

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 361**

51 Int. Cl.:
C08L 67/04 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)
C08K 5/5317 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05721500 .6**
96 Fecha de presentación: **25.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1736510**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.2006**

54 Título: **Composición de resina de ácido poliláctico**

30 Prioridad:
30.03.2004 JP 2004097361

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2012

73 Titular/es:
NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
7-1, KANDA NISHIKI-CHO 3-CHOME
CHIYODA-KU, TOKYO 101-0054, JP

72 Inventor/es:
OZAWA, Masaaki;
KAWAMURA, Yasuo y
KASAI, Mikio

74 Agente/Representante:
Fúster Olaguibel, Gustavo Nicolás

ES 2 379 361 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 ácido poliláctico.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de resina de ácido poliláctico. Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición de resina de ácido poliláctico que tiene una elevada tasa de cristalización y es excelente en la resistencia al calor y en la procesabilidad de formado.

Antecedentes de la técnica

10 Desde el punto de vista de la conservación del entorno natural, se han emprendido con empeño investigaciones sobre poliésteres alifáticos biodegradables en el entorno natural. De entre ellos, se cuenta con el ácido poliláctico como material de moldeo, por ejemplo, para materiales de envasado tales como un recipiente, películas o similares, materiales de tela tales como ropa, alfombras, materiales interiores para automóviles o similares, cubiertas o partes de productos eléctricos o electrónicos, y similares, ya que tiene un elevado punto de fusión de 160 a 180°C, y una transparencia excelente. Sin embargo, el ácido poliláctico tiene una baja tasa de cristalización, por lo que particularmente en el caso en el que se produce mediante moldeo por inyección, en el que no se lleva a cabo orientación, existen problemas ya que los productos moldeados son propensos a tener un bajo grado de cristalinidad y a deformarse a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea de aproximadamente 60°C. Con objeto de mejorar el grado de cristalinidad, se intenta un proceso en el que se incrementa la temperatura de moldeo durante el moldeo por inyección, y el tiempo de enfriamiento en el molde se prolonga en el tiempo, pero el proceso tiene un problema de productividad ya que se prolonga el ciclo de moldeo. Con objeto de producir composiciones de resina de ácido poliláctico con una alta productividad y usarlas para amplios propósitos, se intenta incrementar la tasa de cristalización y el grado de cristalinidad y mejorar la procesabilidad de formado y la resistencia térmica.

20 Como procedimiento para incrementar la tasa de cristalización de la resina de ácido poliláctico se conoce, por ejemplo, un proceso en el que se añade un nucleador cristalino. El nucleador cristalino acelera el crecimiento cristalino al convertirse en el núcleo de cristal primario del polímero cristalino y disminuir el tamaño del cristal, y mejorar la tasa de cristalización al mismo tiempo. Los nucleadores cristalinos desvelados para las resinas de ácido poliláctico incluyen partículas inorgánicas formadas por talco y/o nitruro de boro, con un diámetro de partícula de un nivel específico o inferior (véase el Documento Patente 1), compuestos amídicos con una fórmula específica (véase el Documento Patente 2), derivados de sorbitol con una fórmula específica (véase el Documento Patente 3), sales metálicas de ésteres del ácido fosfórico y/o compuestos de aluminio inorgánico básico. Estos procedimientos pueden mejorar la tasa de cristalización y el grado de cristalinidad. Sin embargo, en los últimos años, para la consecución de una mayor procesabilidad de formado y de resistencia térmica, se desean desarrollar nucleadores cristalinos más eficaces. Además, se sabe que las sales metálicas del ácido fosfónico, del ácido fosfonoso o similares son eficaces como nucleadores cristalinos para copolímeros en bloque de ésteres de poliéster (véase el Documento Patente 5).

Documento Patente 1: JP-A-8-3432 (1996) (Reivindicaciones)

35 Documento Patente 2: JP-A-1D-87975 (1998) (Reivindicaciones)

Documento Patente 3: JP-A-10-158369 (1998) (Reivindicaciones)

Documento Patente 4: JP-A-2003-192883 (2003) (Reivindicaciones)

Documento Patente 5: JP-A-58-108249 (1983) (Reivindicaciones)

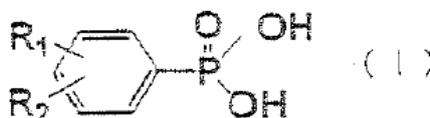
Descripción de la invención

40 Problema que debe resolver la invención

Como se mencionó anteriormente, se desea desarrollar nucleadores cristalinos eficaces para mejorar la procesabilidad de formado y la resistencia térmica para la producción de composiciones de resina de ácido poliláctico con una alta productividad y su utilización para amplios propósitos. Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina de ácido poliláctico en la que se añade un nucleador cristalino apropiado para acelerar la cristalización de la resina de ácido poliláctico.

Medios para resolver el problema

El objeto de la presente invención se consigue mediante el siguiente medio. Un primer aspecto de la presente invención es una composición de resina de ácido poliláctico que comprende una resina de ácido poliláctico, y una sal metálica de un compuesto fosforoso de fórmula (I)



50

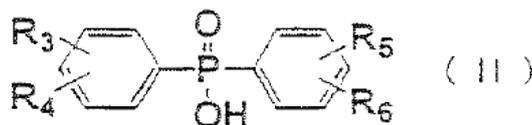
en la que R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes y son átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-10} o alcocarbonilo C_2-

10.

Ahora, las formas de realización preferidas del primer aspecto son como sigue.

- la sal metálica es una o más elegida del grupo formado por sal de litio, sal de sodio, sal de potasio, sal de calcio, sal de magnesio y sal de cinc;
- 5 - la sal metálica del compuesto fosforoso de fórmula (I) está contenida en una cantidad de 0,01 a 10,0 partes en masa basadas en 100 partes en masa de la resina de ácido poliláctico; y
- el diámetro medio de partícula de la sal metálica es de 0,05 a 10 μm , preferiblemente de 0,05 a 5 μm .

Un segundo aspecto de la presente invención es una composición de resina de ácido poliláctico que comprende resina de ácido poliláctico, y una sal metálica de un compuesto fosforoso de fórmula (II)



- 10 en la que R_3 , R_4 , R_5 y R_6 pueden ser iguales o diferentes y son átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-10} o alcoxicarbonilo C_{2-10} .

Ahora, las formas de realización preferidas del segundo aspecto son como sigue.

- la sal metálica es una o más elegidas del grupo formado por sal de litio, sal de sodio, sal de potasio, sal de calcio, sal de magnesio y sal de cinc;
- 15 - la sal metálica del compuesto fosforoso de fórmula (II) está contenida en una cantidad de 0,01 a 10,0 partes en masa basadas en 100 partes en masa de la resina de ácido poliláctico; y
- el diámetro medio de partícula de la sal metálica es de 0,05 a 10 μm , preferiblemente de 0,05 a 5 μm .

Efecto de la invención

- 20 La adición de la sal metálica del compuesto de fósforo específico como nucleador cristalino a una resina de ácido poliláctico hace posible mejorar la tasa de cristalización de la resina de ácido poliláctico y proporciona una composición de resina de ácido poliláctico excelente en resistencia al calor y en procesabilidad de formado.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

- 25 La resina de ácido poliláctico de la presente invención incluye homopolímeros o copolímeros de ácido poliláctico. Además, pueden mezclarse polímeros que comprenden homopolímeros o copolímeros de ácido poliláctico como componente principal con otras resinas. Las otras resinas incluyen resinas biodegradables distintas al ácido poliláctico, resinas sintéticas aplicables universalmente, plásticos modificados sintéticamente aplicables universalmente, y similares. En el caso en el que la resina de ácido poliláctico sea un copolímero, el estilo de la disposición del copolímero puede ser copolímero aleatorio, copolímero alternante, copolímero en bloque o copolímero injertado.

- 30 El ácido poliláctico no está específicamente limitado, e incluye, por ejemplo, el obtenido sometiendo lactida a una polimerización por apertura del anillo, o el obtenido sometiendo directamente la forma D, la forma L, el racemato o similares del ácido láctico a una policondensación. El número del peso molecular medio del ácido poliláctico es generalmente de aproximadamente 10.000 a 500.000. También pueden usarse resinas de ácido poliláctico reticuladas con un agente de reticulación mediante el uso de calor, luz, radiación o similares.

- 35 Los sustituyentes mostrados mediante R_1 y R_2 en la fórmula (I) del compuesto fosforoso de la fórmula de la presente invención incluyen átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-10} tales como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo o similares, alcoxicarbonilo C_{2-10} tales como etoxicarbonilo o similares. Estos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. Algunos ejemplos concretos son ácido fenilfosfónico, ácido 4-metilfenilfosfónico, ácido 4-etilfenilfosfónico, ácido 4-n-propilfenilfosfónico, ácido 4-i-propilfenilfosfónico, ácido 4-n-butilfenilfosfónico, ácido 4-i-butilfenilfosfónico, 4-t-butilfenilfosfónico, ácido 3,5-dietoxicarbonilfenilfosfónico, ácido 2,5-dietoxicarbonilfenilfosfónico, o similares.

- 45 Los sustituyentes mostrados mediante R_3 , R_4 , R_5 y R_6 en la fórmula (II) del compuesto fosforoso de la fórmula de la presente invención incluyen átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-10} tales como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo o similares, alcoxicarbonilo C_{2-10} tales como etoxicarbonilo o similares. Estos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. Algunos ejemplos concretos son ácido difenilfosfónico, ácido di-4-metilfenilfosfónico, ácido di-4-etilfenilfosfónico, ácido di-4-t-butilfenilfosfónico, ácido di-3,5-dietoxicarbonilfenilfosfónico, o similares.

Para las sales metálicas del compuesto fosforoso de (I) o (II) de la presente invención pueden usarse metales mono, di y trivalentes. En estas sales metálicas pueden usarse conjuntamente dos o más metales. Algunos ejemplos concretos de los metales incluyen litio, sodio, magnesio, aluminio, potasio, calcio, bario, cobre, cinc, cobalto, níquel o similares.

- 50 La proporción molar entre el compuesto fosforoso de fórmula (I) o (II) y el metal no está limitada específicamente, y generalmente la proporción molar del compuesto fosforoso/metal varía preferiblemente desde 1/2 hasta 2/1. Además, es preferible que el compuesto salino no contenga un compuesto o un metal con fósforo libre que no forme una sal.

El proceso para producir las sales metálicas del compuesto fosforoso de fórmula (I) o (II) no está limitado

5 específicamente, y generalmente las sales metálicas pueden obtenerse mezclando un compuesto fosforoso y un óxido, un hidróxido o una sal de un ácido orgánico de un metal en agua o en un disolvente orgánico, y haciéndolos reaccionar, filtrando o destilando a continuación el agua o el disolvente orgánico y secando como un polvo cristalino. Las sales metálicas también pueden obtenerse mezclando un compuesto fosforoso, un cloruro de un metal e hidróxido sódico en agua, y haciéndolos reaccionar para formar un precipitado de la sal metálica del compuesto fosforoso, y filtrando y secando a continuación. Cuando estos compuestos están disponibles comercialmente, pueden usarse los que estén disponibles comercialmente.

10 La cantidad añadida de la sal metálica del compuesto fosforoso de fórmula (I) o (II) es de 0,01 a 10,0 partes en masa, preferiblemente de 0,02 a 5,0 partes en masa, adicionalmente preferiblemente de 0,03 a 2,0 partes en masa, basadas en 100 partes de masa de la resina de ácido poliláctico. Cuando la cantidad añadida es inferior a 0,01 partes en masa, se hace difícil mejorar completamente la tasa de cristalización de la resina de ácido poliláctico. Por otro lado, incluso cuando la cantidad añadida es mayor de 10 partes en masa, la tasa de cristalización no mejora adicionalmente.

15 El diámetro medio de partícula de la sal metálica del compuesto fosforoso de fórmula (I) o (II) es preferiblemente de 10 μm o menos, más preferiblemente de 5 μm o menos. En esta memoria descriptiva, el diámetro medio de partícula (μm) es el 50% del diámetro del volumen (diámetro medio) determinado midiendo mediante un procedimiento de difracción y dispersión de láser basado en la teoría *Mie Theory*. Cuanto menor es el diámetro medio de partícula, es mejor ya que la tasa de cristalización tiende a mejorar.

20 Con objeto de obtener la sal metálica del compuesto fosforoso de fórmula (I) o (II) con un diámetro medio de partícula de 10 μm o menos, el polvo cristalino obtenido según el procedimiento mencionado anteriormente puede someterse a un proceso en una máquina de mezcla con una fuerza de cizallamiento, tal como una homomixer, una mezcladora Henschel, una mezcladora Loedige o similares, o un molino en seco, tal como un molino de bolas, un molino de disco con púas; un pulverizador, un inómizer, un molino a contrachorro o similares, para obtener un fino polvo, si fuera necesario. También puede someterse el polvo cristalino a un proceso en un molino en húmedo tal como un molino de bolas, un molino de microesferas, un molino de arena, un atritor (molino de bolas con agitador) o similares mediante el uso de agua, un disolvente orgánico que pueda mezclarse con el agua y una disolución mezclada de los mismos, para obtener un polvo fino. El límite inferior del tamaño del polvo molido es de 0,05 μm . Por lo tanto, el diámetro medio de partícula de la sal metálica del compuesto fosforoso de fórmula (I) o (II) es preferiblemente de 0,05 a 10 μm , más preferiblemente de 0,05 a 5 μm .

30 En la presente invención, el procedimiento para añadir la sal metálica del compuesto fosforoso de fórmula (I) o (II) en la resina de ácido poliláctico no está limitado específicamente, y puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento conocido. Por ejemplo, pueden mezclarse individualmente la resina de ácido poliláctico y cada componente en varias mezcladoras, y amasarse con una extrusora de tornillo simple o doble, o similares. El amasado se lleva a cabo generalmente a una temperatura de aproximadamente 150 a 220°C. También puede llevarse a cabo otro proceso en el que se produce un lote maestro que contiene cada componente a una elevada concentración, y se añade a la resina de ácido poliláctico. Además, la sal metálica del compuesto fosforoso de fórmula (I) o (II) puede añadirse en la etapa de polimerización de la resina de ácido poliláctico.

40 La composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención puede contener cualquier relleno inorgánico conocido. Los rellenos inorgánicos incluyen, por ejemplo, fibra de vidrio, fibra de carbono, talco, sílice, caolín, arcilla, wollastonita, perlas de vidrio, copos de vidrio, titanato potásico, carbonato cálcico, sulfato magnésico, óxido de titanio o similares. La forma de estos rellenos inorgánicos puede ser fibrosa, granular, laminar, acicular, esférica o pulverulenta. El relleno inorgánico puede usarse en una cantidad de 300 partes en masa o menos basadas en 100 partes en masa de la resina de ácido poliláctico.

45 La composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención puede contener cualquier ignífugo conocido. Los ignífugos incluyen, por ejemplo, ignífugos de halógeno tales como bromo o cloro, etc., ignífugos de antimonio tales como trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio o similares, ignífugos inorgánicos tales como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, compuestos de silicón, etc., ignífugos de fósforo tales como fósforo rojo, ésteres de ácido fosfórico, polifosfato amónico, fosfaceno o similares, ignífugos de melamina tales como melamina, melam, melem, melon, cianurato de melamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, sal doble de polifosfato de melamina, melam, melem, alquilfosfonato de melamina, fenilfosfonato de melamina, sulfato de melamina, metansulfonato de melam o similares, fluororresinas tales como PTFE o similares. El ignífugo puede usarse en una cantidad de 200 partes en masa o menos basadas en 100 partes en masa de la resina de ácido poliláctico.

55 Además de los componentes mencionados anteriormente, pueden usarse conjuntamente diversos aditivos que se usan generalmente en la producción de resinas sintéticas generales, por ejemplo, termoestabilizantes, fotoestabilizantes, absorbentes de luz ultravioleta, antioxidantes, mejoradores de impacto, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, lubricantes de troquel, lubricantes, plastificantes, agentes compatibilizantes, agentes de soplado, perfumes, agentes antibacterianos y antifúngicos, diversos agentes de acoplamiento tales como agentes de acoplamiento de silano, de titanio, de aluminio, etc., y otros nucleadores cristalinos, y similares.

60 Cuando la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención se usa para moldeo, pueden producirse fácilmente diversos productos moldeados mediante el uso de procesos de moldeo habituales tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo a vacío, moldeo por compresión o similares.

Ejemplos

A continuación se describen la presente invención con más detalle según los ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplo Sintético 1 (Síntesis de fenilfosfonato de magnesio)

Se mezclaron 1,58 g (10,0 mmol) de ácido fenilfosfónico (elaborado por Nissan Chemical industries, Ltd.), 0,583 g (10,0 mmol) de hidróxido magnésico y 41 g de agua, se agitaron a 80°C durante 3 horas, después se destiló el agua a presión reducida y se secó 200°C para obtener 1,78 g (rendimiento del 99%) del producto deseado como un cristal blanco. Temperatura de descomposición: 524°C.

5 Ejemplo Sintético 2 (Síntesis de fenilfosfonato sódico)

Se añadieron en 1,58 g (10,0 mmol) de ácido fenilfosfónico (elaborado por Nissan Chemical industries, Ltd.), 20 mL (10,0 mmol) de hidróxido sódico 0,5 N, se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos y después se destiló el agua a presión reducida y se secó para obtener 1,78 g (rendimiento del 99%) del producto deseado como un cristal blanco. Temperatura de descomposición: 480°C.

10 Ejemplo Sintético 3 (Síntesis de fenilfosfonato de cinc)

Se mezclaron 1,58 g (10,0 mmol) de ácido fenilfosfónico (elaborado por Nissan Chemical industries, Ltd.), 2,20 g (10,0 mmol) de acetato de cinc dihidratado y 72 g de agua, se agitaron a 80°C durante 3 horas, después la suspensión resultante se filtró, el ácido acético de la torta húmeda se lavó completamente con agua, y a continuación se secó a 150°C para obtener 2,17 g (rendimiento del 98%) del producto deseado como un cristal blanco. Temperatura de descomposición: 541°C. El diámetro medio de partícula era de 4,4 µm con un medidor de la distribución del tamaño de partícula por difracción de láser (elaborado por Seishin Enterprise Co., Ltd., PRO-7000S).

Ejemplo Sintético 4 (Síntesis de 4-t-butilfenilfosfonato disódico)

En un matraz se colocaron 50,0 g (234 mmol) de 1-bromo-4-t-butilbenceno (elaborado por Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., número de producto B1727), 77,6 g (468 mmol) de fosfonato de trietilo y 3,3 g (19 mmol) de cloruro de paladio, y la disolución de reacción se puso a reflujo a 150°C. Después de 7 horas se detuvo el calentamiento, se enfrió hasta temperatura ambiente y después se extrajo con 1,2-dicloroetano, a continuación el extracto se lavó con agua, la fase orgánica se concentró para obtener fosfonato de dietil-4-t-butilfenilo bruto.

A continuación se añadieron 220 g (2,1 mol) de ácido clorhídrico concentrado a la mezcla obtenida de fosfonato de dietil-4-t-butilfenilo bruto, y se calentó a 110°C. Después de 12 horas se detuvo el calentamiento y se enfrió hasta la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se disolvió en etanol y se filtró, permitiendo así la eliminación de los compuestos de paladio. El filtrado se concentró como tal, y se secó a vacío para obtener 18,7 g de ácido 4-t-butilfenilfosfónico, que era el compuesto deseado (punto de fusión 193-194°C, sólido blanco, rendimiento del 37% (rendimiento a partir de 1-bromo-4-t-butilbenceno)).

Se añadieron y disolvieron 8,50 g (39,7 mmol) del ácido 4-t-butilfenilfosfónico obtenido en una disolución mezclada de 150 mL de agua y 50 mL de metanol. A la disolución resultante se añadió una disolución acuosa de 3,18 g (79,4 mmol) de hidróxido sódico en 50 mL de agua, gota a gota, y se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. A continuación el disolvente se destiló a presión reducida y se secó para obtener 10,3 g (rendimiento del 100%) del producto deseado como un cristal blanco. Temperatura de descomposición: 484°C.

Ejemplo Sintético 5 (Síntesis de difenilfosfinato sódico)

En 2,18 g (10,0 mmol) de ácido difenilfosfínico (elaborado por Aldrich Inc., número de producto 10, 852-9), se añadieron 20 mL (10,0 mmol) de hidróxido sódico 0,5 N, se agitaron a temperatura ambiente durante 10 minutos, después el agua se destiló a presión reducida. El sólido obtenido se lavó con una pequeña cantidad de metanol y se secó para obtener 2,35 g (rendimiento del 98%) del producto deseado como un cristal blanco. Temperatura de descomposición: 459°C.

40 Ejemplo Sintético 6 (Síntesis de fenilfosfonato de cinc)

En el recipiente de un molino de perlas de vidrio con un volumen de 900 mL, se cargaron 1.000 g de perlas de circonio de 1 mm de diámetro, además se mezclaron 17,0 g (108 mmol) de ácido fenilfosfónico (elaborado por Nissan Chemical industries, Ltd.), 8,78 g (108 mmol) de óxido de cinc y 231 g de agua, se agitaron a 170 rpm durante 20 horas a temperatura ambiente. A continuación la suspensión se separó de las perlas de circonio, y la suspensión separada se filtró, y la torta húmeda se lavó completamente con agua. A continuación la suspensión se secó a 150°C para obtener 23,4 g (rendimiento del 98%) del producto deseado como un cristal blanco. El diámetro medio de partícula era de 1,1 µm con un medidor de la distribución del tamaño de partícula por difracción de láser (elaborado por Seishin Enterprise Co., Ltd., PRO-7000S).

Ejemplo 1

A una disolución al 5% en masa de ácido poliláctico (número de peso molecular medio 72.000, punto de fusión 164°C) en cloroformo, se añadió el fenilfosfonato de magnesio sintetizado en el Ejemplo Sintético 1 en una cantidad del 1% en masa basada en la cantidad de ácido poliláctico, y se dispersó homogéneamente. A continuación, a partir de la disolución resultante, se vaporizó cloroformo a 50°C sobre una placa de petri para obtener una muestra en forma de película. La muestra se cortó en trozos pequeños, la temperatura se elevó hasta 200°C a 10°C/min, y se mantuvo en ese estado durante 5 minutos, y después se llevó a cabo la medición mediante DSC (elaborado por Seiko Instruments Inc., DSC-200) enfriando a 2°C/min. Se determinó un valor calorífico ΔH a partir del área del pico calorífico que surge a partir de la cristalización del ácido poliláctico observada durante el enfriamiento, y se determinó la temperatura de cristalización T_c a partir del ápice del pico calorífico de temperatura. Los datos de la medición por DSC se muestran en la Fig.1, y los resultados se muestran en la Tabla 1. Algunos ejemplos según la presente invención mostraron un valor calorífico incrementado acompañado por una cristalización y una elevada temperatura de

cristalización en comparación con los Ejemplos Comparativos. Por lo tanto, se concluye que la composición de la presente invención tiene una tasa de cristalización incrementada.

Ejemplo 2

5 Los procedimientos se llevaron a cabo de forma similar al Ejemplo 1 excepto porque se usó el fenilfosfonato sódico sintetizado en el Ejemplo Sintético 2 en lugar del fenilfosfonato magnésico sintetizado en el Ejemplo Sintético 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

10 Los procedimientos se llevaron a cabo de forma similar al Ejemplo 1 excepto porque se usó el fenilfosfonato de cinc sintetizado en el Ejemplo Sintético 3 en lugar del fenilfosfonato magnésico sintetizado en el Ejemplo Sintético 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Los procedimientos se llevaron a cabo de forma similar al Ejemplo 1 excepto porque se usó el 4-t-butilfenilfosfonato disódico sintetizado en el Ejemplo Sintético 4 en lugar del fenilfosfonato magnésico sintetizado en el Ejemplo Sintético 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 **Ejemplo 5**

Los procedimientos se llevaron a cabo de forma similar al Ejemplo 1 excepto porque se usó el difenilfosfinato sódico sintetizado en el Ejemplo Sintético 5 en lugar del fenilfosfonato magnésico sintetizado en el Ejemplo Sintético 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

20 Los procedimientos se llevaron a cabo de forma similar al Ejemplo 1 excepto porque se usó el fenilfosfonato de cinc sintetizado en el Ejemplo Sintético 6 en lugar del fenilfosfonato magnésico sintetizado en el Ejemplo Sintético 1. El valor calorífico ΔH era de 43,7 (J/g) y la temperatura de cristalización T_c era de 133°C.

Ejemplo Comparativo 1

25 Los procedimientos se llevaron a cabo de forma similar al Ejemplo 1 excepto porque no se usó el fenilfosfonato magnésico sintetizado en el Ejemplo Sintético 1. Los datos de la medición por DSC se muestran en la Fig. 2. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

30 Los procedimientos se llevaron a cabo de forma similar al Ejemplo 1 excepto porque se usó talco (diámetro medio de partícula de 3,5 μm) en lugar del fenilfosfonato magnésico sintetizado en el Ejemplo Sintético 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Nucleador cristalino	ΔH (J/g)	T_c (°C)
Ejemplo 1	Fenilfosfonato magnésico	41,6	128
Ejemplo 2	Fenilfosfinato sódico	40,3	122
Ejemplo 3	Fenilfosfonato de cinc	42,1	131
Ejemplo 4	4-t-butilfenilfosfonato disódico	42,2	128
Ejemplo 5	Difenilfosfinato sódico	37,7	113
Ejemplo Comparativo 1	Ninguno	Sin pico	Sin pico
Ejemplo Comparativo 2	Talco	33,9	112

35 La adición de la sal metálica del compuesto fosforoso específico como un nucleador cristalino a una resina de ácido poliláctico hace posible mejorar la tasa de cristalización de la resina de ácido poliláctico y proporciona una composición de resina de ácido poliláctico excelente en la resistencia al calor y en la procesabilidad de formado.

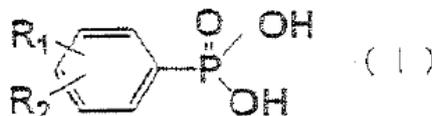
Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 son los datos de la medición por DSC del Ejemplo 1. La DSC [*Differential scanning calorimetry*,

5 calorimetría diferencial de barrido] (mW) y la TEMP [temperatura] (°C) se muestran en ordenadas, y el tiempo [Time] (min) se muestra en abscisas. Además, 1 muestra la curva de la calorimetría diferencial de barrido (DSC frente al tiempo), y 2 muestra la curva de temperatura (TEMP frente al tiempo). La Fig. 2 son los datos de la medición por DSC del Ejemplo Comparativo 1. La DSC [*Differential scanning calorimetry*, calorimetría diferencial de barrido] (mW) y la TEMP [temperatura] (°C) se muestran en ordenadas, y el tiempo [Time] (min) se muestra en abscisas. Además, 1 muestra la curva de la calorimetría diferencial de barrido (DSC frente al tiempo), y 2 muestra la curva de temperatura (TEMP frente al tiempo).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de ácido poliláctico que comprende una resina de ácido poliláctico, y una sal metálica de un compuesto fosforoso de fórmula (I)



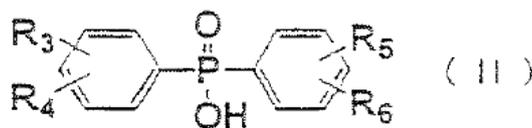
5 en la que R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes y son átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ o alcóxicarbonilo C₂₋₁₀.

2. La composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, en la que la sal metálica es una o más elegida del grupo formado por sal de litio, sal de sodio, sal de potasio, sal de calcio, sal de magnesio y sal de cinc.

10 3. La composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, en la que la sal metálica del compuesto fosforoso de fórmula (I) está contenida en una cantidad de 0,01 a 10,0 partes en masa basadas en 100 partes en masa de la resina de ácido poliláctico.

4. La composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, en la que el diámetro medio de partícula de la sal metálica es de 0,05 a 10 μm, medido según el procedimiento de la descripción.

15 5. Una composición de resina de ácido poliláctico que comprende una resina de ácido poliláctico, y una sal metálica de un compuesto fosforoso de fórmula (II)



en la que R₃, R₄, R₅ y R₆ pueden ser iguales o diferentes y son átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ o alcóxicarbonilo C₂₋₁₀.

20 6. La composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 5, en la que la sal metálica es una o más elegida del grupo formado por sal de litio, sal de sodio, sal de potasio, sal de calcio, sal de magnesio y sal de cinc.

7. La composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 5, en la que la sal metálica del compuesto fosforoso de fórmula (II) está contenida en una cantidad de 0,01 a 10,0 partes en masa basadas en 100 partes en masa de la resina de ácido poliláctico.

25 8. La composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 5, en la que el diámetro medio de partícula de la sal metálica es de 0,05 a 10 μm, medido según el procedimiento de la descripción.

FIG. 1

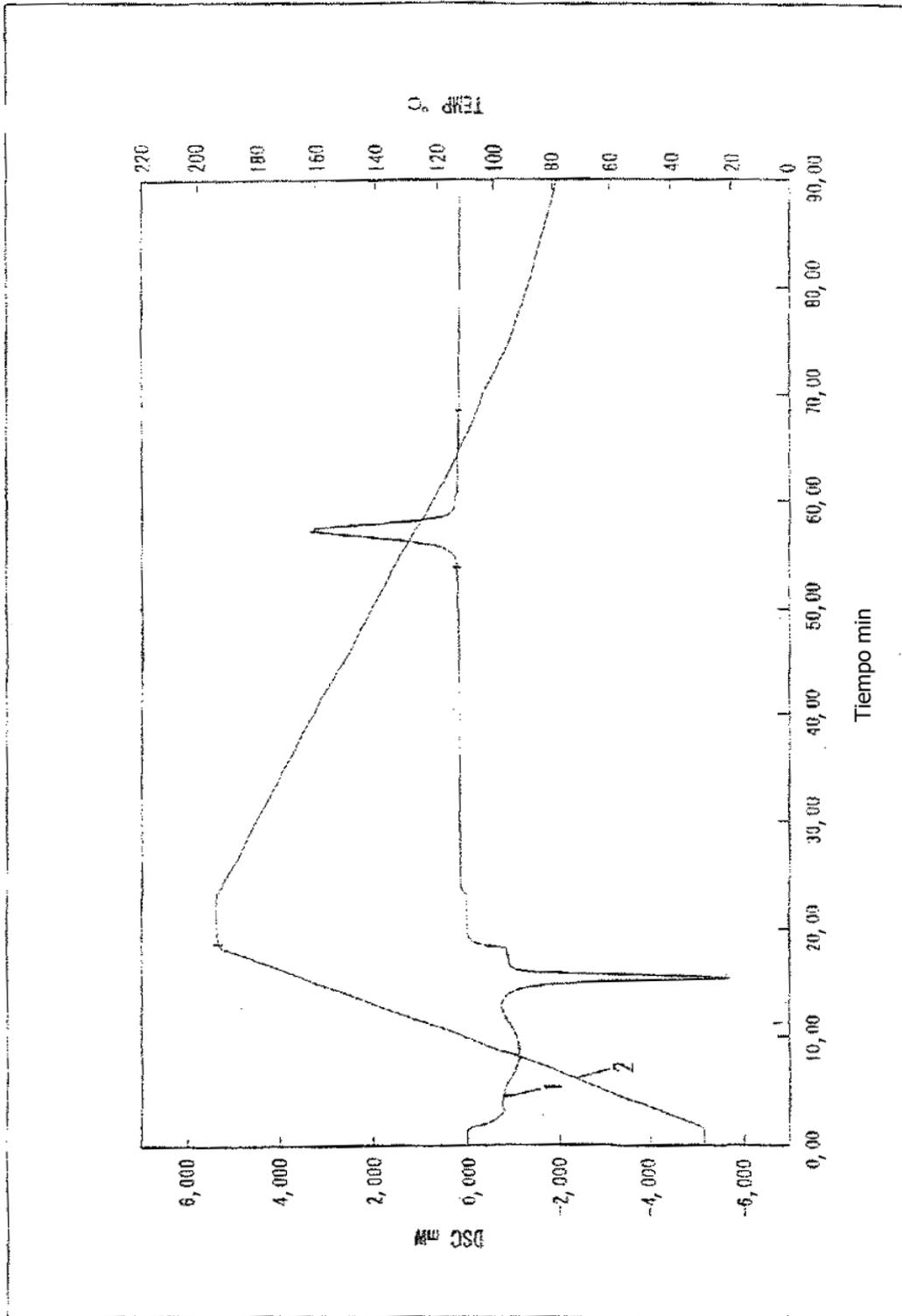


FIG. 2

