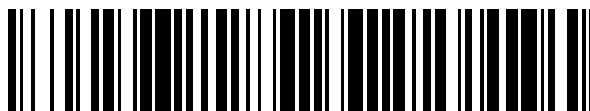


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 575**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2016 PCT/CN2016/109994**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.07.2017 WO17121223**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2016 E 16884775 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3260493**

54 Título: **Composición de resina de PBAT**

30 Prioridad:

11.01.2016 CN 201610018916

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

18.11.2020

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:

**ZHAO, WEI;
YUAN, RENXU;
TANG, MEIJUN;
JIAO, JIAN;
XIONG, KAI;
ZHONG, YUKE;
YANG, HUI;
MAI, KAIJIN;
GUO, ZHILONG;
DONG, XUETENG y
ZENG, XIANGBIN**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 794 575 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 resina de PBAT

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de la modificación de materiales macromoleculares, y se refiere específicamente a una composición de resina de PBAT con buena estabilidad de color.

10 **Antecedentes**

El poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) es un copolímero de adipato de butileno y tereftalato de butileno, con características tanto del PBA como del PBT. El poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) contiene una cadena alifática flexible y una cadena aromática rígida, y por tanto tiene alta tenacidad y resistencia a alta temperatura. Debido a la presencia del enlace éster, el PBAT puede tener biodegradabilidad, siendo un material degradable muy activo en la presente investigación de plásticos biodegradables y uno de los mejores materiales degradables en aplicación en el mercado.

20 Sin embargo, el PBAT también tiene los siguientes defectos, por ejemplo, una resina de PBAT se vuelve amarilla fácilmente después de remojarla en agua caliente, teniendo una escasa estabilidad de color en resistencia al envejecimiento en agua hirviendo, afectando al aspecto del material. Se conocen composiciones de PBAT con color estabilizado a partir del documento US2013018130.

25 La presente invención encuentra sorprendentemente mediante investigación que, en la resina de PBAT, al añadir un compuesto que contiene hierro, la composición de resina de PBAT preparada tiene una estabilidad de color obviamente mejorada en resistencia al envejecimiento en agua hirviendo.

Sumario de la invención

30 Un propósito de la presente invención es proporcionar una composición de resina de PBAT. La composición de resina de PBAT preparada tiene una estabilidad de color obviamente mejorada en resistencia al envejecimiento en agua hirviendo mediante la adición de una pequeña cantidad de elemento de hierro en la composición.

La presente invención se realiza mediante las siguientes soluciones técnicas:

35 una composición de resina de PBAT, caracterizada porque comprende los siguientes componentes:

(a) poli(adipato-co-tereftalato de butileno);

40 (b) elemento de hierro;

en la que, basándose en un peso total de la composición de resina de PBAT, el contenido en peso del elemento de hierro es de 1 ppm-500 ppm.

45 El contenido en peso del elemento de hierro en la presente invención se mide mediante un método de ICP-OES de digestión por microondas: se pesan 0,1 g de una muestra aplastada y se introduce en un digestor de microondas; se añaden 5 ml de ácido nítrico para sumergir completamente la muestra, seguido de la adición gota a gota de 1,0 ml de peróxido de hidrógeno lentamente; después de hacer reaccionar durante 2 minutos, el digestor se cubre y se sella con una tapa y se introduce en un horno de digestión de microondas para la digestión; después de que se enfríe el horno hasta temperatura ambiente, se filtra una disolución en el digestor con una membrana de filtro de 0,45 μm seguido de transferencia a un matraz volumétrico, y luego se diluye hasta 50 ml con agua destilada y se mide mediante un ICP-OES.

55 La resina de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) en la técnica anterior es un copolímero de adipato de butileno y tereftalato de butileno, que se vuelve amarilla fácilmente después de remojarla en agua caliente. Un motivo principal de que se vuelva amarilla es que una estructura aromática de la misma reacciona en condiciones de calor y húmedas y genera una nueva estructura conjugada. Mediante investigación, la presente invención encuentra que al añadir un compuesto que contiene hierro en la resina de PBAT y controlar el contenido del elemento de hierro en un intervalo de 1 ppm-500 ppm en la composición, puede posponerse la velocidad de reacción, de modo que la composición de resina de PBAT preparada tiene una estabilidad de color obviamente mejorada en la resistencia al envejecimiento en agua hirviendo.

65 Si el contenido del elemento de hierro en la composición de resina de PBAT es demasiado alto, la resina de PBAT presenta un color verde grisáceo, que afecta al aspecto. Si el contenido del elemento de hierro es demasiado bajo, después de que el PBAT se envejece en agua hirviendo durante 24 horas y 48 horas, el color cambia intensamente y la variación del valor de b es superior a 2. Por tanto, basándose en el peso total de la composición de resina de PBAT,

el contenido en peso del elemento de hierro es preferiblemente de 10 ppm-250 ppm, más preferiblemente 30 ppm-80 ppm.

5 La resina de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) en la presente invención puede sintetizarse mediante métodos convencionales en la técnica.

10 Particularmente, el contenido en peso T% de la unidad de tereftalato de butileno en la resina de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) es del 35% en peso-65% en peso. Cuando T% es menor del 35% en peso, el producto obtenido es demasiado blando para usarse. Cuando T% es superior al 65% en peso, el producto es demasiado duro para usarse.

15 En particular, el índice de fusión de la resina de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) es de 8 g/10 min-25 g/10 min en una norma GB/T 3682-2000, en la condición de que la temperatura sea de 190°C y la carga sea de 5 kg. Si el índice de fusión es menor de 8 g/10 min, el consumo de energía durante el procesamiento es relativamente alto, lo que da como resultado que no sea posible hacer pleno uso de la capacidad de un equipo de moldeo. Si el índice de fusión es superior a 25 g/10 min, el procesamiento del producto es inestable.

20 Una vía de adquisición del elemento de hierro en la presente invención es por medio de la adición de un compuesto que contiene hierro directamente a la resina sintetizada de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).

El compuesto que contiene hierro se selecciona de uno o más del grupo que consiste en óxido férrico, óxido ferrosférico, óxido ferroso, sulfato ferroso, sulfato férrico, sulfato férrico de amonio, sulfato ferroso de amonio, nitrato ferroso, nitrato férrico, cloruro ferroso, cloruro férrico, óxido férrico y óxido ferrosférico.

25 Según diferentes necesidades de uso, la composición de resina de PBAT de la presente invención comprende además otros promotores, tales como antioxidante, fotoestabilizador, modificador de impacto, retardante de la llama, abrillantador fluorescente, lubricante, plastificante, agente antiestático, agente de liberación, pigmento y similares. Basándose en 100 partes en peso de la resina de PBAT, una adición de otros promotores puede ser de 0-10 partes en peso según las necesidades.

30 El antioxidante se selecciona de uno o más del grupo que consiste en antioxidante de amina impedida, antioxidante de fenoles impedidos o antioxidante de fosfitos. Puede enumerarse específicamente como uno de o una mezcla de dos o más de 1010, 168, 1076, 445 y 1098.

35 El fotoestabilizador es un fotoestabilizador de amina impedida, específicamente enumerado como uno de, o una mezcla de dos o más de UV-944, UV-234, 770DF, 328 y 531.

40 El modificador de impacto es PTW o un copolímero de bloques de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), o una mezcla de los mismos.

El retardante de la llama es uno de o una mezcla de dos o más de fósforo rojo, OP1240 y OP1230.

El abrillantador fluorescente es bis(triazinilamino-estilbeno) o dióxido de titanio, o una mezcla de los mismos.

45 El lubricante es uno de o una mezcla de dos o más de polvo de talco, etilen-bis-estearamida (EBS), erucamida, estearato de zinc y aceite de silicona.

50 El plastificante es uno de o una mezcla de dos o más de glicerol, ácido cítrico, citrato de tributilo, aceite de soja epoxidado y similares.

El agente antiestático es un agente antiestático permanente, específicamente enumerado como uno de o una mezcla de dos o más de PELESTAT-230, PELESTAT-6500 y SUNNICO ASA-2500.

55 El agente de liberación es uno de o una mezcla de dos o más de aceite de silicona, parafina, aceite mineral blanco y vaselina.

El pigmento es uno de o una mezcla de dos o más de negro de carbono, mezcla madre negra, dióxido de titanio, sulfuro de zinc, azul de ftalocianina y naranja fluorescente.

60 En comparación con la técnica anterior, la presente invención tiene los siguientes efectos beneficiosos: Al añadir el compuesto que contiene hierro a la resina de PBAT y controlar el contenido del elemento de hierro en un intervalo de 1 ppm-500 ppm en la composición, puede posponerse la velocidad de reacción de la estructura aromática en la resina de PBAT en condiciones de calor y húmedas, de modo que después de que la composición preparada de resina de PBAT se envejezca en agua hirviendo durante 24 horas y 48 horas, la variación del valor de b es inferior a 2. La composición de resina de PBAT tiene una estabilidad de color obviamente mejorada en resistencia al envejecimiento en agua hirviendo.

Descripción detallada de la realización preferida

5 La presente invención se describirá además a continuación por medio de implementaciones específicas, y las siguientes realizaciones son implementaciones preferidas de la presente invención, pero las implementaciones de la presente invención no están limitadas por las siguientes realizaciones.

Los compuestos que contienen hierro usados en la presente invención están disponibles comercialmente.

10 Un método de síntesis de una resina de PBAT: se introdujo una cantidad métrica de ácido tereftálico y 1,4-butilenglicol en un hervidor de reacción, aumentándose la temperatura hasta 220-240°C para la reacción hasta que el ácido tereftálico se hizo reaccionar completamente. Se introdujo una cantidad métrica de ácido adípico en el hervidor de reacción, seguido de la reacción que continúa a 180-220°C hasta que el ácido adípico se hizo reaccionar completamente. Se añadieron cantidades adecuadas de catalizador y estabilizador. La presión dentro del hervidor de reacción disminuyó por debajo de 50Pa en el plazo de 30-60 minutos. La reacción se realizó a 220-260°C hasta que se alcanzó una viscosidad especificada, y luego se detuvo la agitación y se inyectó nitrógeno de alta pureza en el hervidor de reacción. La resina de PBAT se obtuvo mediante extrusión de la resina del hervidor de reacción y granulación. Al cambiar la adición de ácido tereftálico y ácido adípico, pueden obtenerse resinas de PBAT con diferentes contenidos de la unidad de tereftalato de butileno.

20 En particular, el contenido de la unidad de tereftalato de butileno se midió mediante RMN de ¹H, siendo el deuteriocloroformo el disolvente y siendo TMS el patrón interno. Se calculó el resultado según la siguiente fórmula:

$$T\% = \frac{220 * S_{8,1}}{220 * S_{8,1} + 200 * S_{2,3}} * 100\%$$

25 en la que: T% representa el contenido de la unidad de tereftalato de butileno;

S_{8,1} representa el área de pico de absorción a 8,1 ppm en un espectro de RMN de ¹H;

30 S_{2,3} representa el área de pico de absorción a 2,3 ppm en el espectro de RMN de ¹H.

Realizaciones 1-20 y realizaciones comparativas 1-2:

35 Según las fórmulas mostradas en la tabla 1, se mezclaron uniformemente resina de PBAT, compuestos que contienen hierro y otros promotores tales como antioxidante 1010, erucamida, fotoestabilizador UV-944, modificador de impacto PTW, retardante de la llama OP 1240, dióxido de titanio como abrillantador fluorescente, polvo de talco como lubricante, citrato de tributilo como plastificante, agente antiestático PELESTAT-230, aceite de silicona como agente de liberación y negro de carbono 50L como pigmento, y se introdujeron en una extrusora de un solo husillo. Después de extruirse a 170°C-210°C y granularse, se obtuvieron las composiciones. Los datos de las pruebas de rendimiento se muestran en la tabla 1.

Método de evaluación del rendimiento:

45 (1) Color: se emplearon partículas esféricas después de la granulación y se sometieron a prueba directamente a través de un colorímetro DC-P3 totalmente automático producido por Beijing Xingguang Color-Measurement Instrument Co., Ltd.

50 (2) Se midió el contenido en peso del elemento de hierro mediante el siguiente método: se pesaron 0,1 g de una muestra aplastada y se introdujo en un digestor de microondas; se añadieron 5 ml de ácido nítrico para sumergir completamente la muestra, seguido de adición gota a gota de 1,0 ml de peróxido de hidrógeno lentamente; después de hacer reaccionar durante 2 minutos, el digestor se cubrió y se selló con una tapa y se introdujo en un horno de digestión de microondas para la digestión; después de enfriar el horno hasta temperatura ambiente, se filtró una disolución en el digestor con una membrana de filtro de 0,45 μm seguido de transferencia a un matraz volumétrico, y luego se diluyó hasta 50 ml con agua destilada y se midió a través de un instrumento Agilent Technologies Serie 700 ICP-OES.

Tabla 1 Razón de cada componente y resultados de las pruebas de rendimiento de las realizaciones 1-20 y realizaciones comparativas 1-2

ES 2 794 575 T3

		Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización 4	Realización 5	Realización 6	Realización 7	Realización 8	Realización 9	Realización 10	Realización 11	Realización 12	Realización 13
PBAT/kg		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Contenido de unidad de tereftalato de butileno en PBAT (T%)		65	35	60	40	55	45	50	52	53	51	54	49	50
Índice de fusión de PBAT (g/10 min)		8	9	13	25	9	14	18	20	16	15	12	23	16
Compuesto que contiene hierro	Tipo	óxido férrico	óxido ferro-férrico	óxido ferroso	sulfato ferroso	sulfato férrico	sulfato ferroso de amonio	sulfato férrico de amonio	nitrato ferroso	nitrato férrico	cloruro ferroso	cloruro férrico	óxido férrico	óxido ferro-férrico
	adición/g	0,43	0,55	0,64	2,99	1,25	3,16	2,37	2,58	3,03	1,48	2,18	0,82	0,89
Contenido de Fe (basándose en todo el compuesto) ppm		30	40	50	60	35	45	55	80	70	65	75	57	64
Otros promotores/kg	Antioxidante 1010	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0	1,5	0	1,5	1,5	0	1,5
	eruca mi da	1	1		1		3	0	2	0	0,5		0	1
	UV-944	1			1						0,5			
	PTW	1		1					0,5			2		
	OP1240		1	1							1			1
	dióxido de titanio		1			0,5	0,5					0,5		
	citrate de tributilo					1				0,5				

ES 2 794 575 T3

	PELE STAT- 230					0,5	0,5							
	Negro de carbono 50L					2					1	0,5		
b0		11,28	8,84	13,53	8,84	7,1	9,35	9,94	7,02	10,64	9,18	13,56	12,16	12,93
b24		10,54	9,31	12,59	8,91	6,33	8,86	9,68	7,46	10,93	8,56	12,97	11,81	13,25
b48		10,52	9,62	12,78	8,63	7,88	8,41	9,73	7,79	11,38	8,36	12,62	11,37	13,62
b0-b24		0,74	-0,47	0,94	-0,07	0,77	0,49	0,26	-0,44	-0,29	0,62	0,59	0,35	-0,32
b0-b48		0,76	-0,78	0,75	0,21	-0,78	0,94	0,21	-0,77	-0,74	0,82	0,94	0,79	-0,69

Continuación de la tabla 1

		Realización 14	Realización 15	Realización 16	Realización 17	Realización 18	Realización 19	Realización 20	Realización comparativa 1	Realización comparativa 2
PBAT/kg		100	100	100	100	100	100	100	100	100
Contenido de unidad de tereftalato de butileno en PBAT (T%)		50	54	57	51	52	56	53	50	54
Índice de fusión de PBAT (g/10 min)		10	8	18	16	21	14	10	8	25
Compuesto que contiene hierro	Tipo	óxido férrico	óxido ferroférrico	óxido férrico	óxido férrico	óxido ferroférrico	óxido férrico	óxido ferroférrico	óxido férrico	óxido ferroférrico
	adición/g	0,28	1,52	2,27	3,41	0,11	5,68	6,43	0,007	8,29
Contenido de Fe (basándose en todo el compuesto) ppm		20	110	160	240	8	400	500	0,5	600
Otros promotores/kg	Antioxidante 1010	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	erucamida	3	3	3	3	3	3	3	3	3

ES 2 794 575 T3

b0	7,39	13,27	14,35	15,64	5,14	17,29	19,38	6,38	22,86
b24	8,52	12,04	13,23	14,48	6,78	18,81	17,69	8,69	25,78
b48	8,75	11,93	12,87	14,21	6,97	19,02	17,47	9,81	26,96
b0-b24	-1,13	1,23	1,12	1,16	-1,64	-1,52	1,69	-2,31	-2,92
b0-b48	-1,36	1,34	1,48	1,43	-1,83	-1,73	1,91	-3,43	-4,1

5 En particular, b0 representa el valor de b antes del envejecimiento en agua hirviendo, b24 representa el valor de b después del envejecimiento en agua hirviendo durante 24 horas y b48 representa el valor de b después del envejecimiento en agua hirviendo durante 48 horas. b0-b24 representa el valor de diferencia entre el valor de b antes del envejecimiento en agua hirviendo y el valor de b después del envejecimiento en agua hirviendo durante 24 horas. b0-b48 representa el valor de diferencia entre el valor de b antes del envejecimiento en agua hirviendo y el valor de b después del envejecimiento en agua hirviendo durante 48 horas. Cuanto menor sea el valor absoluto del valor de diferencia, mejor puede ser la estabilidad de color de la composición en resistencia al envejecimiento en agua
10 hirviendo.

Puede observarse a partir de la tabla 1 que, cuando el contenido del elemento de hierro en la composición de PBAT es de 1-500 ppm, después de que la composición de PBAT se envejezca en agua hirviendo durante 24 horas y 48 horas, la variación del valor de b es inferior a 2. Esto indica que la composición tiene buena estabilidad de color en
15 resistencia al envejecimiento en agua hirviendo. Cuando el contenido del elemento de hierro es inferior a 1 ppm en la realización comparativa 1 y el contenido del elemento de hierro es superior a 500 ppm en la realización comparativa 2, la variación del valor de b es superior a 2. Esto indica una estabilidad de color relativamente escasa de la composición en resistencia al envejecimiento en agua hirviendo.

20

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de PBAT, caracterizada porque comprende los siguientes componentes:
 - 5 (a) poli(adipato-co-tereftalato de butileno);
 - (b) elemento de hierro;

10 en la que, basándose en el peso total de la composición de resina de PBAT, el contenido en peso del elemento de hierro es de 1 ppm-500 ppm, medido por el método de ICP-OES de digestión por microondas: se pesan 0,1 g de una muestra aplastada y se introduce en un digestor de microondas; se añaden 5 ml de ácido nítrico para sumergir completamente la muestra, seguido de la adición gota a gota de 1,0 ml de peróxido de hidrógeno lentamente; después de hacer reaccionar durante 2 minutos, el digestor se cubre y se sella con una tapa y se introduce en un horno de digestión de microondas para la digestión; después de que se enfríe el horno hasta temperatura ambiente, se filtra una disolución en el digestor con una membrana de filtro de 0,45 μ m seguido de transferencia a un matraz volumétrico, y luego se diluye hasta 50 ml con agua destilada y se mide mediante un ICP-OES.
- 20 2. Composición de resina de PBAT según la reivindicación 1, en la que, basándose en el peso total de la composición de resina de PBAT, el contenido en peso del elemento de hierro es de 10 ppm-250 ppm, preferiblemente de 30 ppm-80 ppm.
- 25 3. Composición de resina de PBAT según la reivindicación 1, en la que el contenido en peso T% de la unidad de tereftalato de butileno en la resina de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) es del 35% en peso-65% en peso.
- 30 4. Composición de resina de PBAT según la reivindicación 1, en la que el índice de fusión de la resina de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) es de 8 g/10 min-25 g/10 min en la norma GB/T 3682-2000 en la condición de que la temperatura sea de 190°C y la carga sea de 5 kg.
- 35 5. Composición de resina de PBAT según la reivindicación 1, en la que el elemento de hierro se deriva de un compuesto que contiene hierro que se selecciona de uno o más del grupo que consiste en óxido férrico, óxido ferroférico, óxido ferroso, sulfato ferroso, sulfato férrico, sulfato férrico de amonio, sulfato ferroso de amonio, nitrato ferroso, nitrato férrico, cloruro ferroso y cloruro férrico.
- 40 6. Composición de resina de PBAT según la reivindicación 1, en la que la composición de resina de PBAT comprende además otros promotores que son uno o más de antioxidante, fotoestabilizador, modificador de impacto, retardante de la llama, abrillantador fluorescente, lubricante, plastificante, agente antiestático, agente de liberación y pigmento.
7. Composición de resina de PBAT según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que después de que la composición de resina de PBAT se envejezca en agua hirviendo durante 24 horas y 48 horas, la variación del valor de b, medida tal como se describe en la presente memoria descriptiva, es inferior a 2.