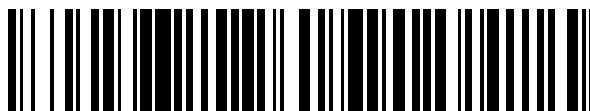


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 281**

51 Int. Cl.:
C08K 9/08 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09734590 .4**
96 Fecha de presentación: **21.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2285890**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2011**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE POLÍMERO QUE COMPRENDE POLILÁCTIDO.**

30 Prioridad:
21.04.2008 EP 08154888

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.03.2012

73 Titular/es:
PURAC Biochem BV
Arkelsedijk 46
4206 AC Gorinchem, NL

72 Inventor/es:
DE VOS, Siebe Cornelis

74 Agente/Representante:
Tomas Gil, Tesifonte Enrique

ES 2 376 281 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 polímero que comprende poliláctido

5 [0001] La presente invención pertenece a una composición de polímero que comprende poliláctido, para un proceso para producir dicha composición de polímero, para artículos conformados obtenidos a partir de dicha composición, y a un método para la fabricación de dichos artículos conformados.

[0002] El poliláctido es un polímero biodegradable que recientemente ha atraído la atención como polímero biodegradable de uso general.

Como la unidad de lactil donde el polímero es derivado tiene un centro quiral, el poliláctido existe en un número de configuraciones estereoquímicas.

10 El poli-L-láctido se compone de unidades de L-lactil; el poli-D-láctido se compone de unidades de D- lactil.

Polímeros que comprenden tanto unidades de L-lactil como unidades de D-lactil se indican como láctido-copolímeros.

[0003] Dependiendo de su estereoquímica, el poliláctido puede ser amorfo o semicristalino.

Esto se aplica en particular a los homopolímeros de poli-D-láctido y de poli-L-láctido.

15 No obstante, el índice de cristalización de estos poliésteres es relativamente bajo.

Esto tiene varias desventajas, una de las cuales es que en el caso del moldeado por inyección, la composición tarda en hacerse suficientemente dura mediante cristalización para permitir un liberación del molde fácil.

20 La rápida cristalización polimérica permite durante un tiempo de enfriamiento corto en el molde dando como resultado un tiempo de ciclo corto, que es deseable para la producción comercial de artículos mediante moldeado por inyección.

[0004] Se ha descubierto que el índice de cristalización de poliláctido de un tipo de estereoquímica se puede aumentar mediante la presencia de cantidades menores de poliláctido del otro tipo, lo que conduce a la formación de cristales estereocomplejos con un elevado punto de fusión mediante la asociación estereoselectiva de los polímeros enantioméricos.

25 [0005] La solicitud de patente europea n°. 1681316 y la homóloga US2007/0032631 describen una composición de poliláctido con una velocidad de cristalización aumentada que comprende un cuerpo unido mineral de arcilla laminar de poliláctido que consiste en un mineral de arcilla laminar y uno de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico unido al mineral de arcilla laminar, y el otro de ácido poli-D-láctico de ácido poli-L-láctico no unido al mineral de arcilla lamelar.

30 El polímero unido al mineral de arcilla laminar combinará con el homólogo enantiomorfo no unido al mineral de arcilla para formar estereocomplejos que actúan como agente de nucleación en el paso de cristalización.

El mineral de arcilla laminar usado en esta publicación es un mineral de arcilla catiónica tal como esmectita, montmorillonita, beidellita, caolinita, vermiculita, o mica.

35 Los minerales de arcilla laminar se combinan con compuestos de onium orgánico que comprenden un grupo hidroxílico.

Los compuestos de onium se introducen en las capas intermedias entre las plaquetas de arcilla mediante intercambio de iones.

El mineral de arcilla así obtenido se combina con monómeros polimerizables o ácido láctico o láctido, y polimerizado del grupo hidroxilo de la sal de onium orgánico.

40 [0006] Se ha descubierto que el proceso de el documento EP 1631316 tiene varias desventajas.

En primer lugar, el compuesto de onium presente en la arcilla laminar acabará en el producto final.

Los compuestos de onium orgánico de este tipo son propensos a reaccionar con la matriz polimérica, y puede así llevar a una degradación de la misma.

La decoloración de la matriz polimérica puede también ocurrir.

45 Además, la presencia de compuestos de onium no es agradable cuando se fabrican materiales para fines alimenticios o médicos.

Además, después de la desalación elaborada del mineral de arcilla cruda, el mineral de arcilla purificada tiene que ser modificado mediante un proceso en dos etapas, una reacción del compuesto de onium seguida de una reacción del ácido láctico, que en sí no es agradable.

5 [0007] El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de polímero que comprende poliláctido con un alto índice de cristalización y propiedades de combinación de fusión mejoradas que no sufren las desventajas del proceso descrito en el documento EP 1681316.

[0008] La presente invención pertenece a una composición de polímero que comprende uno de poli-D-láctido y poli-L-láctido unido a un mineral de arcilla aniónica y el otro de poli-D-láctido y poli-L-láctido no unido al mineral de arcilla aniónica.

10 [0009] Se observa que el documento WO2006/000550 describe una composición con polímero obtenible por los pasos de preparación de una mezcla de una arcilla aniónica inorgánica y un monómero cíclico tal como un éster cíclico como láctido, y polimerización de dicho monómero.

Esta referencia no describe nada en el uso de enantiómeros.

15 [0010] El documento US2004/0110884 describe arcillas intercaladas con un copolímero en bloque, donde el copolímero en bloque comprende un bloque hidrofílico capaz de intercalar la arcilla, y un bloque oleofílico tal como ácido poliláctico.

Esta referencia no describe nada en el uso de enantiómeros.

[0011] El documento JP2003-128900 describe componentes de vehículo a base de PLA comprendiendo tanto D-láctido como L-láctido.

20 El uso de uno de estos unido a una arcilla aniónica no es descrito.

Las arcillas son descritas como productos de relleno inorgánicos, pero sólo arcillas catiónicas.

[0012] El documento US2008/0039579 describe un PLA obtenido mediante la mezcla de polímero de L-láctido y polímero de D-láctido, seguido de calentamiento.

La hidrotalcita se menciona como un posible ligante.

25 El uso de uno de estos unido a una arcilla aniónica no es descrito.

[0013] A. Sorrentino et al. (Trends in Food Science & Technology 18 (2007) 84-95) describen en general los varios itinerarios de tratamiento para fabricar minerales de arcilla intercalada o exfoliada, indicada como nanocompuestos, y su uso en biopolímeros tal como PLA.

La cuestión de la estereoselectividad no es abordada.

30 [0014] Kirk Other 2004 Chapter Poly lactides (P. Degrée y P. Dubois) describe la intercalación de arcillas con PLA mediante síntesis in situ.

El uso de D-PLA contra L-PLA no es descrito.

35 [0015] S.S. Ray et al., New Poly lactide/Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterisation, and Properties, Macromolecules 2002, 35, 3104-3111, describe la producción de nanocompuestos fabricados por extrusión de fusión de PLA con montmorilonita.

[0016] La presente invención será dilucidada más abajo.

[0017] Las arcillas aniónicas son (hidr)óxidos inorgánicos estratificados donde las capas de (hidr)óxido inorgánico comprenden deficiencias de carga que se compensan mediante anios de equilibrado de carga.

40 Los aniones de equilibrado de carga se pueden situar en la capa intermedia entre capas de arcilla, en el borde de las capas de arcilla, o en la superficie externa de las capas de arcilla apiladas.

[0018] En arcillas aniónicas tipo hidrotalcita las capas principales tipo brucita están compuestas de octaedro alternando con capas intermedias en las que moléculas de agua y aniones, más particularmente iones de carbonato, son distribuidos.

45 En general, las capas intermedias pueden contener aniones tal como nitrato, hidróxido, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, sulfito, o aniones orgánicos como monocarboxilatos tal como acetato, dicarboxilatos tales como oxalato, y alquil sulfonatos tal como laurilsulfonato.

La hidrotalcita es un ejemplo de una arcilla aniónica de origen natural, donde el carbonato es el anión predominante

presente en la capa intermedia.

La meixnerita es una arcilla aniónica donde el hidróxilo es el anión predominante presente en la capa intermedia.

[0019] Cabe señalar que una variedad de términos se utilizan para describir el material que se denomina en este caso como una arcilla aniónica.

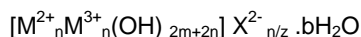
- 5 Hidróxido tipo hidrotalcita y de doble capa son usados de forma intercambiable por los expertos en la técnica. Aquí los materiales son denominados como arcillas aniónicas, comprendiendo dentro de ese término materiales de hidróxido tipo hidrotalcita y de doble capa.

10 Junto con hidróxidos de doble capa tipo hidrotalcita, los hidróxidos de metal trivalentes y bivalentes y sus sales de hidroxil son en realidad arcillas aniónicas que consisten en capas de hidróxido cargadas positivamente con aniones intercalados en la región de la capa intermedia.

En la presente invención se prefiere el uso de hidrotalcita y meixnerita, en particular se prefiere el uso de meixnerita.

Generalmente se prefiere el uso de minerales de arcilla sintética al uso de minerales de arcilla natural porque en la síntesis de los minerales de arcilla se pueden controlar las propiedades de la arcilla, incluyendo propiedades de hinchamiento, capacidad de intercambio iónico, tamaño de partícula, y grado de apilamiento.

- 15 [0020] Arcillas aniónicas adecuadas incluyen aquellas que coincidan con la fórmula general:



donde M^{2+} es un ión de metal bivalente, tal como un ión bivalente de Zn, Mn, Ni, Co, Fe, y Mg, M^{3+} es un ión de metal trivalente, tal como un ión trivalente de Al, Cr, Fe, Co, y Ga, In y n tienen un valor de manera que $m/n = 1$ a 10, y b tiene un valor en el intervalo de 0 a 10.

- 20 X es un ión de equilibrio de carga, tal como hidróxido, carbonato, bicarbonato, nitrato, cloruro, bromuro, sulfonato, sulfato, bisulfato, vanadato, tungstato, berato, fosfato, y aniones de pilarización tal como aquellos descritos en el documento MO2006/058846.

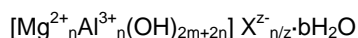
[0021] En una forma de realización, M^{2+} es un ión de metal bivalente seleccionado de un metal a partir de Zn, Fe, y Mg y mezclas de los mismos.

- 25 [0022] En una forma de realización, M^{3+} es un ión de metal trivalente de un metal seleccionado de Al, Fe, y mezclas de los mismos.

[0023] Arcillas aniónicas adecuadas en la presente invención incluyen hidrotalcita y arcillas aniónicas tipo hidrotalcita, también llamadas hidróxidos de doble capa (HDC).

- 30 [0024] En una forma de realización preferida, el ión X de equilibrio de carga en la arcilla aniónica de inicio comprende hidróxido, (mono o bi)carbonato, nitrato, sulfato y mezclas de los mismos.

[0025] En una forma de realización preferida de la presente invención la arcilla aniónica coincide con la siguiente fórmula general:



- 35 donde m y n tienen un valor de manera que $m/n = 1$ a 10, preferiblemente 1 a 6, más preferiblemente 2 a 4, y de la forma más preferible un valor entre 2,5 y 3,5; b tiene un valor en el intervalo de 0 a 10, generalmente un valor de 2 a 6, y frecuentemente un valor de entre 2,5 y 3,5; y X es un ión de equilibrio de carga seleccionado a partir de hidróxido, carbonato, bicarbonato, y nitrato.

- 40 [0026] La arcilla aniónica puede tener cualquier forma cristalina conocida en la técnica, tal como es descrito por Cavani et al. (Catalysis Today, 11 (1991), págs. 173-301) o por Bookin et al. (Clays and Clay Minerals, (1993), Vol. 41 (5), págs. 558-564), tal como apilamiento 3H1, 3H2, 3R1, o 3R2.

[0027] Minerales de arcilla aniónicos están compuestos de plaquetas de arcilla.

El grado de apilamiento de las plaquetas de arcilla puede ser una medida para la accesibilidad del espacio entre las capas.

- 45 En una forma de realización de la presente invención se prefiere que la arcilla aniónica tenga un grado de apilamiento no superior a 20 hojas por pila.

Este parámetro se puede determinar mediante microscopía electrónica de transmisión y XRD.

En una forma de realización particularmente preferida, el grado medio de apilamiento de las plaquetas de arcilla no

es más de 10 plaquetas por pila, más preferiblemente no más de 5 plaquetas por pila, y de la forma más preferible no más de 3 plaquetas por pila.

El límite inferior, huelga decir, está constituido por plaquetas de arcilla no apiladas, que tienen un "grado de apilamiento" de 1.

5 [0028] En arcillas apiladas, la accesibilidad de la capa intermedia también dependerá de la distancia entre las capas de arcilla individuales.

Preferiblemente, la distancia entre las capas en un aniónico a base de arcilla según la invención es como mínimo 1,0 nm, más preferiblemente al menos 1,5 nm, y de la forma más preferible al menos 2 nm.

10 La distancia entre las capas individuales puede ser determinada utilizando difracción por rayos X de la posición de las reflexiones d(001).

[0029] En la presente invención, se hace uso de un poli-L-láctido o poli-D-láctido unido a una arcilla aniónica.

En la presente especificación la palabra "unido" se refiere al láctido de poli-L-láctido o poli-D-láctido que es intercalado en el interláctido o poli-D-láctido que es intercalado en la capa intermedia de la arcilla aniónica.

15 Hay que señalar que el polímero que es intercalado en la capa intermedia de la arcilla aniónica tiene la ventaja de que una cantidad relativamente grande de polímero puede estar presente por gramo de arcilla aniónica, lo que lleva a un uso eficaz de los recursos.

Por otra parte, la intercalación con macromoléculas de poliláctido a granel expande las capas intermedias de la arcilla y debilita las fuerzas coherentes entre las plaquetas de arcilla, lo que resulta en una delaminación más fácil y una dispersión de estas plaquetas de arcilla orgánicamente modificada en un polímero o solvente orgánico.

20 [0030] En una forma de realización, el poli-L-láctido o poli-D-láctido se intercala en las capa intermedias de la arcilla aniónica, y se une, vía su grupo final, a sitios de carga deficitaria en las plaquetas de arcilla, por ejemplo, mediante intercambio iónico.

25 [0031] Sin querer estar sujeto a ninguna teoría, se cree que el efecto de la presente invención resulta de la formación de cristales estereocomplejos entre el poliláctido de una estereoquímica unido a la arcilla aniónica así modificada orgánica y el poliláctido de la estereoquímica opuesta no unido a la arcilla aniónica.

Cuando los estereocristales de PLA tienen un punto de fusión de al menos 190°C, la presencia de estos materiales resulta en una composición de polímero con una resistencia al calor mejorada.

30 En una forma de realización, la presente invención pertenece así también a una composición que comprende uno de poli-D-láctido y poli-L-láctido unido a un mineral de arcilla aniónica y el otro de poli-D-láctido y poli-L-láctido no conectado al mineral de arcilla aniónica, donde la composición comprende estereocomplejos de PLA con un punto de fusión de al menos 190°C.

[0032] Para obtener este efecto el polímero unido a la arcilla aniónica debería tener un cierto grado de polimerización.

35 [0033] Un método para obtener una medida del grado de polimerización teórica del polímero unido a la arcilla aniónica se puede derivar de la capacidad de intercambio aniónico (CIA) de la arcilla aniónica y la cantidad de monómero añadido al sistema.

Asumiendo una polimerización completa y asumiendo que los sitios aniónicos contribuyan a la polimerización y que no hay otros iniciadores de polimerización en el sistema, el grado medio de polimerización teórico (TADP) se puede calcular a partir de la siguiente fórmula:

$$40 \quad \text{TADP} = \frac{\text{moles de monómero}}{\text{gramos de arcilla aniónica}} \\ \text{CIA (en equivalente/gramos)}$$

[0034] Se prefiere que el poli-L-láctido o poli-D-láctido unido a la arcilla aniónica tenga un TADP de al menos 6.

En una forma de realización, el TADP es al menos 8, más en particular al menos 10, expresado como unidades de lactyi.

45 [0035] El poli-D-láctido o poli-L-láctido unido a la arcilla aniónica generalmente tiene un peso molecular máximo de como mucho 50,000 gramos/mol.

Si el peso molecular del polímero está por encima de ese valor, la formación de estereocomplejos se vuelve menos eficaz.

Expresado de otra manera, la composición generalmente tiene un TADP de como mucho 700, expresado en términos de unidades de lactil.

[0036] La arcilla aniónica con poli-O-láctido o poli-L-láctido unido a ella se puede fabricar de varias maneras.

5 [0037] En una forma de realización, una arcilla aniónica se mezcla con el polímero, y se deja al polímero absorber sobre la arcilla.

Si es así deseado, este proceso puede ser soportado mezclar una solución para el poliláctido.

Es también posible efectuar el proceso de adsorción a temperatura aumentada para mejorar la eficiencia de adsorción.

10 [0038] En otra forma de realización, una arcilla aniónica se combina con láctido, y el láctido se polimeriza para formar un poli-L-láctido o poli-D-láctido.

[0039] En otra forma de realización, una arcilla aniónica se une con ácido láctico, y el ácido láctico es sometido a un paso de polimerización.

[0040] La composición de polímero según la invención comprende poliláctido unido a la arcilla aniónica y el enantiomorfo no unido a la arcilla aniónica.

15 [0041] En una forma de realización de la presente invención, el poliláctido no unido a la arcilla aniónica comprende una mezcla de poli-D-láctido y poli-L-láctido.

En comparación con el uso de poli-L-láctido solo, o poli-D-láctido solo, el uso de esta mezcla es ventajosa porque tiene un punto de fusión más alto y un índice de cristalización más alto, que puede ser mejorado adicionalmente combinándola con arcilla aniónica conforme a esta invención.

20 En esta forma de realización, en la mezcla de poli-D-láctido y poli-L-láctido la proporción entre los dos enantiomorfos es generalmente de entre 99:1 y 1:99, preferiblemente de entre 90:10 y 10:90, más preferiblemente de entre 70 :30 y 30:70, todavía más preferiblemente de entre 40:60 y 60:40.

Cuando la diferencia en cantidades entre los dos componentes es mayor, se cree que se formarán menos estereocomplejos, y que por tanto los efectos obtenidos por la presente invención serán menos pronunciados.

25 En la forma de realización, cuando el poliláctido no unido a la arcilla aniónica comprende una mezcla, el poliláctido unido a la arcilla aniónica puede ser poli-D-láctido o poli-L-láctido, lo que se prefiere.

[0042] En otra forma de realización, el poliláctido unido a la arcilla aniónica es poli-D-láctido, y el poliláctido no unido a la arcilla aniónica es poli-L-láctido.

30 A la inversa, en otra forma de realización, el poliláctido unido a la arcilla aniónica es poli-L-láctido, y el poliláctido no conectado a la arcilla aniónica es poli-D-láctido.

De estos, se prefiere la primera opción.

[0043] Cuando en la presente especificación se hace mención a cf. poli-L-láctido o poli-D-láctido, un polímero de ácido láctico se refiere en el que el contenido del enantiomero de ácido láctico predominante (L o D) es al menos 85 % molar.

35 Más preferiblemente, la pureza óptica es al menos 90 % molar, más preferiblemente al menos 95 % molar, de la forma más preferible al menos 98 % molar.

[0044] La composición según la invención generalmente comprende de 0,01 a 30 % en peso de arcilla aniónica, calculado como arcilla libre de poliláctido, en el total de mineral de arcilla y poliláctido.

40 En una forma de realización, la arcilla aniónica está presente en una cantidad de al menos 0,5 % en peso, en particular en una cantidad de al menos 1 % en peso.

En una forma de realización, la arcilla aniónica está presente en una cantidad de como mucho 15 % en peso, en particular en una cantidad de como mucho 10 % en peso, todavía más en particular en una cantidad de como mucho 8 % en peso.

45 La cantidad exacta requerida dependerá del efecto deseado, y en la cantidad de poliláctido unido al mineral de arcilla.

[0045] El peso molecular promedio del poliláctido en la composición según la invención que no está unido al mineral de arcilla aniónica no es especialmente limitado, pero preferiblemente es al menos 10.000, más preferiblemente al menos 30.000, más preferiblemente al menos 50.000.

El peso molecular promedio de tal poliláctido es preferiblemente como mucho 400.000.

Cuando el peso molecular de promedio de peso es inferior a 10.000, propiedades mecánicas tal como la resistencia y el módulo de elasticidad tienden a hacerse insuficiente.

Cuando el peso molecular promedio es más de 400.000, el material se vuelve difícil de dar forma.

- 5 [0046] Si así se desea, componentes adicionales pueden estar presentes, mientras que las propiedades de la composición no se vean perjudicialmente afectadas en un grado significativo.

Componentes adicionales que pueden ser utilizados incluyen los componentes cuya presencia en composiciones poliméricas se conocen en la técnica. Ejemplos incluyen pigmentos, tintes, estabilizadores, incluyendo estabilizadores de UV, estabilizadores de calor y componentes de desactivación de metal, antioxidantes, productos de relleno, retardadores de llamas, ceras, modificadores de impacto, plastificantes, compatibilizadores, modificadores de reología, agentes de ramificación y de reticulación, agentes antiestáticos, agentes desmoldeadores, lubricantes, agentes antibacterianos, y agentes de desgasificado.

10

Esta adición opcional y sus cantidades correspondientes se pueden elegir según sea necesario.

- 15 [0047] En una forma de realización, la composición de polímero según la invención adicionalmente comprende un polímero seleccionado del grupo de policarbonatos, polímeros de vinilo, poliamidas, poli(met)acrilatos, poliimidas, poli(amino ácidos), polímeros derivados de polisacárido como almidones (modificados), celulosa, y xantano, poliuretanos, poliepóxidos, poliéteres, poliésteres y sus mezclas derivadas.

[0048] Ejemplos de poliésteres incluyen poliésteres alifáticos como poli (butileno succinato), poli (butileno succinato adipatos), poli(hidroxibutirato), y poli(hidroxibutirato-valerato), poliglicólido, y policaprolactonas, y poliésteres aromáticos como poli(etileno tereftalato), poli(trimetileno tereftalato), poli(butileno tereftalato), y poli (naftalato de etileno), poli(ortoésteres), y poli(éter ésteres) como poli (dioxanona).

20

Otro ejemplo de un copoliéster adecuado es Ecoflex TM de BASF.

[0049] Ejemplos de polímeros de vinilo son poliestireno, poli (cloruro de vinilo), poli(acril amida), acetato (poli)vinílico y poli (vinilalcohol).

- 25 Copolímeros a base de poliestireno adecuados incluyen ABS (copolímero de acrilonitrilo- butadieno-estireno), ASA (copolímero acrilonitrilo-estireno-acrilado), y SAN (copolímero de estireno acrilonitrilo).

[0050] Ejemplos de poliéteres son polióxido de etileno) y poli(óxido de propileno).

[0051] La composición según la invención se puede fabricar de varias maneras.

- 30 [0052] En una primera forma de realización, una arcilla con poliláctido enlazado a ella se combina con una composición que comprende el poliláctido enantiomorfo.

Esto puede hacerse en solución, mezclando de materiales particulados, o de cualquier otra manera.

Cuando la mezcla se realiza en ausencia de solvente, la mezcla se puede calentar a una temperatura de, aproximadamente, 160-260°C.

- 35 [0053] En otra forma de realización, la composición según la invención se fabrica mediante un proceso en el que un mineral de arcilla aniónica que comprende uno de D-poliláctido y L-poliláctido unido a ella se combina con láctido y la mezcla es sometida a condiciones de polimerización para formar poliláctido.

La reacción de polimerización puede llevarse a cabo bien usando un catalizador predeterminado o sin catalizador.

Catalizadores adecuados en esta forma de realización son aquellos conocidos en la técnica para la polimerización de láctido.

- 40 En una forma de realización, el catalizador es de la fórmula (M) $(X_1, X_2...X_m)_n$, donde M se selecciona a partir de metales del grupo 2, 4, 8, 9, 10, 12, 13, 14, y 15 de la tabla periódica de los elementos, $(X_1, X_2... X_m)$ son seleccionados independientemente a partir del grupo de alquilos, arilos, óxidos, carboxilatos, haluros, alcóxidos, alquilésteres, m es un número entero que varía de 1 a 6, y n es un número entero que varía de 0 a 6, donde los valores para m y n dependen del estado de oxidación del ión metálico.

- 45 [0054] Dentro del grupo 2 se prefiere el uso de Mg.

Dentro del grupo 4 se prefiere el uso de Ti y Zr.

Dentro del grupo 8 se prefiere el uso de Fe.

Dentro del grupo 12 se prefiere el uso de Zn.

Dentro del grupo 13 el uso de Al, Ga, In, y Tl puede ser mencionado.

Dentro del grupo 14 se prefiere el uso de Sn y Pb.

Dentro del grupo 15 se prefiere el uso de Sb y Bi.

- 5 En general, se prefiere el uso de metales de los grupos 4, 14 y 15.

Se prefiere que M sea seleccionado de Sn, Pb, Sb, Bi, y Ti.

El uso de un catalizador a base de Sn puede ser particularmente preferido.

Para haluros, haluros de estaño como SnCl₂, SnBr₂, InCl₄, y SnBr₄ pueden ser mencionados.

Para óxidos, SnO y PbO pueden ser mencionados.

- 10 En el grupo de carboxilatos de alquilo, octoatos (=2-etil, hexanoatos) estearatos, y acetatos pueden ser mencionado, por ejemplo, en forma de Sn-octoato, (también conocido como Sn(II) bis 2-etilo hexanoato), Sn-estearato, dibutilestaño di-acetato, butilestaño tris(2-etil, hexanoato) Sb (2-etil hexanoato), Bi (2-etil hexanoato), Sb triacetato, Na (2-etil hexanoato), estearato de Ca, estearato de Mg, y estearato de Zn.

- 15 Otros compuestos adecuados incluyen tetrafeniltin, Sb tris (etileno glicóxido), alcóxidos de aluminio, y alcóxidos de zinc.

En una forma de realización, M en la fórmula anterior es un ión metálico en su estado de oxidación mínimo, donde el ión metálico también tiene un estado de oxidación más alto.

Iones metálicos preferidos dentro de este grupo incluyen Sn(II), Pb(II), Sb(III), Bi (III), y Ti(II).

Dentro de esta forma de realización, el uso de un catalizador de Sn(II) puede ser particularmente preferido.

- 20 Para más especificación de catalizadores adecuados dentro de esta forma de realización se hace referencia al trigo como se ha dicho anteriormente.

El uso de Sn(II)-bis(2-etilhexanoato), también indicado como octoato de estaño, puede ser preferido, ya que este material está comercialmente disponible y es soluble en el láctido líquido.

- 25 La concentración de catalizador es generalmente de al menos 5 ppm, calculado como peso metálico, más en particular de al menos 10 ppm.

La concentración de catalizador es generalmente como mucho de 1300 ppm, en particular como mucho de 500 ppm.

La temperatura de reacción en el paso de polimerización es preferiblemente aproximadamente de 100 a 240°C, más en particular en el intervalo de 160-220°C.

[0055] La presente invención también pertenece a un método para la fabricación de un artículo moldeado.

- 30 Este método comprende los pasos de fusión de la composición según la invención, que ha sido tratada extensamente anteriormente, moldeo del material fundido, y solidificación del poliláctido.

[0056] En este proceso, la temperatura de fusión aplicada es generalmente de al menos 140°C, en particular de al menos 160°C, si la temperatura es demasiado baja, la procesabilidad de la composición puede ser insuficiente.

La temperatura de fusión generalmente es como mucho de 280°C, en particular como mucho de 250°C.

- 35 Si la temperatura es demasiado alta, el polímero puede sufrir una degradación.

[0057] Dependiendo del tipo de proceso de moldeo aplicado, el tiempo de retención a la temperatura de fusión es preferiblemente de 0,1 a 30 min. Cuando el tiempo de retención es demasiado bajo, el poliláctido puede no haberse derretido suficientemente. Cuando el tiempo de retención es mayor de lo requerido, las propiedades del polímero pueden verse afectadas de forma innecesaria.

- 40 [0058] El poliláctido se solidifica enfriándolo por debajo de la temperatura de fusión, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 20 a 160 248°C.

En una forma de realización, el poliláctido se solidifica enfriándolo hasta una temperatura entre la temperatura de transición vítrea de la composición y el punto de fusión del poliláctido no vinculado.

Temperaturas de solidificación preferidas para la producción de composiciones de poliláctido semicristalinas son 60-

160°C, más en particular 80-140°C.

[0059] La técnica de moldeo aplicada en la presente invención no es especialmente limitada.

[0060] En una forma de realización, el paso de moldeo del material fundido se realiza poniéndolo en un molde, y solidificando el material fundido en el molde.

- 5 Cuando se usa un molde, se pueden aplicar procesos convencionales, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo soplado, moldeo de inflado, moldeo por extrusión de perfil, moldeo soplado de inyección, moldeo por presión de vacío, y similares pueden ser usados idóneamente.

[0061] En otra forma de realización, el paso de moldeo del material fundido se realiza sometiéndolo a un paso de formación de películas, y solidificando el material fundido en forma de una película.

- 10 [0062] En otra forma de realización, el paso de moldeo del material fundido se realiza sometiéndolo a un proceso de termomoldeo, y solidificando el material fundido en la forma proporcionada por el proceso de termomoldeo.

[0063] En otra forma de realización, el paso de moldeo del material fundido se realiza sometiéndolo a un paso de hilatura de fusión y solidificándolo para formar una fibra.

La fibra puede utilizarse para producir hilos, y en aplicaciones de tejido y de no tejido.

- 15 [0064] En otra forma de realización, el paso de moldeo del material fundido se realiza sometiéndolo a un paso de formación de espuma, y solidificando el material fundido en forma de una espuma.

- 20 [0065] En otra forma de realización, el paso de moldeo del material fundido se realiza vía un proceso de formación de partícula, tal como vía extrusión, perlado, o peletización, seguido de la solidificación del material fundido en forma de partículas, por ejemplo, formado mediante un proceso de corte, usando un granulador bajo el agua, o un granulador de cordones, o por cualquier otro proceso conocido en la técnica.

[0066] Como se ha indicado antes, la ventaja del proceso según la invención es que la presencia del agente de nucleación enantiomorfo en una arcilla aniónica da como resultado una velocidad de cristalización aumentada, en particular de las combinaciones de fusión alta preferidas de ácido poli-D-láctico y ácido poli-L-láctico, en comparación con el sistema que no contiene el agente de nucleación.

- 25 Es también ventajoso sobre el sistema con agente de nucleación conectado a una arcilla catiónica, porque, como se ha sido explicado anteriormente, esto resulta en menos contaminantes en el sistema, y un sistema de fabricación mejorado.

- 30 [0067] La presente invención también concierne a un artículo moldeado que comprende una composición con uno de poli-D-láctido y poli-L-láctido unido a un mineral de arcilla aniónica y el otro de poli-D-láctido y poli-L-láctido no conectado al mineral de arcilla aniónica, el poliláctido conectado al mineral de arcilla aniónica comprendiendo de media al menos 6 unidades de dácilo.

El artículo moldeado se puede formar de cualquier manera.

Se hace referencia a los procesos de moldeo mencionados anteriormente.

[0068] A continuación, varias formas de realización preferidas de la presente invención serán expuestas.

- 35 No debería considerarse de ningún modo que la invención se limita a ello o por ello.

[0069] En una forma de realización de la presente invención, se proporciona una meixnerita que se intercala con poli-D-láctido.

La meixnerita se combina con poli-L-láctido en una cantidad de, por ejemplo, 1-15 % en peso, mediante mezcla.

La mezcla resultante es procesada mediante tratamiento de fusión para formar un artículo moldeado.

- 40 [0070] En otra forma de realización de la presente invención, se proporciona una meixnerita que se intercala con poli-D-láctido.

La meixnerita se combina con una mezcla de 50:50 de poli-D-láctido y poli-L-láctido en una cantidad de, por ejemplo, 1-15 % en peso, mediante mezcla.

- 45 El poli-D-láctido y poli-L-láctido tienen cada uno una pureza óptica de al menos un 85%, en particular al menos un 90%, todavía más en particular al menos un 95%.

La mezcla resultante es procesada mediante un tratamiento de fusión para formar un artículo moldeado.

[0071] En otra forma de realización de la presente invención, se proporciona una hidrotalcita intercalada con poli-D-láctido.

El material se combina con L-láctido, y el L-láctido se polimeriza en presencia de Sn-octoato, para formar poli-L-láctido, con una hidrotalcita intercalada con poli-D-láctido disperso en esta.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero que comprende uno de poli-D-láctido y poli-L-láctido intercalado en la capa intermedia de un mineral de arcilla aniónica y el otro de poli-D-láctido y poli-L-láctido no intercalado en la capa intermedia del mineral de arcilla aniónica.
- 5 2. Composición de polímero según la reivindicación 1, donde la composición comprende como poliláctido no intercalado en la capa intermedia de la arcilla aniónica una mezcla de poli-D-láctido y poli-L-láctido.
3. Composición de polímero según la reivindicación 2 donde en la mezcla de poli-D-láctido y poli-L-láctido la proporción entre los dos enantiomorfos es de entre 90:10 y 10:90, en particular entre 70:30 y 30:70, todavía más en particular de entre 40:60 y 60:40.
- 10 4. Composición de polímero según la reivindicación 1, donde el poliláctido intercalado en la capa intermedia de la arcilla aniónica es poli-D-láctido y el poliláctido no intercalado en la capa intermedia de la arcilla aniónica es poli-L-láctido.
5. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición comprende estereocomplejos de PLA con un punto de fusión de al menos 190°C,
- 15 6. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el uno de poli-D-láctido y poli-L-láctido intercalado en la capa intermedia del mineral de arcilla aniónica tiene un TADP (grado medio de polimerización teórico) de al menos 6, más en particular de al menos 8, todavía más en particular de al menos 10, expresado como unidades de lactil.
- 20 7. Composición de polímero según la reivindicación 1, donde el mineral de arcilla aniónica es una hidrotalcita o una meixnerita.
8. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el mineral de arcilla aniónica tiene una distancia entre las capas de la arcilla aniónica de al menos 1,0 nm, más preferiblemente al menos 1,5 nm, y de la forma más preferible al menos 2 nm.
- 25 9. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que adicionalmente comprende un polímero seleccionado del grupo de policarbonatos, poliésteres, polímeros de polivinilo, poli (met)acrilatos, poliamidas, polímeros derivados de polisacárido y mezclas de los mismos.
- 30 10. Proceso para la fabricación de una composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde un mineral de arcilla aniónica que comprende uno de poli-D-láctido y poli-L-láctido intercalado en su capa intermedia se combina con una composición que comprende el otro de poli-D-láctido y poli-L-láctido, o con un precursor de láctido para ello, donde, si un precursor de láctido se usa, la mezcla es posteriormente sometida a condiciones de polimerización para formar poliláctido.
11. Proceso según la reivindicación 10, donde un precursor de láctido se usa y un catalizador de polimerización está presente en la mezcla cuando se somete a condiciones de polimerización.
- 35 12. Método para la fabricación de un artículo moldeado que incluye las etapas de fusión de una composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, moldeo de la composición, y solidificación de la composición después del moldeo.
13. Método según la reivindicación 12, donde el paso de moldeo del material fundido se realiza poniendo el material en un molde, y solidificando el material fundido en el molde, o sometiendo el material a un paso de formación de película, y solidificando el material fundido en forma de película.
- 40 14. Método según la reivindicación 12, donde el paso de moldeo del material fundido se realiza sometiendo el mismo a un proceso de termomoldeo, y solidificando el material fundido en la forma proporcionada por el proceso de termomoldeo.
- 45 15. Artículo moldeado que comprende una composición de polímero comprendiendo uno de poli-D-láctido y poli-L-láctido intercalado en la capa intermedia de un mineral de arcilla aniónica y el otro de poli-D-láctido y poli-L-láctido no intercalado en la capa intermedia del mineral de arcilla aniónica.