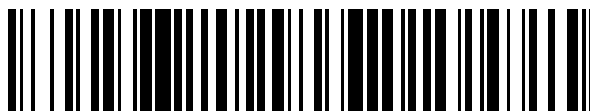


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 379**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2014** **E 14176949 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017** **EP 2975083**

54 Título: **Procedimiento para la estabilización de plástico de base biológica a base de resina de poliéster**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.07.2017

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE

72 Inventor/es:

SCHÖNHABER, MARTINA y
LAUFER, WILHELM

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 622 379 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

Procedimiento para la estabilización de plástico de base biológica a base de resina de poliéster

- 5 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la estabilización de plástico de base biológica a base de resina de poliéster mediante determinadas carbodiimidas.

Los plásticos basados en las resinas de poliéster son polímeros producidos mediante copolimerización por condensación que contienen enlaces éster.

- 10 Los plásticos de base biológica, los llamados biopolímeros, son, en comparación con los plásticos basados en petroquímica, materiales ecológicamente sostenibles debido a las materias primas de base biológica utilizadas. Especialmente en cuanto a la protección medioambiental y al amenazante cambio climático, los plásticos de base biológica tienen una importancia cada vez mayor que se logra no solo en el sector de los embalajes, sino también en la fabricación de productos de plástico de larga duración, así como técnicos. Sin embargo, para hacer competentes los materiales de base biológica en comparación con los materiales convencionales y establecidos, todavía se necesitan múltiples optimizaciones en la producción y procesamiento de materiales.

- 20 Los plásticos de base biológica de resina de poliéster alifática se producen mediante polimerización de monómeros obtenidos por fermentación de almidón, azúcar, hidratos de carbono, aceite vegetal o grasas. Igualmente, en el caso de los plásticos de base biológica, se trata de poliésteres alifáticamente aromáticos que se basan en un componente de diol biogénicamente producido, así como de biopoliamidas, en las que el componente de ácido se obtiene de sustancias de origen natural.

- 25 Los plásticos de base biológica tienen la gran ventaja de que son muy respetuosos con el medio ambiente. Desventajosamente, éstos son, sin embargo, tanto durante el procesamiento como también en la utilización en productos finales, muy sensibles a la hidrólisis. La hidrólisis se manifiesta por los signos típicos como pérdida de masa molar y disminución de la viscosidad y es inevitable sin estabilización. Conduce a una peor procesabilidad y a una duración más corta de los productos finales.

- 30 Se intentó resolver este problema mediante la adición de distintos aditivos. Así, por ejemplo, en el documento EP-A 0 890 604, así como el documento EP-A 1 277 792, se utilizan compuestos de carbodiimida para la estabilización de composiciones de plástico biodegradables. En el caso de las carbodiimidas allí descritas se trata de carbodiimidas monoméricas y oligoméricas alifáticas y aromáticas, pero que solo conducen a un bajo aumento de la duración.

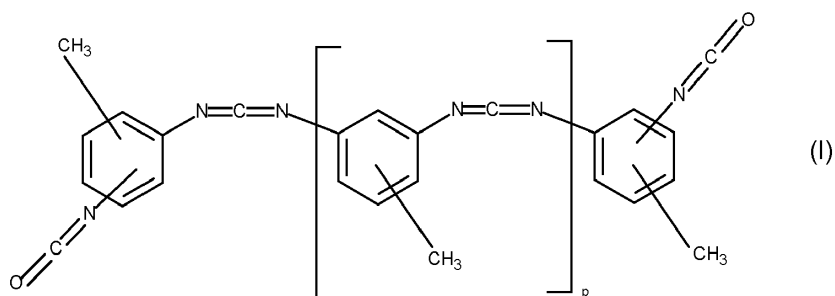
- 35 Los antioxidantes adicionalmente utilizados en el documento EP-A 1354917 reducen concretamente la coloración amarilla, pero no aumentan la estabilidad. Lo mismo rige para el documento EP-A 1 876 205, en el que se utiliza una composición de biopolímero de un poliéster biodegradable con una carbodiimida, un compuesto de fosfito y un compuesto de silicato.

- 40 Por el documento EP-A 1627894 se conoce la preparación de una lámina de resinas de poliéster alifáticas, preferiblemente ácido poliláctico, mencionándose múltiples carbodiimidas para la estabilización. Sin embargo, aquí solo se cumple limitadamente el criterio de la estabilidad a largo plazo.

- 45 Por tanto, el objetivo ha consistido en proporcionar un procedimiento para la estabilización de plástico de base biológica a base de resina de poliéster que no presenta las desventajas del estado de la técnica y proporciona una estabilidad a la hidrólisis más eficiente.

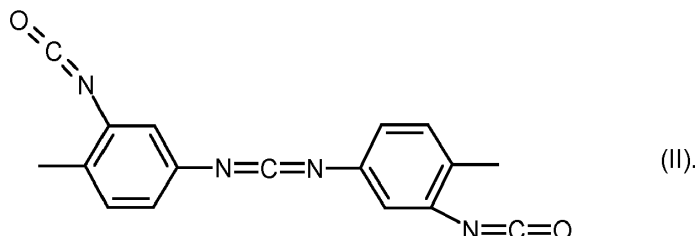
- 50 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que las carbodiimidas utilizadas en el procedimiento según la invención cumplen este objetivo.

Por tanto, es objeto de la presente invención un procedimiento para la estabilización de plástico de base biológica a base de resina de poliéster, pudiendo incorporarse carbodiimidas de fórmula (I)



con $p = 0$ a 50, preferiblemente $p = 0$ a 10, en el plástico.

En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, en el caso de la carbodiimida se trata de un compuesto de fórmula (II)



En el caso de las carbodiimidas utilizadas de fórmulas (I) y (II) se trata de compuestos habituales en el comercio que pueden obtenerse de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH, por ejemplo, con el nombre comercial Addolink® ST.

Igualmente también es posible la preparación de las carbodiimidas según el procedimiento descrito, por ejemplo, en Angewandte Chemie 74 (21), 1962, pág. 801 – 806, o mediante la condensación de diisocianatos con disociación de dióxido de carbono a elevadas temperaturas, preferiblemente a 40 °C a 200 °C, en presencia de catalizadores. Procedimientos adecuados se describen en el documento DE-B-1156401 y en el documento DE-B-11 305 94. Como catalizadores han demostrado ser preferidos bases fuertes o compuestos de fósforo. Preferiblemente se usan óxidos de fosfoleno, fosfolidinas u óxidos de fosfolina, así como el sulfuro correspondiente. Además, como catalizadores pueden usarse aminas terciarias, compuestos metálicos que reaccionan básicamente, sales metálicas de ácido carboxílico y compuestos organometálicos no básicos.

En el caso de los plásticos de base biológica en el sentido de la invención se trata preferiblemente de resinas de poliéster alifáticas que se han producido por polimerización de monómeros o polímeros obtenidos por fermentación de almidón, azúcar, hidratos de carbono, aceite vegetal o grasas, o de resinas de poliéster alifáticas-aromáticas que se basan en un componente de diol biogénicamente preparado, así como de biopoliamidas, en las que el componente de ácido se obtiene de sustancias de origen natural.

En una forma de realización preferida de la presente invención, en el caso de la resina de poliéster de base biológica se trata de ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcanoato (PHA), poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT), poli(succinato de butileno) (PBS) y/o poli(succinato-tereftalato de butileno) (PBST), preferiblemente ácido poliláctico (PLA).

A este respecto también están comprendidas mezclas de plásticos de base biológica, preferiblemente ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcanoato (PHA), poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT), poli(succinato de butileno) (PBS) y/o poli(succinato-tereftalato de butileno) (PBST), con policarbonato, poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y/o poliamida.

El término a base de significa a este respecto en el sentido de la invención preferiblemente una proporción de al menos el 40 % en peso, con especial preferencia del 45 - 100 % en peso, de manera muy especialmente preferida del 50 al 100 % en peso, referido al plástico.

Las resinas de poliéster de base biológica previamente mencionadas pueden obtenerse comercialmente.

El ácido poliláctico especialmente preferido como resina de poliéster alifática también está comercialmente disponible, por ejemplo, de la empresa NatureWorks LLC o puede producirse según procedimientos habituales para el experto como, por ejemplo, mediante polimerización por apertura de anillo de lactidas. La utilización de ácido poliláctico que se forma mediante la polimerización por apertura de anillo de lactidas no está limitada a este respecto a ninguno de los dos enantiómeros, ácido L-láctico o ácido D-láctico o mezclas de los mismos. En el sentido de la invención, a este respecto pueden utilizarse los polímeros ácido L-láctico y/o ácido D-láctico como resina de poliéster alifática. También están comprendidas otras formas para ácido poliláctico, así como copolímeros, que contienen ácido poliláctico.

Los polihidroxialcanoatos especialmente preferidos como resina de poliéster alifática están comercialmente disponibles, por ejemplo, de la empresa Metabolix Inc., o pueden producirse según procedimientos habituales para el experto como, por ejemplo, mediante fermentación microbiana de azúcares o grasas.

Preferiblemente, en el procedimiento según la invención se incorporan del 0,3 - 2,5 % en peso, con especial preferencia del 0,5 - 2,0 % en peso, de manera muy especialmente preferida del 1 al 1,5 % en peso de una carbodiimida de fórmula (I) y/o (II).

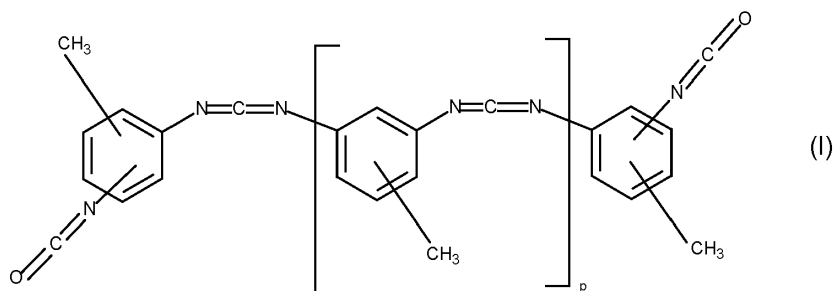
Las carbodiimidas pueden a este respecto incorporarse en el plástico mediante todas las unidades de agitación y mezcla usuales. Aquí se prefieren prensa extrusora o amasadora, con especial preferencia prensa extrusora. A este respecto se trata de grupos habituales en el comercio.

- 5 En una forma de realización preferida de la presente invención, la incorporación se realiza a temperaturas de 150 a 280 °C.

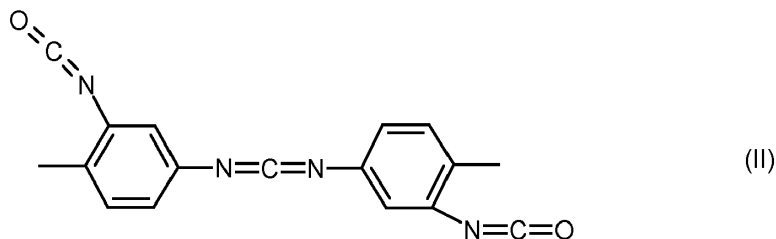
En otra forma de realización del procedimiento según la invención se utilizan aditivos adicionales, preferiblemente agentes de nucleación, fibras para el refuerzo, modificadores de la resistencia al impacto, mejoradores de flujo y/o estabilizadores de UV.

Su proporción puede ascender del 0,05 al 40 % en peso, referido al plástico.

La invención comprende, por tanto, el uso de carbodiimidas de fórmula (I)



con $p = 0$ a 50, preferiblemente $p = 0$ a 10, y/o de fórmula (II)



para la protección de la hidrólisis de plásticos de base biológica.

- 25 La proporción de los compuestos de fórmula (I) y/o (II) asciende a este respecto preferiblemente a del 0,3 - 2,5 % en peso, con especial preferencia del 0,5 - 2,0 % en peso, de manera muy especialmente preferida del 1 al 1,5 % en peso.

El ámbito de la invención comprende todas las definiciones de restos, índices, parámetros y explicaciones entre sí citadas anteriormente y a continuación generales o mencionadas en intervalos preferidos, también entre los intervalos respectivos e intervalos preferidos en combinación discrecional.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención, sin resultar a este respecto limitante.

35 Ejemplos de realización:

Productos químicos usados:

CDI I: una carbodiimida según la fórmula (II) para el ejemplo según la invención.

CDI II: bis-2,6-diisopropilfenilcarbodiimida para el ejemplo comparativo

CDI III: carbodiimida polimérica basada en triisopropilfenildiisocianato para el ejemplo comparativo

- 45 Ácido poliláctico (PLA) que puede obtenerse comercialmente de la empresa NatureWorks LLC de tipo 3251 D

Realización:

La incorporación de las carbodiimidas respectivas en el ácido poliláctico se realizó mediante una prensa extrusora de doble husillo de laboratorio ZSK 25 de la empresa Werner & Pfleiderer a una temperatura de 190 °C.

Las cantidades utilizadas de carbodiimida y el tipo de carbodiimida utilizada resultan de la Tabla 1.

Se prepararon probetas normalizadas F3 en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg Allrounder 320 S 150 - 500.

Para la prueba de hidrólisis de ácido poliláctico (PLA), las probetas normalizadas F3 se guardaron en agua a una temperatura de 65 °C y después de distintas unidades de tiempo se examinó la resistencia a la tracción. En la prueba de la resistencia a la hidrólisis se determina después de cuántos días la resistencia a la tracción no baja de un valor de 5 MPa. El Ejemplo comparativo 1 es ácido poliláctico (PLA) sin carbodiimida.

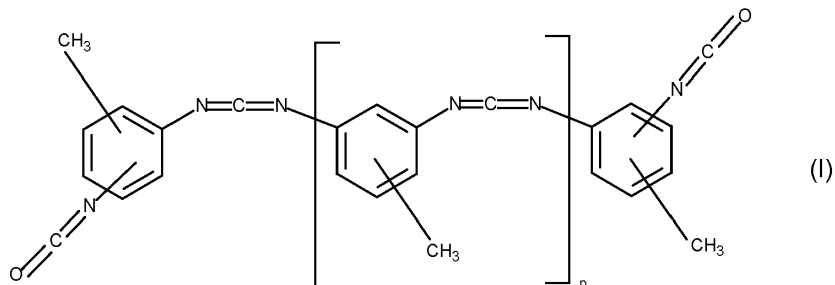
Tabla 1: Resistencia a la hidrólisis

Ejemplo	CDI	Concentración de CDI	Duración de la protección de la hidrólisis [días]
1 (V)	-	-	4
2 (E)	CDI I	1 %	10
3 (E)	CDI I	1,5 %	16
4 (V)	CDI II	1 %	7
5 (V)	CDI II	1,5 %	11
6 (V)	CDI III	1 %	8
7 (V)	CDI III	1,5 %	11

A partir de la tabla es evidente que con el procedimiento según la invención ya puede alcanzarse a concentración más baja de carbodiimida la estabilidad a la hidrólisis que alcanzan las carbodiimidas conocidas en el estado de la técnica solo a concentraciones claramente más altas.

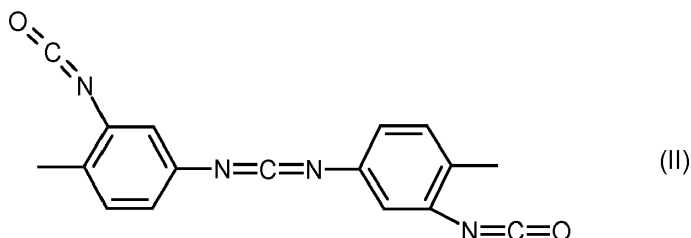
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la estabilización de plástico de base biológica a base de resina de poliéster, **caracterizado por que** en el plástico se incorporan carbodiimidas de fórmula (I)



en la que p puede ser = 0 a 50, preferiblemente p puede ser = 0 a 10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el caso de la carbodiimida se trata de un compuesto de fórmula (II)



3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** se utiliza el 0,3 - 2,5 % en peso, preferiblemente el 0,5 - 2,0 % en peso, de manera muy especialmente preferida del 1 al 1,5 % en peso de una carbodiimida de fórmulas (I) o (II).

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** en el caso del plástico de base biológica a base de resina de poliéster se trata de resinas de poliéster alifáticas que se producen por polimerización de monómeros o de polímeros obtenidos por fermentación de almidón, azúcar, hidratos de carbono, aceite vegetal o grasas, o de resinas de poliéster alifáticas-aromáticas que se basan en un componente de diol biogénicamente producido, así como de biopoliamidas en las que el componente de ácido se obtiene de sustancias de origen natural.

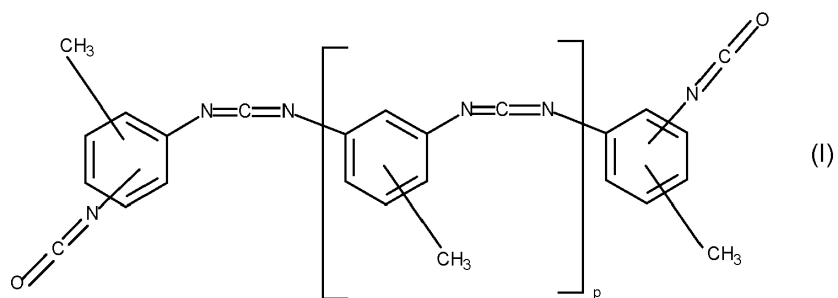
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por que** en el caso de la resina de poliéster de base biológica se trata de ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcanoato (PHA), poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT), poli(succinato de butileno) (PBS) y/o poli(succinato-tereftalato de butileno) (PBST), preferiblemente ácido poliláctico (PLA).

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la incorporación se realiza mediante una prensa extrusora.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la incorporación se realiza a una temperatura de 150 a 280 °C.

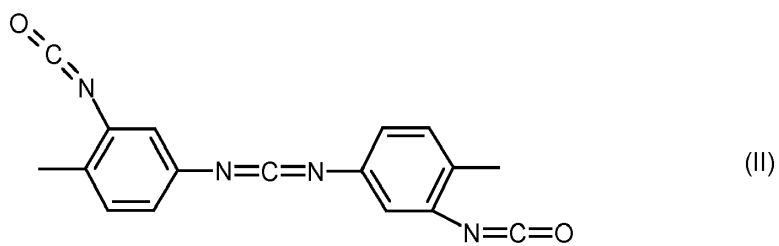
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** como aditivos adicionales se utilizan agentes de nucleación, fibras para el refuerzo, modificadores de la resistencia al impacto, mejoradores de flujo y/o estabilizadores de UV.

9. Uso de carbodiimidas de fórmula (I)



con $p = 0$ a 50, preferiblemente $p = 0$ a 10,
y/o de fórmula (II)

5



para la protección de la hidrólisis de plásticos de base biológica.