

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 758**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)
C08L 79/00 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2007 E 07009100 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 1854837**

54 Título: **Composición de plástico biodegradable, artículo moldeado a partir de la composición y método para controlar la velocidad de biodegradación**

30 Prioridad:

10.05.2006 JP 2006131031

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.06.2015

73 Titular/es:

**NISSHINBO INDUSTRIES, INC. (100.0%)
31-11, NIHONBASHINGYO-CHO, 2-CHOME,
CHUO-KU
TOKYO, JP**

72 Inventor/es:

**TAKAHASHI, IKUO y
IIDA, HIROTAKA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 537 758 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de plástico biodegradable, artículo moldeado a partir de la composición y método para controlar la velocidad de biodegradación

Antecedentes de la invención

5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de plástico biodegradable, un artículo moldeado a partir de la composición, y un método para controlar una velocidad de biodegradación, y más específicamente, a una composición de plástico biodegradable en la que se mezcla un plástico biodegradable con tres tipos de aditivos específicos para que su velocidad de biodegradación sea controlada, su velocidad de hidrólisis sea retardada, y su resistencia a la intemperie sea significativamente mejorada por el efecto sinérgico de los aditivos, un artículo moldeado a partir de la composición, y un método para controlar la velocidad de degradación del plástico biodegradable.

2. Descripción de la técnica relacionada

En los últimos años, donde se ha centrado la atención en un problema tal como la contaminación medioambiental debida a los residuos plásticos, la frecuencia en la que se usa un plástico biodegradable ha aumentado, y la modificación de los plásticos ha avanzado debido a una creciente necesidad de, y creciente importancia de, la protección del medio ambiente.

Los plásticos biodegradables se clasifican en líneas generales en poliésteres alifáticos que tienen enlaces éster en una cadena principal molecular de los mismos (incluyendo los producidos por microorganismos), polímeros naturales de tipo macromolecular tales como celulosa, polisacáridos producidos por microorganismos, poli(alcohol vinílico) (PVA), y poliéteres tales como polietilenglicol (PEG).

De estos, los poliésteres alifáticos no se han utilizado como plásticos biodegradables porque tienen, en general, puntos de fusión bajos y escasa estabilidad al calor en sus etapas de producción, y el peso molecular que se obtiene no es lo suficientemente grande para proporcionar propiedades físicas adecuadas para artículos moldeados prácticos. Con los desarrollos tecnológicos para resolver estos problemas, ha aparecido un poliéster alifático de peso molecular alto, y se ha empezado a usar en campos tales como materiales para agricultura, silvicultura y pesquería (película para abono agrícola, maceta de plantación, sedal, red de pesca y similares), materiales para trabajo de ingeniería civil (bandeja para retención del agua, red para plantas, saco terrero y similares), y envases y recipientes (los difíciles de reciclar debido a tierra adherida, alimentos y similares).

Un plástico biodegradable tipificado por el poliéster alifático polimérico anterior es degradado preferiblemente de manera rápida por microorganismos ampliamente presentes en el mundo natural después de haber sido desechado. Sin embargo, cuando un plástico biodegradable es puesto en uso generalizado para ser utilizado como alternativa a un plástico convencional, en particular, como un bien duradero para el consumidor, es indispensable hacer que el plástico biodegradable conserve funciones tales como resistencia a la intemperie, resistencia al agua, resistencia al calor, y propiedades mecánicas tan altas como las de los plásticos convencionales durante el uso a largo plazo del plástico biodegradable. Ha sido suficiente que un plástico biodegradable convencional usado en un bien duradero para el consumidor conservara tales funciones durante aproximadamente cinco años. En los últimos años, sin embargo, se ha solicitado un plástico biodegradable capaz de conservar tales funciones durante aproximadamente diez años o más.

Un método que implica ajustar la velocidad de biodegradación de un plástico biodegradable para mejorar la resistencia del plástico biodegradable a la hidrólisis es un método para hacer que el plástico biodegradable conserve funciones tan altas como las de un plástico convencional durante el uso a largo plazo del plástico biodegradable. Como ejemplo del método, el documento JP 11-80522 A, por ejemplo, propone una composición de plástico biodegradable en la que se mezcla un plástico biodegradable con un compuesto de carbodiimida para que su velocidad de degradación sea controlada. Sin embargo, la composición tiene una función insuficiente para ajustar la velocidad de hidrólisis o la velocidad de biodegradación del plástico en algunos casos.

Además, el documento JP 2001-525473 A, por ejemplo, propone un plástico biodegradable al que se añade una carbodiimida aromática como estabilizador de la hidrólisis para que la degradación del plástico sea retardada. Sin embargo, el plástico implica un problema en que los productos resultantes del mismo pierden su transparencia, independientemente de la cantidad en la que se añade el estabilizador.

Además, el documento JP 06-184417 A, por ejemplo, propone una composición basada en ácido láctico y similares en la que un polímero basado en ácido láctico como plástico biodegradable se mezcla con al menos un tipo de aditivo seleccionado del grupo que consiste en absorbentes de ultravioleta y estabilizadores de la luz. Sin embargo, esta invención está dirigida a controlar la descomposición del polímero por los rayos solares o similares, pero no a controlar la biodegradación.

5 Entretanto, el documento JP 2002-114893 A, por ejemplo, propone una composición de resina de poliéster termoplástica, que no es biodegradable, en la que se combina una resina de poliéster termoplástica con un absorbente de ultravioleta basado en resina y un compuesto de policarbodiimida de base alifática para mejorar las resistencias de la resina, que tiene una resistencia al calor, resistencia a la intemperie, resistencia a los álcalis o a la hidrólisis relativamente alta. Sin embargo, el absorbente de ultravioleta basado en resina descrito en el documento JP 2002-114893 A implica el problema de no ser compatible con una resina de poliéster termoplástica.

Para resolver los problemas anteriores, el documento JP 2003-313436 A, por ejemplo, propone una composición de plástico biodegradable obtenida mezclando un plástico biodegradable con un compuesto de carbodiimida y un antioxidante basado en fenol impedido.

10 Además, el documento JP 2004-155993 A, por ejemplo, propone una composición de plástico biodegradable obtenida mezclando un plástico biodegradable con un compuesto de carbodiimida y al menos un tipo de un compuesto seleccionado de un compuesto basado en benzotriazol, un compuesto basado en triazina, y un compuesto basado en hidroxilamina.

15 Además, el documento JP2005-82642 A, por ejemplo, propone una composición de plástico biodegradable que usa un estabilizador resistente a la hidrólisis compuesto de una composición de carbodiimida obtenida mezclando un compuesto de carbodiimida alifática con un antioxidante basado en fósforo.

Sin embargo, la resistencia de cada una de las composiciones anteriores a la hidrólisis es insuficiente en algunos casos.

20 Además, ninguno de los respectivos documentos de patente descritos anteriormente describe que se usen activamente tanto un absorbente de ultravioleta (en lo sucesivo, denominado absorbente UV) como un antioxidante en combinación con un compuesto de carbodiimida, ni un efecto por el uso combinado.

25 Además, en particular, se producen plásticos biodegradables derivados de productos naturales, entre los plásticos biodegradables, a partir de recursos orgánicos reproducibles, y han estado atrayendo la atención recientemente desde el punto de vista de la prevención del calentamiento global y el establecimiento de una sociedad cíclica. Sin embargo, no hay ninguna descripción concerniente al hecho de que tanto un absorbente de ultravioleta y un antioxidante como un compuesto de carbodiimida se mezclen juntos activamente en uno cualquiera de esos plásticos biodegradables derivados de productos naturales, ni a un efecto ejercido por la mezcla.

30 La solicitud de patente internacional WO 2006/118096 A1 describe una composición de resina biodegradable, un cuerpo moldeado y un método de producción de la misma. El documento EP 1 505 110 A1 describe una composición de carbodiimida con amarilleo suprimido, un estabilizador contra la hidrólisis y una composición de resina termoplástica.

Compendio de la invención

35 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de plástico biodegradable que: tiene biodegradabilidad controlada; y muestra resistencia a la hidrólisis significativamente mejorada y resistencia a la intemperie significativamente mejorada, un artículo moldeado a partir de la composición, y un método para controlar la velocidad de biodegradación de un plástico biodegradable.

40 Los inventores de la presente invención han hecho extensos estudios con vistas a conseguir el objeto anterior. Como resultado, han encontrado que se puede obtener una composición de plástico biodegradable con una velocidad de biodegradación ajustada, resistencia a la hidrólisis significativamente mejorada y resistencia a la intemperie significativamente mejorada mezclando un plástico biodegradable con tres tipos de componentes, esto es, un compuesto de carbodiimida, un absorbente de ultravioleta (en lo sucesivo, denominado ocasionalmente absorbente UV), y un antioxidante como ingredientes esenciales. Así, los inventores han completado la presente invención.

Esto es, según la presente invención, se proporcionan los siguientes puntos (1) a (11):

45 (1) una composición de plástico biodegradable que contiene un plástico biodegradable, un compuesto de policarbodiimida alifática como compuesto de carbodiimida que tiene un grado de polimerización de 2 o más, un absorbente de ultravioleta y un antioxidante, en el que el plástico biodegradable es un poliéster alifático,

(2) Una composición de plástico biodegradable según el punto (1) anterior, en la que el poliéster alifático es un poliéster hidroxi-carboxílico alifático,

50 (3) Una composición de plástico biodegradable según uno cualquiera de los puntos (1) a (2) anteriores, en la que el compuesto de carbodiimida está compuesto principalmente de un componente derivado de al menos un tipo de diisocianatos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano, diisocianato de isoforona y diisocianato de tetrametilxilileno,

(4) Una composición de plástico biodegradable según uno cualquiera de los puntos (1) a (3) anteriores, en la que el

absorbente de ultravioleta es al menos un tipo de un absorbente de rayos ultravioleta seleccionado del grupo que consiste en un compuesto basado en benzotriazol, un compuesto basado en triazina y un compuesto basado en hidoxilamina,

5 (5) Una composición de plástico biodegradable según uno cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores, en la que el absorbente de ultravioleta tiene un peso molecular de 400 o más,

(6) Una composición de plástico biodegradable según uno cualquiera de los puntos (1) a (5) anteriores, en la que el antioxidante es al menos uno de un antioxidante basado en fenol impedido y un antioxidante basado en fosfito,

(7) Una composición de plástico biodegradable según uno cualquiera de los puntos (1) a (6) anteriores, en la que el antioxidante tiene un peso molecular de 400 o más,

10 (8) Una composición de plástico biodegradable según el punto (5) o (7) anteriores, en la que el absorbente de ultravioleta y/o el antioxidante se mezclan en el momento de una síntesis del compuesto de carbodiimida para preparar una composición de carbodiimida, seguido de mezclar con un plástico biodegradable.

15 (9) Una composición de plástico biodegradable según uno cualquiera de los puntos (1) a (8) anteriores, en la que se mezclan 100 partes en masa del plástico biodegradable (A) con 0,01 a 10 partes en masa del compuesto de carbodiimida (B), 0,01 a 5 partes en masa del absorbente de ultravioleta (C), y 0,01 a 3 partes en masa del antioxidante,

(10) Un artículo moldeado, moldeado a partir de la composición de plástico biodegradable según uno cualquiera de los puntos (1) a (9) anteriores, y

20 (11) Un método para controlar una velocidad de biodegradación de un plástico biodegradable, método que incluye mezclar el plástico biodegradable con un compuesto de policarbodiimida alifática como compuesto de carbodiimida que tiene un grado de polimerización de 2 o más, un absorbente de ultravioleta y un antioxidante, en el que el plástico biodegradable es un poliéster alifático.

25 Según la presente invención, se puede obtener una composición de plástico biodegradable con una velocidad de biodegradación controlada de un plástico biodegradable, resistencia a la hidrólisis significativamente mejorada, y resistencia a la intemperie significativamente mejorada, y un artículo moldeado a partir de la composición.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

30 Una composición de plástico biodegradable de la presente invención contiene un plástico biodegradable mezclado con tres componentes, esto es, un compuesto de carbodiimida, un absorbente UV y un antioxidante como ingredientes esenciales. En lo sucesivo, la composición de plástico biodegradable de la presente invención será descrita en detalle.

1. Plástico biodegradable

35 Los ejemplos del plástico biodegradable como componente principal a ser usado en las composiciones de plástico biodegradables incluyen un plástico biodegradable basado en poliéster degradado por microorganismos y un plástico biodegradable obtenido usando una materia prima derivada de productos naturales. De estos, es preferible un poliéster alifático que puede ser degradado fácilmente por un microorganismo después de haber sido desechado.

En general, se cree que el plástico biodegradable sufre biodegradación mediante los siguientes procesos (a) a (d) en este orden. Esto es, en un material polimérico (plástico biodegradable) descargado en un entorno, tiene lugar lo siguiente.

40 (a) Una enzima degradante de polímeros es adsorbida primero sobre la superficie del material polimérico. Esta enzima es una sustancia secretada extracelularmente por un cierto tipo de microorganismos.

(b) Después la enzima rompe enlaces químicos en cadenas del polímero tales como enlaces éster, glicosídicos y peptídicos mediante una reacción de hidrólisis.

(c) Como resultado, el material polimérico es reducido en peso molecular y descompuesto incluso a una unidad de compuesto de bajo peso molecular por la enzima degradante.

45 (d) Finalmente, los productos descompuestos son metabolizados adicionalmente y utilizados por diversos microorganismos y convertidos en dióxido de carbono, agua y componentes celulares bacterianos.

Por otra parte, se cree que un poli(α -oxiácido) tipificado por poli(ácido láctico) sufre biodegradación en las siguientes dos etapas.

50 Esto es, en una descomposición primaria, el poli(ácido láctico) de alto peso molecular, que apenas es descompuesto por microorganismos, es descompuesto principalmente por hidrólisis simple que no implica microorganismos.

Después de ser descompuesto hasta tener un peso molecular medio numérico (Mn) del orden de 10.000 a 20.000, el poli(ácido láctico) sufre una etapa de descomposición secundaria que tiene lugar en presencia de una enzima degradante de polímeros producida por microorganismos, además de la hidrólisis simple, y es descompuesto adicionalmente a una unidad de compuesto de bajo peso molecular. Los productos descompuestos son metabolizados adicionalmente por diversos microorganismos y convertidos en dióxido de carbono, agua y componentes celulares bacterianos que son utilizados como productos.

Los poliésteres alifáticos que son fácilmente hidrolizados y descompuestos por microorganismos incluyen:

(1) un poliéster alifático de tipo ácido hidroxicarboxílico;

(2) un poliéster alifático como producto de la reacción de condensación de un alcohol polivalente y un ácido polibásico;

(3) un poliéster alifático tal como polihidroxibutilato (PHB) producido por microorganismos; y

(4) un poliéster alifático de tipo policaprolactona (PCL). Cualquiera de los poliésteres alifáticos anteriores puede ser usado preferiblemente como plástico biodegradable para la presente invención.

Además, en la presente invención, el plástico biodegradable no está limitado a los poliésteres alifáticos descritos anteriormente, sino que se pueden usar cualesquiera tipos de los mismos, siempre y cuando tengan enlaces químicos tales como enlaces éster, glicosídicos y peptídicos que faciliten una escisión de la cadena polimérica en el plástico biodegradable por la reacción de hidrólisis. Tal tipo de polímeros incluyen, por ejemplo, un copolímero de carbonato del poliéster alifático producido introduciendo al azar una estructura de carbonato en una cadena molecular principal del poliéster alifático, y un copolímero de una poliamida y el poliéster alifático que tiene enlaces amida y producido introduciendo una unidad de poliamida alifática en una cadena molecular principal del poliéster alifático.

A continuación, el plástico biodegradable será descrito en más detalle.

(1) Poliéster alifático de tipo ácido hidroxi-carboxílico

Un poliéster alifático de tipo ácido hidroxi-carboxílico no está limitado particularmente. Los ejemplos específicos de un poliéster hidroxi-carboxílico alifático adecuado incluyen polímeros o copolímeros de ácido láctico, ácido glicólico, ácido 2-hidroxiisobutírico, ácido 3-hidroxiisobutírico, ácido 3-hidroxiisopropiónico, ácido 3-hidroxicarboxílico, ácido 4-hidroxiisobutírico, ácido 4-hidroxivalérico, ácido 5-hidroxivalérico, y ácido 6-hidroxicaproico, que son ácidos hidroxi-carboxílicos alifáticos. También está permitida una resina de poliéster copolimerizado compuesta de uno cualquiera de esos ácidos hidroxi-carboxílicos alifáticos y, por ejemplo, un ácido dicarboxílico aromático, un ácido dicarboxílico alifático, un ácido dicarboxílico alicíclico, un diol alifático, un diol alicíclico o un diol aromático.

De estos, son preferibles poli(ácido láctico) y poli(ácido carboxílico), y es particularmente preferible un poliéster alifático basado en poli(ácido láctico) (polilactida), tipificado por poli(ácido láctico).

El poliéster alifático de tipo poli(ácido láctico) descrito anteriormente se puede obtener, en general, por un método de polimerización de apertura de anillos de lactida, que es un diéster cíclico, y la correspondiente lactona (llamado método de la lactida), así como un método de condensación y deshidratación directa de ácido láctico y un método de policondensación de formalina y dióxido de carbono, como método distinto al método de la lactida.

Además, los ejemplos del catalizador para producir el poliéster alifático de tipo poli(ácido láctico) descrito anteriormente incluyen compuestos de estaño, antimonio, cinc, titanio, hierro y aluminio. De estos, es más preferible un catalizador basado en estaño o basado en aluminio, y son particularmente preferibles octoato de estaño y acetilacetato de aluminio.

De los poliésteres alifáticos de tipo poli(ácido láctico) descritos anteriormente, es preferible el poli(ácido L-láctico) porque es hidrolizado a ácido L-láctico, cuya seguridad ya ha sido confirmada. Sin embargo, los poliésteres alifáticos de tipo poli(ácido láctico) útiles para la presente invención no se limitan a los poliésteres del tipo anterior.

(2) Poliéster alifático como producto de la reacción de condensación de alcohol polivalente y ácido polibásico.

Los ejemplos del poliéster alifático como producto de la reacción de condensación de alcohol polivalente y ácido polibásico incluyen un poliéster de tipo glicol alifático/ácido polibásico alifático obtenido haciendo reaccionar un glicol alifático con un ácido polibásico alifático (o anhídrido del mismo) en presencia de un catalizador, y un poliéster de tipo glicol alifático/ácido polibásico de alto peso molecular obtenido en presencia de una pequeña cantidad de agente de acoplamiento, si fuera necesario.

Los glicoles alifáticos para producir los poliésteres de tipo glicol alifático/ácido polibásico alifático útiles para la presente invención incluyen, por ejemplo, etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, decametilenglicol, neopentilglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol. También se puede usar óxido de etileno. Estos glicoles se pueden usar en combinación.

- 5 Los ejemplos del ácido polibásico alifático o anhídrido del mismo para formar el poliéster de tipo glicol alifático/ácido polibásico alifático por la reacción con el glicol alifático descrito anteriormente incluyen ácido succínico, ácido adipico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanoico, anhídrido succínico y anhídrido adipico, que están disponibles generalmente en el mercado y se pueden usar para la presente invención. Se pueden usar en combinación dos o más de estos ácidos polibásicos y anhídridos de los mismos.
- Los glicoles y ácidos polibásicos descritos anteriormente son de tipo alifático. Se pueden usar junto con una pequeña cantidad de otro componente, tal como un glicol aromático o un ácido polibásico aromático tal como ácido tereftálico, anhídrido trimelítico o anhídrido piromelítico.
- 10 Además, los ejemplos del catalizador para producir el poliéster de tipo glicol alifático/ácido polibásico alifático descrito anteriormente son sales de ácidos orgánicos, alcóxidos y óxidos de metales tales como titanio, estaño, antimonio, cerio, cinc, cobalto, hierro, plomo, manganeso, aluminio, magnesio o germanio, y de estos, es más preferible un compuesto basado en estaño o basado en aluminio.
- 15 El poliéster de tipo glicol alifático/ácido polibásico alifático descrito anteriormente se puede producir haciendo reaccionar una cantidad equivalente del glicol alifático y ácido polibásico alifático junto con el catalizador por calentamiento, usando un disolvente seleccionado apropiadamente dependiendo de los compuestos de materia prima si fuera necesario, y se puede producir un prepolímero con un bajo grado de polimerización controlando el progreso de la reacción.
- 20 En la producción del poliéster de tipo glicol alifático/ácido polibásico alifático descrito anteriormente, se puede usar un agente de acoplamiento, en particular, para el prepolímero con bajo grado de polimerización, para aumentar adicionalmente su peso molecular medio numérico. Los ejemplos del agente de acoplamiento incluyen diisocianatos, oxazolinas, compuestos de diepoxi y anhídridos de ácido. De estos, se usan de manera particularmente preferible diisocianatos.
- 25 Los ejemplos de los diisocianatos como agente de acoplamiento descrito anteriormente incluyen, pero no se limitan particularmente a, diisocianato de 2,4-tolileno, una mezcla de diisocianato de 2,4-tolileno y diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de xilileno, diisocianato de xilileno hidrogenado, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano. Es particularmente preferible el diisocianato de hexametileno con vistas a una tonalidad del poliéster de tipo glicol alifático/ácido polibásico alifático obtenido y la reactividad mientras está siendo combinado en el prepolímero descrito anteriormente.
- 30 El agente de acoplamiento anterior se mezcla en una cantidad de, por ejemplo, aproximadamente 0,1 a 5 partes en masa, o preferiblemente 0,5 a 3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del prepolímero. Una cantidad en la que el agente de acoplamiento se mezcle de 0,1 partes en masa o más puede hacer avanzar suficientemente la reacción de acoplamiento del prepolímero, mientras que una cantidad en la que el agente de acoplamiento se mezcle de 5 partes en masa o menos puede suprimir la gelificación del prepolímero.
- 35 Además, en el poliéster de tipo glicol alifático/ácido polibásico alifático descrito anteriormente, los grupos hidroxilo terminales pueden ser taponados por otros compuestos por medio de un doble enlace, enlace uretano o enlace urea, o puede ser uno modificado.
- Los ejemplos típicos del poliéster alifático en los mercados, como producto de condensación de alcohol polivalente y ácido polibásico, incluyen poli(succinato de butileno) (PBS) y poli(succinato de etileno) (PES) o similares.
- 40 Los ejemplos del poliéster alifático de tipo poli(succinato de butileno) (PBS) incluyen poli(succinato de butileno) (PBS) preparado a partir de butanodiol y ácido succínico, un copolímero de adipato (PBSA) obtenido copolimerizando ácido adipico para acelerar la biodegradabilidad, y un copolímero de adipato/tereftalato obtenido copolimerizando ácido tereftálico. Los productos disponibles en el mercado incluyen "BIONOLLE (nombre registrado)", "ENPOL (nombre registrado)", "ECOFLEX (nombre registrado)" y "BIOMAX (nombre registrado)"
- 45 disponibles en Showa Highpolymer, Ltd., Ire Chemical, Ltd., BASF AG, y Du Pont, Ltd., respectivamente.
- Además, también está disponible en el mercado un poli(succinato de etileno) (PES). Como producto disponible en el mercado, "LUNARLE SE (nombre registrado)" está disponible en Nippon Shokubai, Ltd.
- (3) Poliéster alifático producido por microorganismos
- 50 Un cierto tipo de microorganismos acumulan un poliéster en sus células. El poliéster producido por los microorganismos es un polímero termoplástico con un punto de fusión derivado de los organismos. Tal poliéster es descompuesto por una enzima secretada extracelularmente por un microorganismo en el entorno natural, y desaparece completamente, porque los productos de descomposición son consumidos por el microorganismo.
- Tales poliésteres (alifáticos) producidos por microorganismos incluyen un polihidroxibutirato (PHB), un copolímero de poli(ácido hidroxibutírico-ácido hidroxipropiónico), y un copolímero de poli(ácido hidroxibutírico-ácido hidroxivalérico) o similares.
- 55

(4) Poliéster alifático de tipo policaprolactona (PCL)

La policaprolactona, que es un tipo de poliésteres alifáticos, se obtiene por una polimerización de apertura de anillos de ϵ -caprolactona, y puede ser descompuesta por diversos microorganismos, aunque es un polímero insoluble en agua.

- 5 La policaprolactona es un poliéster alifático expresado por una fórmula general $H-[O(CH_2)_5CO]_n-H$, y los ejemplos de un producto disponible en el mercado del poliéster alifático de tipo policaprolactona incluyen la serie "TONE (nombre registrado)" disponible en Nippon Unicar y la serie "Placell (nombre registrado)" disponible en Daicell Chemical Industry, Ltd.

- 10 En los diversos plásticos biodegradables anteriores, se produce plástico derivado de productos naturales a partir de recursos orgánicos reproducibles, y se usa preferiblemente como plástico biodegradable en la presente invención desde el punto de vista de hoy en día de: la prevención del calentamiento global; el establecimiento de una sociedad cíclica; o la consecución de la neutralidad del carbono. El plástico biodegradable que usa materias primas derivadas de productos naturales (tales como ácido polibásico en un poliéster de tipo glicol alifático/ácido polibásico alifático) también es preferible en la presente invención debido a la misma razón.

15 2. Compuesto de carbodiimida

- Los compuestos de carbodiimida conocidos (incluyendo compuestos de policarbodiimida) son compuestos de carbodiimida que tienen al menos un grupo carbodiimida en la molécula. Los compuestos de carbodiimida pueden ser sintetizados por métodos bien conocidos comúnmente. El compuesto puede ser obtenido, por ejemplo, realizando una reacción de condensación y descarboxilación de diversos poliisocianatos con un compuesto de organofósforo u organometálico como catalizador, a una temperatura igual a o más alta que aproximadamente 70°C en una condición exenta de disolvente o un disolvente inerte.

- Los ejemplos del compuesto de monocarbodiimida incluidos en los compuestos de carbodiimida descritos anteriormente incluyen dicitlohexilcarbodiimida, diisopropilcarbodiimida, dimetilcarbodiimida, diisobutilcarbodiimida, dioctilcarbodiimida, t-butilisopropilcarbodiimida, difenilcarbodiimida, di-t-butilcarbodiimida, y di- β -naftilcarbodiimida. De estos, la dicitlohexilcarbodiimida y diisopropilcarbodiimida son particularmente preferibles debido a su disponibilidad industrial.

- Además, como compuesto de policarbodiimida incluido en los compuestos de carbodiimida descritos anteriormente, se pueden usar los producidos por diversos métodos, pero básicamente se pueden usar los producidos por métodos de producción convencionales para policarbodiimida (por ejemplo, los métodos descritos en la patente de EE.UU. 2.941.956, el documento JP- 47-33279 B, J. Org. Chem. 28, 2069-2075 (1963), y Chemical Review 1981, Vol. 81, No. 4, p. 619-621).

- Los ejemplos de un diisocianato orgánico, que es una materia prima para producir un compuesto de policarbodiimida, incluyen diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos, diisocianatos alicíclicos y una mezcla de los mismos, y específicamente incluyen diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difendimetilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, una mezcla de diisocianato de 2,4-tolileno y diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de xilileno, diisocianato de isoforona, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de tetrametilxilileno, isocianato de 2,6-diisopropilfenilo y 2,4-diisocianato de 1,3,5-triisopropilbenceno.

- 40 De estos, se usa un diisocianato orgánico alifático (incluyendo "alicíclico") porque el grado de polimerización del compuesto de policarbodiimida puede ser controlado fácilmente, y se puede ejercer un efecto de control sinérgico sobre la velocidad de degradación del plástico biodegradable mediante el uso combinado de los tres tipos de componentes, esto es, el compuesto de carbodiimida, el absorbente UV y el antioxidante. En particular, se usa más preferiblemente diisocianato de isoforona, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de tetrametilxilileno, o una mezcla de dos tipos arbitrarios de los mismos.

- Además, en el caso del compuesto de policarbodiimida anterior, el grado de polimerización puede ser controlado hasta un valor apropiado terminando una reacción de polimerización a la mitad, por ejemplo, por enfriamiento. En este caso, un grupo isocianato sirve como terminal. Otro método posible para controlar el grado de polimerización hasta un valor apropiado implica sellar la totalidad o parte de los grupos isocianato terminales restantes usando un compuesto capaz de reaccionar con un grupo isocianato terminal del compuesto de policarbodiimida, tal como un compuesto de monoisocianato. El control del grado de polimerización es preferible en términos de una mejora en la calidad de la composición de plástico biodegradable, porque el control puede mejorar, por ejemplo, la compatibilidad entre el compuesto de policarbodiimida y el plástico biodegradable, y la estabilidad de almacenamiento del compuesto de policarbodiimida.

- 55 Los ejemplos del compuesto de monoisocianato para controlar el grado de polimerización del compuesto de policarbodiimida taponando su terminal incluyen isocianato de fenilo, isocianato de toliilo, isocianato de dimetilfenilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de butilo e isocianato de naftilo o similares.

Además, los ejemplos del agente de taponación terminal para controlar el grado de polimerización del compuesto de policarbodiimida taponando su terminal no están limitados al compuesto de monoisocianato descrito anteriormente, e incluyen un compuesto que tiene hidrógeno activo capaz de reaccionar con el grupo isocianato. Los ejemplos del compuesto incluyen: (i) un compuesto alifático, aromático o alicíclico que tiene el grupo -OH, tal como metanol, etanol, fenol, ciclohexanol, N-metiletanolamina, éter monometílico de polietilenglicol y éter monometílico de polipropilenglicol; (ii) dietilamina y dicitclohexilamina, teniendo cada una un grupo =NH; (iii) butilamina y ciclohexilamina, teniendo cada una un grupo -NH₂; (iv) ácido succínico, ácido benzoico y ácido ciclohexanoico, teniendo cada uno un grupo -COOH; (v) etilmercaptano, alilmercaptano y tiofenol, teniendo cada uno un grupo -SH; (vi) un compuesto que tiene un grupo epoxi; y (vii) anhídridos de ácido tales como anhídrido acético, anhídrido metiltetrahidroftálico y anhídrido metilhexahidroftálico.

La reacción de condensación y descarboxilación del diisocianato orgánico descrito anteriormente se realiza en presencia de un catalizador de carbodiimidación preferible. Los ejemplos del catalizador de carbodiimidación preferible para la presente invención incluyen un compuesto de organofósforo, un compuesto organometálico (expresado por la fórmula general M-(OR)_n, donde M es titanio (Ti), sodio (Na), potasio (K), vanadio (V), tungsteno (W), hafnio (Hf), circonio (Zr), plomo (Pb), manganeso (Mn), níquel (Ni), calcio (Ca), bario (Ba) o similares; R es un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y n representa la valencia de M. De estos, el óxido de fosfoleno como compuesto de organofósforo y alcóxido de titanio, hafnio y circonio como compuesto organometálico son particularmente preferibles desde el punto de vista de la actividad.

Los ejemplos específicos de los óxidos de fosfoleno descritos anteriormente incluyen 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno, 1-óxido de 3-metil-1-etil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1,3-dimetil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-fenil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-etil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-metil-2-fosfoleno, e isómeros de doble enlace de los mismos. De estos, el 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno es particularmente preferible debido a su disponibilidad industrial.

La función del compuesto de carbodiimida en la composición de plástico biodegradable de la presente invención es como sigue: en una etapa inicial, después de la adición del compuesto, el compuesto reacciona con un grupo hidroxilo o grupo carboxilo que permanece en el plástico biodegradable, del que se espera que promueve la hidrólisis del plástico, para suprimir la hidrólisis, y, después de eso, se añade a un enlace del plástico biodegradable cortado por la reacción de hidrólisis para hacer que el enlace se vuelva a formar.

Un compuesto de carbodiimida para ser usado con el propósito anterior no está limitado particularmente, siempre y cuando sea un compuesto de carbodiimida que sea un compuesto de policarbodiimida alifático (incluyendo "alicíclico") que tenga dos o más grupos carbodiimida en las moléculas, tales como 4,4'-dicitclohexilmetanocarbodiimida, lo que es preferible en términos de resistencia a la intemperie, tonalidad de color, seguridad, estabilidad y compatibilidad. Además, el compuesto tiene un grado de polimerización de 2 o más, preferiblemente de 2 a 20, o más preferiblemente 5 a 20. Un grado de polimerización de 2 o más es preferible en términos de resistencia al calor, mientras que un grado de polimerización de 20 o menos es preferible en términos de compatibilidad.

El compuesto de carbodiimida se mezcla en una cantidad de preferiblemente 0,1 a 10 partes en masa, o más preferiblemente 0,1 a 7 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del plástico biodegradable.

Una cantidad en la que el compuesto de carbodiimida se mezcla en 0,1 partes en masa o más puede mantener un efecto de control sobre la velocidad de degradación del plástico biodegradable. Una cantidad en la que el compuesto de carbodiimida se mezcla en 10 partes en masa o menos puede impedir un aumento en el coste para la producción de la composición de plástico biodegradable, y, en una aplicación donde se necesite transparencia, puede impedir el deterioro de la transparencia de la composición de plástico biodegradable.

3. Absorbente UV

Un absorbente UV se mezcla como ingrediente esencial en la composición de plástico biodegradable de la presente invención junto con el compuesto de carbodiimida y un antioxidante a ser descrito más tarde. El absorbente UV es preferiblemente al menos un tipo de un absorbente de rayos ultravioleta seleccionado de un compuesto basado en benzotriazol, un compuesto basado en triazina y un compuesto basado en hidroxilamina.

El uso combinado del absorbente UV con el compuesto de carbodiimida y el antioxidante en la composición de plástico biodegradable impide la hidrólisis del plástico biodegradable, y ejerce un efecto de retardo significativo sobre la velocidad de hidrólisis del plástico.

(1) Compuesto basado en benzotriazol

Los ejemplos del compuesto basado en benzotriazol usado preferiblemente como uno de los absorbentes UV a ser combinados en la composición de plástico biodegradable de la presente invención incluyen un compuesto usado normalmente como absorbente UV orgánico y para condensación de péptidos. Puede ser meramente benzotriazol o sus derivados.

El compuesto basado en benzotriazol usado como absorbente UV no está limitado particularmente, siempre y

cuando se use normalmente como absorbente UV. Los ejemplos del mismo incluyen 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-t-butilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-[2'-hidroxi-3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)fenil]benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)benzotriazol, y 2,2'-metileno-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-[(2H-benzotriazol-2-il)fenil]].

5 Los ejemplos específicos de tal compuesto incluyen: "TINUVIN 234", "TINUVIN 320", "TINUVIN 326", "TINUVIN 327", "TINUVIN 328" y "TINUVIN P", fabricados por Ciba Specialty Chemicals; "Sumisorb 340", fabricado por Sumimoto Chemical Co., Ltd.; y "Adekastab LA-31", fabricado por ASAHI DENKA, Ltd. De estos, un TINUVIN 234 y un Adekastab LA-31, que tienen cada uno alta resistencia al calor, son adicionalmente eficaces, porque cada uno de ellos se sublima en menor grado en el momento del procesamiento.

10 Los ejemplos del compuesto basado en benzotriazol para la condensación de péptidos incluyen N-hidroxibenzotriazol (o 1-hidroxibenzotriazol) y sus derivados.

(2) Compuesto basado en triazina

15 Los ejemplos del compuesto basado en triazina usado como uno de los absorbentes UV a ser combinados en la composición de plástico biodegradable de la presente invención incluyen uno usado generalmente como absorbente UV orgánico y uno que tiene al menos un grupo amino en la molécula.

20 El compuesto basado en triazina usado como absorbente UV no está limitado particularmente, siempre y cuando se use normalmente como absorbente UV. Los ejemplos del mismo incluyen 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazina-2-il)-5-[(hexil)oxi]fenol y 2-[4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina-2-il]-5-[(octil)oxi]fenol. Más específicamente, los ejemplos de los productos disponibles en el mercado incluyen "TINUVIN 1577", disponible en Ciba Specialty Chemicals, y "CYASORB UV-1164", disponible en Cytec Industries.

25 Los ejemplos de los derivados de triazina que tienen al menos un grupo amino en la molécula incluyen 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina (o melamina), 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazina (o benzoguanamina), 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-(2-(dodecasilamino)etil)-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-(o-metoxifenil)-1,3,5-triazina, 4,6-diamino-1,2-dihidro-2,2-dimetil-1-(2,6-xilil)-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-(2-metoxietil)-1,3,5-triazina, 2-amino-4-etil-1,3,5-triazina, 2-amino-4-fenil-1,3,5-triazina, 2-amino-4-etil-6-metil-1,3,5-triazina, 2-amino-4-etil-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-amino-4-metil-6-fenil-1,3,5-triazina y 2,4-bis-(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilanilino)-1,3,5-triazina. Más específicamente, los ejemplos de los productos disponibles en el mercado incluyen "IRGANOX565" y "CHIMASSORB119FL", disponibles en Ciba Specialty Chemicals. El derivado de triazina útil para la presente invención no está limitado a los anteriores, y se puede usar cualquier derivado de triazina, siempre y cuando tenga al menos un grupo amino en la molécula.

30 (3) Compuesto basado en hidroxilamina

35 Los ejemplos del compuesto basado en hidroxilamina usado como uno de los absorbentes UV a ser combinados en la composición de plástico biodegradable de la presente invención incluyen un compuesto usado para condensación de péptidos. Los ejemplos del mismo incluyen N-hidroxibenzotriazol (1-hidroxibenzotriazol), N-hidroxisuccinimida, y un derivado de los mismos. Debe observarse que también está incluido el N-hidroxibenzotriazol en los ejemplos de los compuestos basados en benzotriazol descritos anteriormente.

40 En la composición de plástico biodegradable de la presente invención, el absorbente UV se usa en combinación con el compuesto de carbodiimida y el antioxidante en tal cantidad que el uso combinado pueda ejercer un efecto sinérgico de mejora sobre la resistencia a la hidrólisis y la resistencia a la intemperie, en particular, la resistencia a la hidrólisis en la composición.

45 Para este fin, el absorbente UV se mezcla en una cantidad de preferiblemente 0,01 a 5 partes en masa, más preferiblemente 0,05 a 3 partes en masa, o de manera particularmente preferible 0,1 a 1 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del plástico biodegradable. Una cantidad en la que el absorbente UV se mezcla de 0,01 partes en masa o más ejerce un efecto de ajuste o de control sobre la velocidad de degradación de la composición de plástico biodegradable, y proporciona un efecto sinérgico con el compuesto de carbodiimida.

Por otra parte, una cantidad en la que el absorbente UV se mezcla de 10 partes en masa o menos impide no sólo el deterioro de la degradabilidad del plástico biodegradable sino también un aumento en el coste para la producción de la composición de plástico biodegradable.

50 El absorbente UV tiene un peso molecular de preferiblemente 400 o más. Ajustar el peso molecular del absorbente UV a 400 o más puede impedir la desaparición o vaporización del absorbente UV en el momento del moldeo de la composición de plástico biodegradable y el sangrado del absorbente UV en el momento del uso de un artículo moldeado a partir de la composición de plástico biodegradable. El absorbente UV tiene un peso molecular más preferiblemente de 500 o más.

55 Por ejemplo, un método que implica hacer que el compuesto de carbodiimida reaccione con el absorbente UV para aumentar el peso molecular del absorbente UV puede ser adoptado preferiblemente como método para impedir la

desaparición o vaporización del absorbente UV o suprimir el sangrado del absorbente UV. Según el método, se puede obtener una composición de plástico biodegradable excelente en resistencia a la luz y resistencia a la intemperie, y un artículo moldeado a partir de la composición.

4. Antioxidante

- 5 En la composición de plástico biodegradable de la presente invención, también se usa un antioxidante como ingrediente esencial junto con el compuesto de carbodiimida y el absorbente UV. El antioxidante es preferiblemente al menos un tipo de un antioxidante seleccionado de un antioxidante basado en fenol impedido y un antioxidante basado en fosfito.

10 La adición del antioxidante al plástico biodegradable junto con el compuesto de carbodiimida y el absorbente UV ejerce el siguiente efecto significativo: la resistencia de una composición de plástico biodegradable o un artículo moldeado a partir de la composición a la hidrólisis es mejorada, y la transparencia de la composición o el artículo moldeado es conservada.

(1) Antioxidante basado en fenol impedido

15 Un antioxidante basado en fenol impedido que tiene un peso molecular alto es preferible porque tal antioxidante puede impedir un fenómeno en el que el antioxidante desaparece o se vaporiza, o es extraído con una sustancia en contacto con el antioxidante. En particular, la transferencia del antioxidante desde un plástico hasta el alimento con el que está en contacto, por ejemplo, puede ser prevenida. En la presente invención, se usa preferiblemente un antioxidante basado en fenol impedido que tiene un peso molecular de 400 o más, y se usa más preferiblemente un antioxidante basado en fenol impedido que tiene un peso molecular de 500 o más. Además, la selección de un
20 antioxidante basado en fenol impedido que tiene un peso molecular alto puede controlar la biodegradabilidad del plástico biodegradable durante un periodo de tiempo largo.

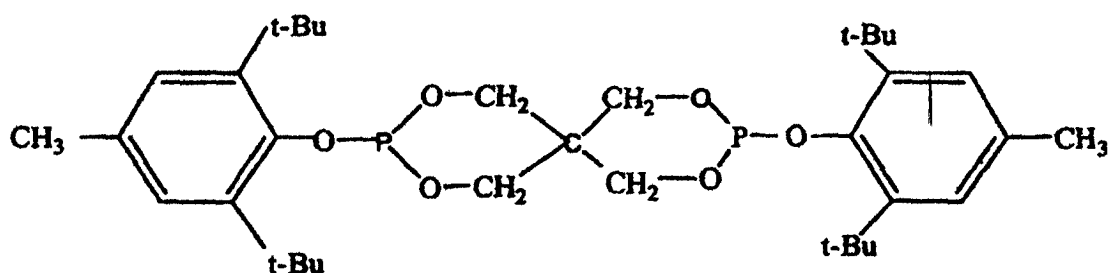
Los ejemplos de tal antioxidante basado en fenol impedido que tiene un peso molecular de 400 o más incluyen: 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-t-butilfenol) (PM = 420); 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo (PM = 531) [un IRGANOX 1076 (un nombre registrado) disponible en Ciba Specialty Chemicals]; tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol (PM = 1.178) [IRGANOX 1010 (un nombre registrado) disponible en Ciba Specialty Chemicals]; y 3,9-bis[2-[3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo]xi]-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano (PM = 741) [Sumilizer GA-80 (un nombre registrado) disponible en Sumimoto Chemical Co., Ltd].

30 Por ejemplo, se puede adoptar preferiblemente un método que implica hacer que el compuesto de carbodiimida reaccione con un antioxidante, en particular, un antioxidante basado en fenol impedido, para aumentar el peso molecular de tal antioxidante como método para impedir la desaparición o vaporización de un antioxidante, en particular, un antioxidante basado en fenol impedido, o suprimir el sangrado de tal antioxidante. Según el método, se puede obtener una composición de plástico biodegradable excelente en resistencia a la luz y resistencia a la intemperie, y un artículo moldeado a partir de la composición.

35 (2) Antioxidante basado en fosfito (basado en fósforo)

Los ejemplos del antioxidante basado en fosfito incluyen: fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo) [tal como IRGAFOS 168 (un nombre registrado) disponible en Ciba Specialty Chemicals o Adekastab 2112 (nombre registrado) disponible en ASahi DENKA, Ltd.]; difosfito de bis-(2,4-di-t-butilfenilo)pentaeritritol (tal como IRGAFOS 126 (un nombre registrado) disponible en Ciba Specialty Chemicals o Adekastab PEP-24G (nombre registrado) disponible en ASahi DENKA, Ltd.); difosfito de bis-(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol (Adekastab PEP-36 (un nombre registrado) disponible en ASahi DENKA, Ltd.); difosfito de diestearil-pentaeritritol (tal como Adekastab PEP-8 (un nombre registrado) disponible en ASahi DENKA, Ltd., o JPP-2000 (un nombre registrado) disponible en JOHOKU CHEMICAL CO., LTD); [bis(2,4-di-t-butil-5-metilfenoxi)fosfino]bifenilo (SY-P101 disponible en OSAKI INDUSTRY Co., LTD); y N,N-bis-[2-[[2,4,8,10-tetrakis(1,1-dimetiletil)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepin-6-il]oxi]-etil]etanamina (IRGAFOS 12 (un nombre registrado) disponible en Ciba Specialty Chemicals). Es preferible un antioxidante basado en fosfito que tiene una estructura de pentaeritritol en términos de una mejora en la resistencia a la hidrólisis, y es particularmente preferible un antioxidante basado en fosfito que tiene un grupo hidrocarbonado aromático con un grupo t-butilo así como la estructura de pentaeritritol.

La fórmula química estructural del difosfito de bis-(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol (Adekastab PEP-36 (un nombre registrado) disponible en ASahi DENKA, Ltd.) como ejemplo particularmente preferible del antioxidante basado en fosfito se muestra a continuación.



En la composición de plástico biodegradable de la presente invención, el antioxidante se usa en combinación con el compuesto de carbodiimida y el absorbente UV en una cantidad tal que el uso combinado mejora la resistencia de la composición a la hidrólisis, y se usa preferiblemente en una cantidad tal que la transparencia de la composición puede ser conservada. Para este fin, el antioxidante se mezcla en una cantidad total de preferiblemente 0,01 a 3 partes en masa, o de manera particularmente preferible 0,1 a 2 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del plástico biodegradable. Una cantidad en la que el antioxidante se mezcla de 0,01 partes en masa o más conserva la transparencia de la composición de plástico biodegradable o de un artículo moldeado a partir de la composición. Por otra parte, una cantidad en la que el antioxidante se mezcla de 3 partes en masa o menos puede impedir no sólo la transferencia del antioxidante desde un plástico hasta el alimento con el que está en contacto, por ejemplo, sino también el deterioro de la transparencia de la composición. Además, cuando se usa como antioxidante la mezcla de un antioxidante basado en fenol impedido y un antioxidante basado en fosfito, una relación de masas entre el antioxidante basado en fenol impedido y el antioxidante basado en fosfito está preferiblemente en el intervalo de 5:1 a 1:5.

Debe observarse que los ejemplos del antioxidante incluyen antioxidantes aparte de los antioxidantes basados en fenol impedido y basados en fosfito descritos anteriormente, tales como: antioxidantes basados en amina, que incluyen difenilamina y fenil- α -naftilamina; y antioxidantes basados en azufre. Además, se puede usar una pequeña cantidad de un antioxidante basado en amina aromática o similar en combinación con el antioxidante basado en fenol impedido o basado en fosfito descrito anteriormente, hasta tal punto que no sea perjudicado un efecto de la presente invención; a condición de que se debe prestar atención tras la mezcla de tal antioxidante basado en amina aromática o similar, porque la mezcla deteriora notablemente la transparencia de la composición.

En la presente invención, el compuesto de carbodiimida, el absorbente UV y el antioxidante descritos anteriormente pueden ser mezclados en el plástico biodegradable mediante, por ejemplo, un método que implica: disolver el compuesto de carbodiimida, el absorbente UV y el antioxidante en un disolvente orgánico; y retirar el disolvente orgánico por evaporación. En este caso, se usa deseablemente un disolvente orgánico que: disuelve el plástico biodegradable; es no polimerizable, y no tiene hidrógeno activo, y los ejemplos específicos de tal disolvente incluyen cloroformo y tetrahidrofurano (THF).

Además, un método que implica fundir y amasar el compuesto de carbodiimida, el absorbente UV y el antioxidante descritos anteriormente con un extrusor, o un método que implica mezclar el compuesto de carbodiimida, el absorbente UV y el antioxidante después de completarse la síntesis del plástico biodegradable también se pueden emplear como método para mezclar el compuesto de carbodiimida, el absorbente UV y el antioxidante en el plástico biodegradable.

En el caso del método que implica fundir y amasar el compuesto de carbodiimida, el absorbente UV y el antioxidante con un extrusor, es suficiente determinar un método para mezclarlos de una manera apropiada, y los ejemplos del método incluyen los siguientes métodos:

(i) un método que implica mezclar el plástico biodegradable con el compuesto de carbodiimida, el absorbente UV y el antioxidante;

(ii) un método que implica mezclar el compuesto de carbodiimida, el absorbente UV y el antioxidante y mezclar lo resultante en el plástico biodegradable;

(iii) un método que implica mezclar el absorbente UV o el antioxidante en el momento de la síntesis del compuesto de carbodiimida para producir una composición de carbodiimida y mezclar la composición de carbodiimida con el antioxidante o el absorbente UV y el plástico biodegradable; y

(iv) un método que implica mezclar el absorbente UV y el antioxidante en el momento de la síntesis del compuesto de carbodiimida para producir una composición de carbodiimida y mezclar la composición de carbodiimida con el plástico biodegradable.

En particular, el empleo del método (iii) o (iv) puede suprimir la decoloración del compuesto de carbodiimida en el momento de la síntesis del compuesto, y puede suprimir la decoloración del compuesto de carbodiimida en el momento de la adición del compuesto de carbodiimida a una resina que tiene un grupo éster o al plástico biodegradable.

Para este fin, el antioxidante se mezcla en una cantidad total de preferiblemente 0,01 a 20 partes en masa, o de manera particularmente preferible 0,1 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del compuesto de carbodiimida.

5 Una cantidad en la que el antioxidante se mezcla de 0,01 partes en masa o más ejerce un efecto preventivo sobre la decoloración del compuesto de carbodiimida en el momento de la síntesis del compuesto de carbodiimida y sobre la decoloración del compuesto de carbodiimida en el momento de la adición del compuesto de carbodiimida a una resina que tiene un grupo éster o al plástico biodegradable. Por otra parte, una cantidad en la que el antioxidante se mezcla de 20 partes en masa o menos puede evitar un problema tal como una reducción en la velocidad de reacción en el momento de la síntesis del compuesto de carbodiimida o un aumento en la dificultad con la que el antioxidante es compatible con el compuesto de carbodiimida.

10 Debe observarse que la velocidad de degradación de la composición de plástico biodegradable o artículo moldeado de la presente invención puede ser controlada arbitrariamente dependiendo de los tipos y cantidades del compuesto de carbodiimida, el absorbente UV y el antioxidante a ser mezclados. Por consiguiente, es suficiente determinar el tipo y cantidad del compuesto de carbodiimida a ser mezclado de acuerdo con un producto diana.

15 5. Otros aditivos y similares

En la composición de plástico biodegradable de la presente invención, se puede usar un material de refuerzo en combinación con los componentes anteriores, esto es, el compuesto de carbodiimida, el absorbente UV y el antioxidante, según se requiera, hasta tal punto que el efecto de la presente invención no sea perjudicado. Los ejemplos del material de refuerzo incluyen arcilla, un silicato laminar, talco, mica, una carga inorgánica u orgánica, kenaf (cáñamo de la India), y pulpa o similares.

20 Además de lo anterior, también se puede usar de manera similar en combinación con los componentes anteriores un estabilizador del calor, un retardante de llama, un lubricante, ceras, un pigmento, un tinte, un colorante, un promotor de la cristalización, óxido de titanio, o una sustancia orgánica que tiene degradabilidad tal como almidón.

Ejemplos

25 En lo sucesivo, la presente invención será descrita en más detalle por medio de ejemplos y ejemplos comparativos. Debe observarse que las propiedades físicas en los ejemplos se midieron por los siguientes métodos.

Resistencia a la hidrólisis

30 Cada trozo de muestra de ensayo se dejó en una cámara de aire acondicionado mantenida a 80 °C y 95% de HR durante un periodo fijo (200 horas), y se calcularon las relaciones (%) de resistencia a la tracción y alargamiento después del ensayo con respecto a los valores antes del ensayo. La muestra con altas relaciones (%) de resistencia a la tracción y alargamiento tuvo excelente resistencia a la hidrólisis.

Índice de Amarillo

El Índice de Amarillo YI de un espécimen producido en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos se determinó en conformidad con el método de reflexión de JIS K7105.

35 Se usó un NF 333, fabricado por NIPPON DENSHOKU, como medidor de diferencia de colores para la medida del color.

Antes de los ejemplos y los ejemplos comparativos, primero, se sintetizó un compuesto de carbodiimida o una composición de carbodiimida.

Ejemplo de síntesis 1

40 Se añadieron 576,4 g de diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano y 50 g de isocianato de ciclohexilo a un matraz montado con un motor de agitación, un tubo de burbujeo de gas nitrógeno y un tubo de refrigeración, y el conjunto se agitó a 100°C durante 1 hora. Después de esto, se añadieron a lo resultante 2,9 g de un catalizador para carbodiimidación (1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosforeno), y el conjunto se sometió a una reacción a 185°C durante 30 horas mientras se burbujeaba gas nitrógeno. Así, se obtuvo una carbodiimida que tenía un enlace urea en los

45 terminales de 4,4'-diclohexilmetano-carbodiimida (grado de polimerización = 10).

Ejemplo de síntesis 2

Se añadieron 576,4 g de diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano y 2,9 g de 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosforeno a un matraz montado con un motor de agitación, un tubo de burbujeo de gas nitrógeno y un tubo de refrigeración, y el conjunto se sometió a una reacción de carbodiimidación a 185°C durante 24 horas mientras se burbujeaba gas nitrógeno. La carbodiimida resultante tenía un contenido de grupos NCO de 2,4% en masa.

50

Ejemplo de síntesis 3

Se añadieron 576,4 g de diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano y 39,6 g de ciclohexilamina a un matraz montado con un motor de agitación, un tubo de burbujeo de gas nitrógeno y un tubo de refrigeración, y el conjunto se agitó a 100°C durante 1 hora. Después de esto, se añadieron a lo resultante 2,9 g de un catalizador para carbodiimidación (1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosforeno), 60 g de 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletíl)fenol, y 30 g de difosfito de bis-(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, y el conjunto se sometió a una reacción a 185°C durante 30 horas mientras se burbujeaba gas nitrógeno. Así, se obtuvo una carbodiimida que tenía un enlace urea en un terminal de 4,4'-diciclohexilmetano-carbodiimida (grado de polimerización = 10).

Ejemplo de síntesis 4

Se añadieron 576,4 g de diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano y 39,6 g de ciclohexilamina a un matraz montado con un motor de agitación, un tubo de burbujeo de gas nitrógeno y un tubo de refrigeración, y el conjunto se agitó a 100°C durante 1 hora. Después de esto, se añadieron a lo resultante 2,9 g de un catalizador de carbodiimidación (1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosforeno), 100 g de 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletíl)fenol, y 50 g de tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, y el conjunto se sometió a una reacción a 185°C durante 30 horas mientras se burbujeaba gas nitrógeno. Así, se obtuvo una carbodiimida que tenía un enlace urea en un terminal de 4,4'-diciclohexilmetano-carbodiimida (grado de polimerización = 10).

Ejemplo de síntesis 5

Se añadieron 576,4 g de diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano y 39,6 g de ciclohexilamina a un matraz montado con un motor de agitación, un tubo de burbujeo de gas nitrógeno y un tubo de refrigeración, y el conjunto se agitó a 100°C durante 1 hora. Después de esto, se añadieron a lo resultante 2,9 g de un catalizador de carbodiimidación (1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosforeno), 80 g de 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletíl)fenol, 30 g de tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, y 30 g de difosfito de bis-(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, y el conjunto se sometió a una reacción a 185°C durante 30 horas mientras se burbujeaba gas nitrógeno. Así, se obtuvo una carbodiimida que tenía un enlace urea en un terminal de 4,4'-diciclohexilmetano-carbodiimida (grado de polimerización = 10).

Ejemplos 1 a 7

En cada uno de los Ejemplos 1 a 7, poli(ácido láctico) ["LACEA H-400", fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.], usado como plástico biodegradable, se mezcló en seco con un compuesto de carbodiimida obtenido en cada ejemplo de síntesis (uno cualquiera de los Ejemplos 1 a 5) o un compuesto de carbodiimida aromática (Ejemplo 6), un absorbente UV y un antioxidante en una relación de combinación mostrada en la Tabla 1. Después de esto, la mezcla se amasó con un extrusor de doble husillo (LABOPLASTMILL "2D 25S", fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) a 200°C, y se produjo una película que tenía un grosor de 200 µm a partir de lo resultante usando una boquilla en T. Se perforó un espécimen de tipo mancuerna JIS 4 de cada una de estas películas, y se midieron sus propiedades físicas. La Tabla 1 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida. Debe observarse que un Stabacsol P es un compuesto de carbodiimida aromática fabricado por Sumitomo Bayer Urethane, Ltd.

Ejemplo Comparativo 1

Se produjeron una película y un espécimen mediante la misma operación que la del Ejemplo 1, excepto que no se mezcló ni el absorbente UV ni el antioxidante, y se midieron las propiedades físicas del espécimen. La Tabla 1 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

Ejemplo Comparativo 2

Se produjeron una película y espécimen mediante la misma operación que la del Ejemplo 1, excepto que no se mezcló absorbente UV, y se midieron las propiedades físicas del espécimen. La Tabla 1 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

Ejemplo Comparativo 3

Se produjeron una película y un espécimen mediante la misma operación que la del Ejemplo 1, excepto que: no se mezcló antioxidante; y la cantidad en la que se mezcló el absorbente UV fue cambiada de 0,5 partes en masa a 0,3 partes en masa, y se midieron las propiedades físicas del espécimen. La Tabla 1 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

Ejemplo Comparativo 4

Se produjeron una película y un espécimen mediante la misma operación que la del Ejemplo 1, excepto que: no se mezcló absorbente UV; y se mezclaron 0,05 partes en masa de un antioxidante basado en fenol en lugar de 0,1 partes en masa del antioxidante basado en fósforo, y se midieron las propiedades físicas del espécimen. La Tabla 1 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

Ejemplo Comparativo 5

Se produjeron una película y un espécimen mediante la misma operación que la del Ejemplo 1, excepto que: no se usó absorbente UV; y se mezclaron como antioxidantes 0,05 partes en masa de un antioxidante basado en fósforo y 0,05 partes en masa de un antioxidante basado en fenol, y se midieron las propiedades físicas del espécimen. La Tabla 1 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

5 La cantidad en la que cada componente se mezcla en la Tabla 1 se representa en la unidad "parte(s) en masa".

Ejemplo Comparativo 6

10 Se produjeron una película y un espécimen mediante la misma operación que la del Ejemplo 1, excepto que la cantidad en la que se mezcló el compuesto de carbodiimida fue cambiada de 5 partes en masa a 10 partes en masa, y se midieron las propiedades físicas del espécimen. La Tabla 1 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

Ejemplo Comparativo 7

15 Se produjeron una película y un espécimen mediante la misma operación que la del Ejemplo Comparativo 2, excepto que: la cantidad en la que se mezcló el compuesto de carbodiimida fue cambiada de 5 partes en masa a 10 partes en masa; y el antioxidante basado en fósforo fue cambiado a un antioxidante basado en fenol, y se midieron las propiedades físicas del espécimen. La Tabla 1 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

Ejemplo Comparativo 8

20 Se produjeron una película y un espécimen mediante la misma operación que la del Ejemplo Comparativo 2, excepto que: la cantidad en la que se mezcló el compuesto de carbodiimida fue cambiada de 5 partes en masa a 10 partes en masa; y la cantidad del antioxidante basado en fósforo fue cambiada a 0,3 partes en masa, y se midieron las propiedades físicas del espécimen. La Tabla 1 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

Ejemplo 8

25 Se mezcló en seco poli(adipato de butileno-tereftalato) ["Ecoflex", fabricado por BASF Japan Ltd.], usado como plástico biodegradable, con un compuesto de carbodiimida, un absorbente UV y un antioxidante en una relación de combinación mostrada en la Tabla 2. Después de esto, la mezcla se amasó con un extrusor de doble husillo, y se produjo una película que tenía un grosor de 200 µm a partir de lo resultante usando una boquilla en T. Se perforó un espécimen de tipo mancuerna JIS 4 de cada una de estas películas, y se midieron sus propiedades físicas. La Tabla 2 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

30 Ejemplo 9

35 Se mezclaron en seco 50 partes en masa de poli(adipato-tereftalato de butileno) ["Ecoflex", fabricado por BASF Japan Ltd.] y 50 partes en masa de poli(ácido láctico) ["LACEA H-400", fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.], usados como plástico biodegradable, con un compuesto de carbodiimida, un absorbente UV y un antioxidante en una relación de combinación mostrada en la Tabla 2. Después de esto, la mezcla se amasó con un extrusor de doble husillo, y se produjo una película que tenía un grosor de 200 µm a partir de lo resultante usando una boquilla en T. Se perforó un espécimen de tipo mancuerna JIS 4 de cada una de estas películas, y se midieron sus propiedades físicas. La Tabla 2 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

Ejemplo Comparativo 9

40 Se produjeron una película y un espécimen mediante la misma operación que la del Ejemplo 8, excepto que no se mezcló ni el absorbente UV ni el antioxidante, y se midieron las propiedades físicas del espécimen. La Tabla 2 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

Ejemplo Comparativo 10

45 Se produjeron una película y un espécimen mediante la misma operación que la del Ejemplo 8, excepto que no se mezcló ni el absorbente UV ni el antioxidante, y se midieron las propiedades físicas del espécimen. La Tabla 2 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

Ejemplo Comparativo 11

Se produjeron una película y un espécimen mediante la misma operación que la del Ejemplo 9, excepto que no se mezcló absorbente UV, y se midieron las propiedades físicas del espécimen. La Tabla 2 muestra las partes de combinación en masa y los resultados de la medida.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo Comparrativo 1	Ejemplo Comparrativo 2	Ejemplo Comparrativo 3	Ejemplo Comparrativo 4	Ejemplo Comparrativo 5	Ejemplo Comparrativo 6	Ejemplo Comparrativo 7	Ejemplo Comparrativo 8
Plástico biodegradable (poli(ácido láctico) - "LACEA")	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Compuesto de carbodiimida en el Ejemplo de Síntesis 1	5	-	-	-	-	-	-	5	5	5	5	5	10	10	10
Compuesto de carbodiimida en el Ejemplo de Síntesis 2	-	5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Compuesto de carbodiimida en el Ejemplo de Síntesis 3	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Compuesto de carbodiimida en el Ejemplo de Síntesis 4	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Compuesto de carbodiimida en el Ejemplo de Síntesis 5	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbodiimida aromática ("Stabacsol P")	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
2-[2'-hidroxi-3',5'-bis(α,α-dimetilbencil)fenil]benzotriazol (absorbente UV - basado en benzotriazol)	0,5	0,5	0,5	-	-	-	0,5	-	-	0,3	-	-	-	-	-
Difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentairitrol (antioxidante - basado en fósforo)	0,1	-	0,1	-	-	-	0,1	-	0,1	-	-	0,05	-	-	0,3
Tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentairitrol (antioxidante - basado en fenol impedido)	-	0,2	0,1	-	-	-	0,1	-	-	-	0,05	0,05	-	0,1	-
Resistencia a la hidrólisis [relación de resistencia a la tracción (%)]	93,4	90,7	91,7	94	91,5	90,9	85,2	56	71	73	72	71	59,7	74,2	75,2

Tabla 2

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo Comparativo 9	Ejemplo Comparativo 10	Ejemplo Comparativo 11
Plástico biodegradable ("Ecoflex")	100	50	100	100	50
Plástico biodegradable (poli(ácido láctico) - "LACEA"))	-	50	-	-	50
Carbodiimida del Ejemplo de Síntesis 1	3	3	3	3	3
2,2'-metilenbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-{{2H-benzotriazol-2-il}fenol}] (absorbente UV - basado en benzotriazol)	0,3	0,3	-	0,3	0,3
Fosfito de tris-(2,4-di-t-butilfenilo) (antioxidante - basado en fósforo)	-	0,1	-	-	-
3,9-bis[2-[3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano (antioxidante - basado en fenol impedido)	0,1	-	-	-	-
Resistencia a la hidrólisis [relación de resistencia a la tracción (%)]	89,5	88,2	65	74,0	70,0

Según la presente invención, se proporciona una composición de plástico biodegradable capaz de conservar sus funciones durante aproximadamente diez años o más, y un artículo moldeado, moldeado a partir de la composición, y cada uno de la composición y el artículo moldeado puede ser utilizado en un bien duradero para el consumidor.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de plástico biodegradable, que comprende:
 - un plástico biodegradable, en donde el plástico biodegradable es un poliéster alifático,
 - un compuesto de policarbodiimida alifática como compuesto de carbodiimida, que tiene un grado de polimerización de 2 o más,
 - un absorbente de ultravioleta, y
 - un antioxidante.
2. Una composición de plástico biodegradable según la reivindicación 1, en donde el poliéster alifático se selecciona del grupo que consiste en un poliéster alifático de tipo ácido hidroxicarboxílico, un poliéster alifático como producto de la reacción de condensación de un alcohol polivalente y un ácido polibásico, polihidroxibutilato, un poliéster alifático de tipo policaprolactona, un copolímero de carbonato del poliéster alifático producido introduciendo al azar una estructura de carbonato en una cadena molecular principal del poliéster alifático, y un copolímero de una poliamida y el poliéster alifático que tiene enlaces amida y producido introduciendo una unidad poliamida alifática en una cadena molecular principal del poliéster alifático.
3. Una composición de plástico biodegradable según la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto de carbodiimida está compuesto principalmente de un componente derivado de al menos un tipo de diisocianatos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano, diisocianato de isoforona y diisocianato de tetrametilxilileno.
4. Una composición de plástico biodegradable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el absorbente de ultravioleta es al menos un tipo de absorbente de rayos ultravioleta seleccionado del grupo que consiste en un compuesto basado en benzotriazol, un compuesto basado en triazina y un compuesto basado en hidroxilamina.
5. Una composición de plástico biodegradable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el absorbente de ultravioleta tiene un peso molecular de 400 o más.
6. Una composición de plástico biodegradable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el antioxidante es al menos uno de un antioxidante basado en fenol impedido y un antioxidante basado en fosfito.
7. Una composición de plástico biodegradable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el antioxidante tiene un peso molecular de 400 o más.
8. Una composición de plástico biodegradable según la reivindicación 5 o 7, en donde el absorbente de ultravioleta y/o el antioxidante se mezclan en el momento de una síntesis del compuesto de carbodiimida para preparar una composición de carbodiimida, seguido de mezclar con un plástico biodegradable.
9. Una composición de plástico biodegradable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde 100 partes en masa del plástico biodegradable se mezclan con 0,01 a 10 partes en masa del compuesto de carbodiimida, 0,01 a 5 partes en masa del absorbente de ultravioleta, y 0,01 a 3 partes en masa del antioxidante.
10. Un artículo moldeado, moldeado a partir de la composición de plástico biodegradable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Un método para controlar una velocidad de biodegradación de un plástico biodegradable, método que comprende mezclar el plástico biodegradable con un compuesto de policarbodiimida alifática como compuesto de carbodiimida que tiene un grado de polimerización de 2 o más, un absorbente de rayos ultravioleta y un antioxidante, en donde el plástico biodegradable es un poliéster alifático.