Resistencia a la tracción transversal inicial / Mpa	Resistencia a la tracción longitudinal después del procesado / Mpa	Tasa de retención de la propiedad de tracción longitudinal /%	Resistencia a la tracción transversal después del procesado / Mpa	Tasa de retención de la propiedad de tracción transversal /%
Forma de presentación 1	6,2	26,5	27	21,6	81,5	22,7	84,07
Forma de presentación 2	6,4	25,7	26,4	21,2	82,49	22,5	85,23
Forma de presentación 3	6,0	27,2	26,7	20,4	75	20,5	76,78
Forma de presentación 4	6,2	26,2	27,1	19,9	75,95	19,6	72,32
Forma de presentación 5	6,1	24,5	23,6	17,8	72,65	18,1	76,69
Forma de presentación 6	6,3	26,9	28,3	20,1	74,72	19,3	68,2
Ejemplo comparativo 1	6,2	24,9	25,4	13,2	53,01	13,5	53,15
Ejemplo comparativo 2	6,2	23,9	24,2	11,3	47,28	12,1	50
Ejemplo comparativo 3	6,1	20,3	21,4	8,8	43,35	10,2	47,68

- 5 Tal como puede verse a raíz de resultados de las formas de presentación y los ejemplos comparativos en la Tabla 3, la presente invención puede mejorar significativamente las propiedades mecánicas del material al introducir la unidad de ácido dibásico alifático con una longitud de cadena de carbono de 6 ó menos, y la tasa de retención de la propiedad mecánica, puede alcanzar más del 65 % cuando se almacena en un ambiente húmedo.

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 como sigue:

 de un 46 a un 47,5% molar de ácido tereftálico A1;
 de un 45,5 a un 50 % molar de ácido sebácico A2; y
10 de un 2,5 a un 7 % 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, en donde, el ácido dibásico alifático A3 con una longitud de
15 cadena de carbono de 6 ó menos es uno o una mezcla de dos o más de ente 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 $25 \pm 1 \mu\text{m}$ que se procesa a 40 °C y un 85 % de humedad relativa durante un mes, y en donde su tasa de retención de la propiedad de tracción, la cual se somete a test de ensayo, mediante el uso de la norma ISO 527 es del 65 % o más.

4. Una mezcla de poliéster biodegradable la cual comprende el poliéster biodegradable según una cualquiera de las
25 reivindicaciones 1 a 3.

5. Uso del poliéster biodegradable o la mezcla de poliéster biodegradable, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la preparación de diversos materiales de película.

6. El uso, según la reivindicación 5, en donde, los diversos materiales de película son bolsas biodegradables,
30 películas de mantillo, envoltorios de plástico o bolsas de mensajería.

7. Uso de la mezcla de poliéster biodegradable, según la reivindicación 4, en la preparación de diversos materiales de película.

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