

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 898**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2005 E 05788614 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2012 EP 1773586**

54 Título: **Polímeros de ácido láctico ramificados y métodos para preparar los mismos**

30 Prioridad:

23.06.2004 US 582156 P

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

12.03.2013

73 Titular/es:

**NATUREWORKS LLC (100.0%)
15305 MINNETONKA BLVD
MINNETONKA MN 55345, US**

72 Inventor/es:

**RANDALL, JED RICHARD;
CINK, KEVIN y
SMITH, JEFFREY C.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 397 898 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

Polímeros de ácido láctico ramificados y métodos para preparar los mismos

5 Esta solicitud reclama los beneficios de la solicitud provisional de los Estados Unidos 60/582.156, presentada el 23 de junio de 2004.

Esta invención se refiere a polímeros poliláctidos que tienen propiedades reológicas modificadas y a métodos para la fabricación de esos polímeros poliláctidos.

10 El interés comercial en los polímeros poliláctidos (también conocidos como ácido poliláctico o PLA), está aumentando rápidamente. A menos que sean modificados de alguna manera, estos polímeros PLA son moléculas lineales y se comportan como materiales termoplásticos. Son útiles para la fabricación de diversas películas, fibras y otros productos. Los PLA ofrecen las ventajas significativas de derivar de recursos renovables (el ácido láctico se puede preparar a partir de carbohidratos de las plantas como dextrosa) y de ser biodegradables. Sin embargo, las propiedades reológicas de estos polímeros son tales que pueden ser difíciles de procesar en ciertas aplicaciones. Esta dificultad de procesamiento ha limitado hasta el momento las aplicaciones para las cuales se pueden utilizar estos polímeros. Por ejemplo, en el recubrimiento por extrusión, malas propiedades reológicas conducen a fenómenos como estrechamiento (neck-in) e inestabilidad al estiramiento (resonancia de estiramiento y onda de borde). Las malas propiedades reológicas hacen muy difícil fabricar artículos moldeados por soplado, y hacen colapsar las espumas extruidas porque las ventanas operativas son extremadamente estrechas.

25 La propiedad reológica de mayor interés es a menudo la elasticidad del fundido, que a menudo se expresa como "resistencia a la fusión". En términos generales, es deseable que un polímero termoplástico forme un fundido que tenga un coeficiente de viscosidad de cizallamiento razonablemente bajo para que pueda ser procesado fácilmente. Al mismo tiempo, el polímero fundido debe poseer suficiente fuerza y/o estabilidad dimensional para que, una vez que tenga una forma deseada, pueda mantener esa forma y en algunos casos incluso se lo pueda trabajar hasta que tenga tiempo de enfriarse y endurecerse. Como regla general, se puede aumentar la resistencia a la fusión de una resina termoplástica incrementando su peso molecular. Sin embargo, esto también aumenta el coeficiente de viscosidad de cizallamiento de modo que los beneficios de una mayor resistencia a la fusión son compensados a veces por una mayor fuerza necesaria para dar forma al polímero en primer lugar. La mayor fuerza necesaria requiere, como mínimo, un mayor consumo de energía para procesar el polímero. En algunos casos, esto significa que se necesita equipo más pesado y más caro, o bien que se deben reducir las tasas/velocidades de procesamiento. Además, aumentar el peso molecular tiende a aumentar las temperaturas de procesamiento que se requieren y esto exacerba la degradación del polímero.

40 En consecuencia, los intentos por mejorar las características de procesamiento de PLA han tendido a centrarse en la introducción de ramificación de cadena larga a través de algún mecanismo. Por ejemplo, se ha intentado copolimerizar láctido con una grasa o un aceite epoxidados, como se describe en la patente de los Estados Unidos N° 5.359.026, o con un comonomero de lactona bicíclica, como se describe en WO 02/100921A1. Se ha propuesto tratar PLA con peróxido, como se describe en la patente de los Estados Unidos N° 5.594.095 y 5.798.435 y utilizar determinados iniciadores polifuncionales en su polimerización como se describe en las patentes de los Estados Unidos N° 5.210.108 y 5.225.521 para Spinu, GB 2277324 y EP 632 081.

45 Desafortunadamente, ninguno de esos métodos es totalmente satisfactorio. En algunos casos, las propiedades reológicas del polímero no mejoran tanto como se desea. Se pueden obtener buenas mejoras reológicas en otros casos, pero el proceso de fabricación es difícil de controlar, lo que hace difícil elaborar el producto deseado de manera reproducible. A veces, las reactividades disímiles del agente de ramificación y el éster o carbonato monocíclico resultan en un sistema que no se copolimeriza bien. Esto es particularmente cierto en el caso del láctido. Aún en otros casos, los pasos necesarios para inducir la ramificación pueden interferir con la polimerización. Esto puede derivar en mayores tiempos de polimerización, una calidad del producto desigual y otros problemas.

55 Se pueden obtener buenas propiedades cuando el láctido se copolimeriza con un comonomero de lactona bicíclica, pero el comonomero es caro y se debe tener cuidado para evitar que gelifique. Las propiedades del copolímero en este caso son muy sensibles a los niveles de comonomero y es necesario un cuidadoso control para obtener las propiedades reológicas deseadas. Además, debido a que la lactona bicíclica se copolimeriza con el láctido, el método no se adapta bien a la modificación de polímeros preparados por separado. En la mayoría de los casos, el copolímero se debe preparar como un producto especial.

60 Sería deseable proporcionar un polímero PLA procesable por fusión que tenga mejores propiedades reológicas, en relación con las de las resinas PLA lineales, que se pueden preparar convenientemente con propiedades reológicas predecibles y reproducibles.

En un aspecto, esta invención es una resina poliláctida procesable por fusión que contiene ramificación de cadena

larga, que consiste en el producto de reacción entre una resina poliláctida que posee grupos hidroxilo o ácido carboxílico terminales, o a la vez grupos hidroxilo y ácido carboxílico terminales, y un polímero o copolímero de acrilato que contiene un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 grupos epóxido libres/molécula.

5 En un segundo aspecto, esta invención es un método de introducción de ramificación de cadena larga en una resina poliláctida procesable por fusión, que comprende calentar una mezcla de una resina poliláctida procesable por fusión que tenga una temperatura de transición de al menos 40 °C y grupos hidroxilo o ácido carboxílico terminales, o a la vez grupos hidroxilo y ácido carboxílico terminales, con un polímero o un copolímero de acrilato que contenga un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 grupos epóxido libres/molécula, hasta una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea de la resina poliláctida. El método del segundo aspecto es útil para producir la resina del primer aspecto.

15 Esta invención proporciona un método sorprendentemente flexible y eficaz para producir resinas PLA ramificadas. La reacción de ramificación se puede incorporar en procedimientos de procesamiento por fusión corrientes, si se desea.

20 Se puede obtener un excelente control de las propiedades reológicas del producto con esta invención, sin ninguna gelificación o con una gelificación mínima incluso cuando se usan niveles altos del polímero o copolímero de acrilato. Las resinas PLA ramificadas tienen propiedades reológicas modificadas en relación con las resinas no ramificadas correspondientes, y se procesan por fusión más fácilmente en diversas aplicaciones. Los polímeros ramificados presentan por ejemplo, un menor estrechamiento y una mayor estabilidad de la trama cuando se los procesa en recubrimiento por extrusión, en comparación con las resinas PLA lineales correspondientes, y se procesan más fácilmente en extrusión de películas y láminas, espumación, moldeo por soplado y operaciones de espumación asistida por extrusión.

25 En otro aspecto, esta invención es una mezcla seca de (1) una resina poliláctida procesable por fusión que posee grupos hidroxilo o ácido carboxílico terminales, o a la vez grupos hidroxilo y ácido carboxílico terminales, y (2) un polímero o copolímero de acrilato sólido que contiene un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 grupos epóxido libres/molécula. Esta mezcla seca se puede procesar mediante diversas operaciones de procesamiento por fusión para introducir ramificación de cadena larga en una resina poliláctida durante la operación de procesamiento por fusión, de modo que no sean necesarias operaciones de ramificación y de procesamiento por fusión separadas. El uso de la mezcla seca elimina o simplifica además los pasos de dosificación durante las operaciones de procesamiento por fusión y ayuda a formar un producto uniforme.

30 En un cuarto aspecto, esta invención es una resina PLA que contiene grupos epóxido libres. Esta resina PLA consiste convenientemente en un producto de reacción de una resina PLA y de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 20 moles por mol de resina PLA de un polímero o copolímero de acrilato que contiene un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 grupos epóxido libres/molécula. La resina PLA que contiene epóxido de este aspecto, es particularmente útil como material de una "mezcla madre" que se puede preparar y mezclar con polímeros no ramificados en el paso de procesamiento por fusión, para obtener un nivel de ramificación deseado. Además, la resina PLA que contiene epóxido es útil como un compatibilizador reactivo o como una capa reactiva de "unión" en la coextrusión y aplicaciones semejantes.

35 Para los fines de esta invención, los términos "poliláctido", "ácido poliláctico" y "PLA" se usan indistintamente para indicar polímeros que tienen unidades repetidas de la estructura $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)-$, independientemente de cómo esas unidades repetidas se forman en el polímero. La resina PLA contiene preferentemente al menos 50%, como por ejemplo al menos 80%, al menos 90%, al menos 95% o al menos 98% en peso de esas unidades repetidas.

40 Una resina PLA preferida es un polímero o copolímero de láctido. Ciertos hidroxiácidos, particularmente α -hidroxiácidos como el ácido láctico, existen en dos enantiómeros ópticos, que se denominan generalmente enantiómeros "D" y "L". Tanto el ácido láctico D- como el L- se pueden producir en procesos de síntesis, en tanto los procesos de fermentación generalmente (pero no siempre) tienden a favorecer la producción del enantiómero L. El láctido existe de manera similar en diversas formas enantioméricas, es decir, "L-láctido", que es un dímero de dos moléculas de ácido L-láctico, "D-láctido", que es un dímero de dos moléculas de ácido D-láctico y "meso-láctido", que es un dímero formado por una molécula de ácido L-láctico y una molécula de ácido D-láctico. Además, mezclas 50/50 de L-láctido y D-láctido que tienen una temperatura de fusión de aproximadamente 126 °C a menudo se denominan "D,L-láctido". Los polímeros de cualquiera de esas formas de láctido, o de sus mezclas, son útiles en esta invención. Una mayor pureza óptica (es decir, concentraciones mayores del enantiómero predominante, que puede ser el enantiómero D- o el enantiómero L-) tiende a causar que el polímero sea más cristalino. Cuando se desea un polímero semicristalino, es preferible que el polímero contenga sólo unidades enantioméricas de ácido L- o D-láctico o de lo contrario que contenga una mezcla de ambas unidades de ácido L- y D-láctico en la cual uno de los enantiómeros (L- o D-) constituya a lo sumo 5 mol %, preferentemente hasta aproximadamente 3 mol %, más preferentemente hasta aproximadamente 2 mol %, y especialmente hasta aproximadamente 1,6 mol por ciento de las unidades repetidas polimerizadas. Los copolímeros semicristalinos particularmente preferidos contienen entre

98.4 y 100% del isómero L y entre 0 y 1.6% del enantiómero D (basado en los moles totales de unidades repetidas de ácido láctico). Cuando se desean polímeros más amorfos, la relación entre las unidades repetidas enantioméricas predominantes y las otras unidades repetidas en el copolímero, es adecuadamente entre aproximadamente 80:20 y aproximadamente 98:2, preferentemente entre 88:12 y 98:2, especialmente entre aproximadamente 90 y aproximadamente 98% de los enantiómeros L y correspondientemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 2% de los enantiómeros D (basado en los moles totales de unidades repetidas enantioméricas del ácido láctico). Generalmente, la selección de las relaciones entre los enantiómeros dependerá de la aplicación particular y/o de las propiedades deseadas del copolímero. En general, cuanto mayor la cristalinidad, mayor el rendimiento térmico, la estabilidad dimensional y el módulo del copolímero.

Se prepara un láctido preferido polimerizando ácido láctico para formar un prepolímero y después se despolimeriza el prepolímero y simultáneamente se destila el láctido que se genera. Dicho proceso se describe en la patente de los Estados Unidos N° 5.274.073 para Gruber et al., que se incorpora en este documento por referencia.

La resina PLA puede contener además unidades repetidas derivadas de otros monómeros que son copolimerizables con láctido o ácido láctico, como óxidos de etileno (incluido óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de tetrametileno y análogos) o lactonas o carbonatos cíclicos. Las unidades repetidas derivadas de esos otros monómeros pueden estar presentes en disposiciones en bloque y/o al azar. Esas otras unidades repetidas constituyen adecuadamente hasta el 10% en peso de la resina PLA, preferentemente entre aproximadamente 0 y aproximadamente 5% en peso de la resina PLA. Se prefiere que cualquiera de dichos comonómeros no introduzca puntos de ramificación en la resina PLA, porque esto dificulta el control de sus propiedades reológicas.

La resina PLA también puede contener residuos de un compuesto iniciador, que se usa a menudo durante el proceso de polimerización para proporcionar control sobre el peso molecular. Dichos iniciadores adecuados incluyen, por ejemplo, agua, alcoholes, éteres glicólicos, compuestos polihidroxi de distintos tipos (como etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrol, polímeros de butadieno terminados en hidroxilo y similares).

Sin embargo, la resina PLA contiene, en promedio, de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 2.0 grupos carboxilo terminales/molécula. Dichas resinas PLA se forman convenientemente utilizando un compuesto iniciador que contenga uno o más grupos carboxilo o que contenga uno o más grupos carboxilo y uno o más grupos hidroxilo. El ácido láctico o los dímeros u oligómeros del ácido láctico son iniciadores especialmente adecuados. Se cree que los grupos carboxilo terminales de la resina PLA reaccionan preferencialmente con los grupos epoxi del copolímero para formar la resina PLA ramificada deseada. Por otra parte, las resinas PLA que tienen en promedio mucho más de aproximadamente 1 grupo carboxilo/molécula son más propensas al entrecruzamiento y por lo tanto a la formación de geles. Un equilibrio entre obtener una ramificación fácil y evitar los geles, se logra fácilmente cuando la resina PLA contiene de aproximadamente 0.8 a aproximadamente 1.5 grupos carboxilo terminales/molécula, más preferentemente de aproximadamente 0.9 a aproximadamente 1.25 grupos carboxilo terminales/molécula y especialmente de aproximadamente 0.95 a aproximadamente 1.1 grupos carboxilo terminales/molécula. Dichas resinas PLA también contendrán grupos terminales no carboxilo, habitualmente grupos terminales hidroxilo. Estos grupos terminales hidroxilo son menos reactivos con grupos epóxido de lo que son los grupos carboxilo. Las condiciones de reacción se seleccionan fácilmente de modo que los grupos carboxilo terminales reaccionen con el copolímero, pero los grupos hidroxilo terminales permanezcan sustancialmente sin reaccionar. Esto permite la ramificación evitando el entrecruzamiento y la formación de gel.

La resina PLA tiene de manera ventajosa un peso molecular promedio en número (PM_n), previo a la ramificación por reacción con el polímero o copolímero de acrilato, de aproximadamente 10 000, preferentemente de aproximadamente 30 000, más preferentemente de aproximadamente 40 000 a aproximadamente 500 000, preferentemente a aproximadamente 300 000, más preferentemente a aproximadamente 250 000, según se mide por la técnica de GPC (cromatografía de filtración en gel) descrita más adelante.

Un proceso particularmente adecuado para preparar PLA mediante polimerización de láctido se describe en las patentes de los Estados Unidos N° 5.247.059, 5.258.488 y 5.274.073. Este proceso de polimerización preferido incluye habitualmente un paso de desvolatilización durante el cual se reduce el contenido de láctido libre del polímero, preferentemente a menos de 1% en peso y más preferentemente a menos de 0.5% en peso. Para producir un polímero láctido estable a la fusión, se prefiere eliminar o desactivar el catalizador al final del proceso de polimerización. Esto se puede hacer precipitando el catalizador o preferentemente agregando al polímero una cantidad eficaz de un desactivante. La desactivación del catalizador se realiza adecuadamente agregando un desactivante al recipiente de polimerización, preferentemente antes del paso de desvolatilización. Los desactivantes adecuados incluyen ácidos carboxílicos, de los cuales el preferido es el ácido poliacrílico; hidrazidas alquílicas, arílicas y fenólicas impedidas estéricamente; amidas de ácidos alifáticos y aromáticos mono y dicarboxílicos; amidas cíclicas, hidrazonas y bis-hidrazonas de aldehídos alifáticos y aromáticos, hidrazidas de ácidos alifáticos y aromáticos mono y dicarboxílicos, derivados bis-acilados de hidrazina, compuestos de fosfito y compuestos heterocíclicos.

El polímero o copolímero de acrilato se caracteriza por ser sólido a 23 °C, por tener un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 grupos epóxido libres/molécula (por ejemplo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 o de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 grupos epóxido libres/molécula) y por ser un producto de polimerización de al menos un monómero de acrilato o metacrilato epoxi funcional, preferentemente copolimerizado con al menos un monómero adicional.

El polímero o copolímero de acrilato tiene adecuadamente un peso molecular por grupo epóxido de aproximadamente 150 a aproximadamente 700, por ejemplo de aproximadamente 200-500 o de aproximadamente 200-400. El polímero o copolímero de acrilato tiene adecuadamente un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1000-6000, por ejemplo de aproximadamente 1500-5000 o de aproximadamente 1800-3000.

El monómero epoxi funcional contiene un grupo epóxido y al menos un grupo acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-$) o metacrílico ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-$). El acrilato de glicidilo y el metacrilato de glicidilo son ejemplos de dichos monómeros epoxi funcionales. El monómero adicional puede ser, por ejemplo, un monómero metacrílico, un monómero acrílico, un monómero aromático vinílico o una mezcla de dos o más de estos. El monómero adicional es "no funcional", mediante lo cual se quiere dar a entender que el monómero adicional carece de grupos que puedan reaccionar con una resina PLA, particularmente grupos que sean reactivos con grupos terminales hidroxilo o carboxilo de la resina. El monómero adicional puede ser, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxibutilo, estireno, vinil naftaleno y análogos, o mezclas de dos o más de los precedentes. Los copolímeros preferidos son los copolímeros del monómero acrílico o metacrílico epoxi funcional, al menos un monómero de acrilato o metacrilato adicional y un monómero aromático vinílico como estireno.

El polímero o copolímero de acrilato se prepara convenientemente según procesos de polimerización descritos en la patente de los Estados Unidos N° 6.552.144.

Los copolímeros de acrilato adecuados se pueden obtener comercialmente de Johnson Polymers, Inc. bajo la marca registrada Joncryl®. Los productos particularmente preferidos incluyen los polímeros Joncryl® 4300, Joncryl® 4368 y Joncryl® 4369.

Para formar una ramificación de cadena larga se usa hasta aproximadamente 0.5 moles del polímero o copolímero de acrilato por mol de resina PLA. A niveles de hasta aproximadamente 0.5 mol/mol, se acoplarán un promedio de dos resinas PLA por cada molécula de polímero o copolímero de acrilato (suponiendo que cada molécula de resina PLA reacciona en promedio monofuncionalmente con el copolímero a través de un grupo carboxilo terminal). En este caso, existe una distribución de los productos de reacción que incluye moléculas de resina PLA sin acoplar, aductos de una sola molécula de resina PLA y una molécula de polímero o copolímero de acrilato, y especies acopladas que contienen desde 2 moléculas de resina PLA acopladas hasta una cantidad de moléculas de resina PLA acopladas igual a la funcionalidad epoxi del polímero o copolímero de acrilato. Cuando la cantidad de polímero o copolímero de acrilato disminuye de aproximadamente 0.5 mol por mol de resina PLA, se tienden a formar mezclas menos uniformes que contienen más de las especies muy ramificadas y menos de las especies no ramificadas. Se prefiere usar de aproximadamente 0.02 a aproximadamente 0.45 moles del polímero o copolímero de acrilato por mol de resina PLA, cuando se desea un producto de resina PLA ramificado de cadena larga. Otro rango adecuado para preparar un producto ramificado con una cadena larga es de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 0.4 moles de polímero o copolímero de acrilato por mol de resina PLA. El número de equivalentes de grupos epoxi en el polímero o copolímero de acrilato por mol de resina PLA está ventajosamente en el rango entre aproximadamente 0.1 y aproximadamente 4, especialmente entre aproximadamente 0.3 y aproximadamente 2.7. Cuando se usa más de un equivalente epóxido por mol de resina PLA, el producto ramificado contendrá algunos grupos epóxido libres.

Las cantidades de polímero o copolímero de acrilato superiores a 0.5 mol/mol de resina PLA tienden a no aumentar más la ramificación. En vez de eso, tiende a formarse una población creciente de productos de reacción lineales de una molécula de resina PLA y 1 mol de polímero o copolímero de acrilato. Esta tendencia evita la formación de gel, que es un problema con muchos otros mecanismos de ramificación. Los aductos resultantes contienen grupos epóxido libres, lo que los torna adecuados para diversas aplicaciones, como se indica más adelante.

La capacidad para producir aductos de resina PLA que contengan epoxi puede ser bastante beneficiosa, porque permite formar fácilmente mezclas madre usando altos niveles del polímero o copolímero de acrilato. Dichas mezclas madre se pueden preparar con aproximadamente 0.5, 1.0 o 2.0 moles del polímero o copolímero de acrilato por mol de resina PLA, y hasta aproximadamente 20, especialmente hasta aproximadamente 8, y particularmente hasta aproximadamente 3 moles de polímero o copolímero de acrilato por mol de resina PLA. Las mezclas madre resultantes contienen fundamentalmente un producto de reacción lineal 1:1, junto con pequeños niveles de materiales más ramificados. La mezcla madre también contendrá grupos epóxido libres que están disponibles para

reaccionar con otras moléculas de resina PLA durante las operaciones de procesamiento por fusión subsiguientes para crear ramificación adicional. Cuando se usa más de un mol de polímero o copolímero de acrilato por mol de resina PLA, el material de la mezcla madre también contendrá algo de polímero o copolímero de acrilato sin reaccionar.

5 Estos materiales de la mezcla madre tienen la ventaja de ser fluidificables por fusión a las temperaturas adecuadas para el procesamiento por fusión de las resinas PLA. Los materiales de la mezcla madre se pueden después mezclar por fusión con otra resina PLA durante una operación de procesamiento por fusión para formar una resina PLA modificada que tenga las propiedades reológicas deseadas. Este método de mezcla madre tiene varias
10 ventajas que incluyen, una mayor precisión en la dosificación, la posibilidad de evitar concentraciones altas localizadas del polímero o copolímero de acrilato (y de esa manera evitar la formación de concentraciones altas localizadas de productos de reacción muy ramificados), y una mezcla más fácil y uniforme en la resina PLA. La PLA agregada reaccionará con grupos epóxido sin reaccionar de la mezcla madre para introducir ramificación adicional.

15 La resina PLA epoxi funcional también es útil como un compatibilizador reactivo. Puede ser mezclada por fusión con dos o más resinas diferentes que normalmente son incompatibles, pero que cada una contiene grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos epóxido. En condiciones de procesamiento por fusión (o simplemente una temperatura elevada) los grupos funcionales reaccionan con los grupos epóxido de la mezcla madre para formar polímeros injertados que se unen mediante el residuo de la resina PLA epoxi funcional. Las resinas que contienen
20 grupos ácido carboxílico y amino son de particular interés. Estas incluyen poliolefinas carboxilo o amino funcionales (como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietilenos sustancialmente lineales, polipropileno, poliisobutileno, copolímeros de etileno-propileno, interpolímeros de etileno-estireno y análogos, que hayan sido modificados para impartir dichos grupos), copolímeros de etileno-ácido acrílico, ácido poliacrílico, poliéteres terminados en amino (como los materiales Jeffamine® que se pueden obtener de
25 Huntsman Chemicals), policarbonatos y poliésteres terminados en carboxilo, y ácido poliláctico.

Análogamente, la resina PLA epoxi funcional se puede usar como una capa de unión para ayudar a las resinas incompatibles a adherirse entre sí, como en un proceso de coextrusión. Al igual que antes, las resinas deben tener
30 grupos funcionales que puedan reaccionar con epoxi los cuales proporcionen sitios para enlazarse a la resina PLA epoxi funcional. Las resinas como las descritas en el último párrafo se pueden adherir entre sí de esta manera.

La reacción del polímero o copolímero de acrilato con la resina PLA se produce habitualmente a una temperatura elevada superior a la temperatura de transición vítrea de la resina PLA. Una temperatura de reacción de
35 aproximadamente 100-250 °C es generalmente adecuada, siendo una temperatura de aproximadamente 140-220 °C la preferida para obtener una buena velocidad de reacción con una degradación térmica mínima de la resina PLA. La velocidad de reacción variará con la temperatura. Tiempos de reacción de aproximadamente 0.1-20 minutos, especialmente de 0.2 a 10 minutos son habitualmente suficientes a las temperaturas de procesamiento en los rangos precedentes. Una manera conveniente de preparar productos ramificados es introducir la resina PLA y el
40 polímero o copolímero de acrilato en una extrusora con una temperatura de mezcla en los rangos precedentes. Las velocidades operativas se seleccionan habitualmente de modo que el tiempo de residencia de la mezcla en la extrusora se encuentre dentro de los rangos mencionados antes.

El paso de ramificación puede ser incorporado en los procesos de fusión corrientes para la fabricación de resinas PLA, por ejemplo como fibras, películas, láminas, espuma, artículos termoformados o artículos moldeados. El
45 polímero o copolímero de acrilato se agrega en el proceso de procesamiento por fusión en un punto que le otorga el tiempo suficiente para reaccionar con la resina PLA para formar la ramificación deseada. El polímero o copolímero de acrilato se puede agregar en varios pasos como una alimentación por separado, como una mezcla madre como la descrita antes, o como una mezcla seca con la resina PLA. Siempre que la temperatura de procesamiento y el tiempo de residencia sean suficientes, la reacción de ramificación se produce durante el paso de procesamiento por
50 fusión. Después la resina PLA ramificada recién formada se extruye a través de una matriz adecuada o se inyecta en un molde adecuado para formar el artículo deseado como una fibra, una película, una lámina, una espuma, un artículo termoformado o un artículo moldeado. Si las condiciones son tales que la reacción de ramificación no se completa durante el procesamiento por fusión, el artículo PLA puede ser curado por calor a continuación, para finalizar la reacción de ramificación.

55 Es posible usar otro agente de ramificación junto con el polímero o copolímero de acrilato, para aumentar aún más la ramificación o por otras razones. El uso simultáneo de un agente de ramificación peróxido es particularmente interesante, puesto que el agente de ramificación peróxido puede reaccionar con especies monoméricas u oligoméricas que pueden formar contaminantes en el polímero o copolímero de acrilato y enlazar esos
60 contaminantes al polímero. Esto reduce los volátiles en el producto y ayuda a prevenir que se formen especies de bajo peso molecular indeseadas.

La resina PLA ramificada presenta de manera ventajosa un índice de polidispersión (IPD), definido como la relación entre el peso molecular promedio en peso (PM_p) y el peso molecular promedio en número medido por GPC como se

describe más adelante) de al menos aproximadamente 1.9, preferentemente de al menos aproximadamente 2.1, más preferentemente de al menos aproximadamente 2.5, a aproximadamente 5, preferentemente a aproximadamente 4, más preferentemente a aproximadamente 3.5. La resina PLA ramificada presenta ventajosamente una expansión (die swell) de al menos aproximadamente 1.05, preferentemente de al menos aproximadamente 1.2, más preferentemente de al menos aproximadamente 1.4 y especialmente de aproximadamente 1.5 a aproximadamente 2.0, preferentemente a aproximadamente 1.8, cuando se mide en las condiciones que se describen a continuación.

Las resinas PLA ramificadas de la invención son útiles en diversas aplicaciones como fibras (incluidas filbrana, fibras monofilamento, fibras combinadas, fibras texturizadas, fibras bicomponente, hilo y similares), película fundida, película soplada, película orientada (incluida película orientada biaxialmente donde el estiramiento se realiza en dos direcciones ya sea simultáneamente o secuencialmente), espuma extruida, moldeo por soplado, moldeo por compresión, moldeo laminar, moldeo por inyección, recubrimiento por extrusión, revestimiento de papel y otras aplicaciones. En general, la resina PLA ramificada de la invención se puede usar en las mismas aplicaciones en las que se usan las resinas PLA lineales correspondientes, más otras aplicaciones en las que son deseables mejores propiedades reológicas. La resina PLA ramificada es particularmente útil en aplicaciones donde se desean una excelente fluidificación por cizallamiento y/o una elevada tensión en estado fundido.

La resina PLA ramificada de la invención se puede componer con aditivos de todos los tipos, incluidos antioxidantes, conservantes, desactivantes de catalizador, estabilizantes, plastificantes, rellenos, agentes de nucleación, colorantes de todos los tipos y agentes de soplado. La resina PLA ramificada se puede mezclar con otras resinas, y laminar o coextruir con otros materiales para formar estructuras complejas.

La PLA ramificada de esta invención también se puede mezclar con cantidades adicionales de polímeros de ácido poliláctico lineales para producir un polímero mezclado que tenga propiedades reológicas a medida. También se puede mezclar con otros polímeros como poliésteres, polihidroxialcanoatos, policarbonatos, poliestirénicos, poliolefinas y análogos.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la invención pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos 1-4 y ejemplo comparativo de la muestra A

La resina PLA A es un copolímero de 88.6% de L- y 11.4% de D-láctido, con una viscosidad relativa de 4.05 como una solución al 1% en peso en cloroformo a 30 °C. La resina PLA A contiene aproximadamente 1 grupo carboxilo terminal/molécula y un grupo hidroxilo terminal/molécula. Tiene un PM_p (M_w por sus siglas en inglés) de aproximadamente 218 000. Los pesos moleculares en estos ejemplos se determinan por cromatografía de filtración en gel como sigue: 1.0 g de las muestras se disuelve en 10 ml de cloruro de metileno. Se transfiere una alícuota de 0.25 mL de solución madre a un vial de 20 mL y se diluye con 5 mL de tetrahidrofurano. Las muestras se filtran a través de un filtro de jeringa de 0.45 μ m en un vial muestreador automático. Se utiliza un sistema de cromatografía líquida Waters Alliance 2690 como bomba y muestreador automático. El eluyente es tetrahidrofurano, la velocidad de flujo es 1 mL/min y la temperatura de 35 °C. El volumen de inyección es 50 μ L. Se utilizan tres columnas de filtración en gel Waters (7.8 X 300 mm Stryragel HR5, HR4 y HR1). El detector es un refractómetro diferencial Waters modelo 410. Los datos se obtienen y analizan en una computadora personal que utiliza Waters Empowersoftware, usando una calibración de 3^{er} orden generada utilizando patrones de poliestireno de la fracción estrecha de American Polymer Standards Corporation

Las resinas PLA ramificadas de los ejemplos 1-4 se preparan introduciendo por separado resina PLA A y copolímero acrílico Joncryl® 4368 en una extrusora de 50 mm, de tornillo doble co-rotatorio. El copolímero acrílico Joncryl® 4368 tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2000, un peso molecular por grupo epoxi de aproximadamente 285 y un promedio de ~ 7 grupos epoxi/molécula. Los ajustes de temperatura en las zonas de calentamiento de la extrusora son 120 °C para la zona 1, 170 °C para la zona 2, 220 °C para la zona 3, 240 °C para las zonas 4-10 y 236 °C para la zona 11. Las proporciones de los componentes se varían según se indica en la tabla 1. Las velocidades de alimentación se varían según se indica a continuación para modificar el tiempo de residencia de los reactantes en la extrusora. Las resinas PLA ramificadas resultantes se extruyen y aglomeran. Se determinan los pesos moleculares, la viscosidad relativa, las velocidades de flujo de fusión y la expansión. Para comparar, la resina PLA A se procesa por fusión en las mismas condiciones, sin agregado de copolímero de acrilato. Los resultados son los indicados en la tabla 1.

Tabla 1

| Ejemplo N° | Propiedades | | | | | | | | |
|------------|---|----------------------------------|---|------------------|------------------------|------|------------------------------------|------------------------------------|------|
| | % en peso de copolímero acrilato ¹ | Relación de Eq./Mol ² | Velocidad de alimentación, pph ³ | VFF ⁴ | Expansión ⁴ | VR | PM _n , 000 ⁵ | PM _w , 000 ⁵ | IPD |
| A* | 0 | 0 | | 8.76 | 1.03 | 3.34 | 93 | 185 | 1.98 |
| 1 | 0.17 | 0.37 | 150 | 2.53 | N/D | 3.93 | 111 | 282 | 2.55 |
| 2 | 0.20 | 0.45 | 200 | 4.22 | 1.52 | 4.05 | 109 | 290 | 2.66 |
| 3 | 0.25 | 0.56 | 175 | 1.43 | 2.08 | 4.20 | 106 | 342 | 3.24 |
| 4 | 0.23 | 0.51 | 100 | 1.36 | 2.01 | 4.72 | 117 | 397 | 3.38 |

*No es un ejemplo de la invención. ¹Basado el peso de la mezcla. A. ²Equivalentes aproximados de copolímero de acrilato/mol de resina PLA. Esos valores se calculan a partir de mediciones del PM_n que se obtienen por cromatografía de filtración en gel usando un patrón de poliestireno. Las especies de peso molecular 4000 o inferior se ignoran a efecto de las determinaciones del PM_n (Mn por sus siglas en inglés). Las mediciones del PM_n se ajustan multiplicando por 0.6 para tener en cuenta las diferencias de expansión entre PLA y los patrones de poliestireno. ³Libras de mezcla extruida por hora. ⁴Los aglomerados se secan a 100 °C al vacío durante toda la noche en un horno de vacío barrido con nitrógeno a 100 cc/min. Las muestras secas se retiran del horno, se encapsulan y se analizan inmediatamente. Se miden los flujos de fusión en un plastómetro de extrusión Tinius Olsen a 210 °C con un peso de 2.16 kg y un diámetro de matriz de aproximadamente 0.0825 pulgadas. Los aglomerados de muestra se cargan en la cuba del aparato y se mantienen durante 5 minutos antes de aplicar la carga. Se usa un promedio de al menos tres mediciones de 1 minuto cada una para calcular la velocidad de flujo de fusión. Las muestras para las mediciones de la expansión se obtienen durante los análisis de flujo de fusión. Aproximadamente 1 pulgada de longitud de hebra de polímero fundido se corta en la matriz y se enfría. El diámetro de las hebras se mide y se divide entre el diámetro conocido de la matriz para dar la expansión. Los resultados informados son un promedio de al menos 5 mediciones. ⁵Con relación a los patrones de poliestireno.

Las mediciones de la velocidad flujo de fusión, la expansión, la viscosidad relativa, el peso molecular y la polidispersión, todas indican que se produce una significativa ramificación de la resina PLA en esas condiciones.

5

Ejemplos 5-7 y ejemplo comparativo de la muestra B

La resina PLA B es un copolímero de 90.5% de L- y 9.5% de D-láctido, con una viscosidad relativa de 3.04 como una solución al 1% en peso en cloroformo a 30 °C. Tiene un PM_w de aproximadamente 170 000. La resina PLA B contiene aproximadamente 1 grupo carboxilo terminal/molécula y un grupo hidroxilo terminal/molécula.

10

Las resinas PLA ramificadas de los ejemplos 5-7 se preparan y evalúan de la misma manera que se describe en los ejemplos 1-4. Para comparar, la resina PLA B se procesa por fusión en las mismas condiciones, sin agregado del copolímero de acrilato. Los resultados son los indicados en la tabla 2.

15

Tabla 2

| Ejemplo N° | Propiedades | | | | | | | | |
|------------|---|----------------------------------|---|------------------|------------------------|------|------------------------------------|------------------------------------|------|
| | % en peso de copolímero acrilato ¹ | Relación de Eq./Mol ² | Velocidad de alimentación, pph ³ | VFF ⁴ | Expansión ⁴ | VR | PM _n , 000 ⁵ | PM _w , 000 ⁵ | IPD |
| B* | 0 | 0 | 100 | 16.07 | 0.99 | 3.04 | 84 | 159 | 1.88 |
| 5 | 0.17 | 0.32 | 150 | 11.80 | 1.13 | 3.20 | 88 | 190 | 2.17 |
| 6 | 0.40 | 0.76 | 100 | 6.97 | 1.53 | 3.60 | 98 | 254 | 2.59 |
| 7 | 0.6 | 1.15 | 100 | 3.32 | 1.88 | 4.06 | 109 | 329 | 3.01 |

*No es un ejemplo de la invención. ¹⁻⁵Véanse notas 1-5 de la tabla 1.

Al igual que antes, las mediciones de la velocidad de flujo de fusión, la expansión, la viscosidad relativa, el peso molecular y la polidispersión, todas indican que se produce una significativa ramificación de la resina PLA en esas condiciones.

20

Ejemplos 8-10 y ejemplo comparativo de la muestra C

La resina PLA C es un copolímero de 93,1% de L- y 6,9% de D-láctido, con una viscosidad relativa de 2.60 como una solución al 1% en peso en cloroformo a 30 °C. Tiene un PM_w de aproximadamente 124 000. La resina PLA C contiene aproximadamente 1 grupo carboxilo terminal/molécula y un grupo hidroxilo terminal/molécula.

25

Las resinas PLA ramificadas de los ejemplos 8-10 se preparan y evalúan de la misma manera que se describe en los ejemplos 1-4, excepto porque se usa una extrusora más pequeña de 34 mm, con 11 zonas de calentamiento.

Para comparar, la resina PLA C se procesa en las mismas condiciones, sin agregado de copolímero de acrilato. Los resultados son los indicados en la tabla 3.

Tabla 3

| Ejemplo N° | Propiedades | | | | | | | |
|---|--|-------------------------------|------------------|------------------------|------|------------------------------------|------------------------------------|------|
| | % en peso de copolímero de acrilato ¹ | Relación Eq./Mol ² | VFF ³ | Expansión ³ | VR | PM _n , 000 ⁴ | PM _p , 000 ⁴ | IPD |
| C* | 0 | 0 | 47.4 | N/D | 2.60 | 61 | 116 | 1.89 |
| 8 | 0.20 | 0.26 | N/D | N/D | N/D | 59 | 154 | 2.62 |
| 9 | 0.40 | 0.53 | N/D | N/D | N/D | 60 | 163 | 2.70 |
| 10 | 0.60 | 0.79 | N/D | N/D | N/D | 63 | 195 | 3.05 |
| *No es un ejemplo de la invención. ¹⁻⁴ Véanse notas 1, 2, 4 y 5 de la tabla 1. | | | | | | | | |

5 Al igual que antes, las mediciones de peso molecular y polidispersión indican que se produce una significativa ramificación de la resina PLA en esas condiciones.

10 Ejemplos 11-14 y ejemplo comparativo de la muestra D

La resina PLA D es un copolímero de 95% de L- y 5% de D-láctido, con una viscosidad relativa de 2.52 como una solución al 1% en peso en cloroformo a 30 °C. Tiene un PM_p de aproximadamente 108 000. La resina PLA D contiene aproximadamente 1 grupo carboxilo terminal/molécula y un grupo hidroxilo terminal/molécula.

15 Las resinas PLA ramificadas de los ejemplos 11-14 se preparan y evalúan de la misma manera que se describe en los ejemplos 8-10. Para comparar, la resina PLA D se procesa por fusión en las mismas condiciones, sin agregado del copolímero de acrilato. Los resultados son los indicados en la tabla 4.

Tabla 4

| Ejemplo N° | Propiedades | | | | | | | |
|---|--|-------------------------------|------------------|------------------------|------|------------------------------------|------------------------------------|------|
| | % en peso de copolímero de acrilato ¹ | Relación Eq./Mol ² | VFF ³ | Expansión ³ | VR | PM _n , 000 ⁴ | PM _p , 000 ⁴ | IPD |
| D* | 0 | 0 | 53.8 | N/D | 2.52 | 65 | 112 | 1.71 |
| 11 | 0.20 | 0.26 | N/D | N/D | N/D | 68 | 177 | 2.59 |
| 12 | 0.40 | 0.52 | N/D | N/D | N/D | 70 | 194 | 2.75 |
| 13 | 0.60 | 0.78 | N/D | N/D | N/D | 68 | 180 | 2.64 |
| 14 | 0.80 | 1.04 | N/D | N/D | N/D | 77 | 230 | 2.98 |
| *No es un ejemplo de la invención. ¹⁻³ Véanse notas 1, 2, 4 y 5 de la tabla 1. | | | | | | | | |

20 Al igual que antes, las mediciones del peso molecular y la polidispersión indican que se produce una significativa ramificación de la resina PLA en esas condiciones.

25 Ejemplo 15

30 Se secan por separado una cantidad de resina PLA B y polímero de acrilato Joncyl®4368 durante toda la noche en un horno de vacío a 45 °C. Los materiales secos se mezclan usando una mezcladora Brabender Plasticorder PL2100 equipada con un recipiente para mezcla de 3 zonas de 60 cc con paletas de rodillo. La velocidad de las paletas se ajusta a 60 rpm, que es equivalente a una velocidad de cizallamiento de ~150/s. Se cargan 99.5 partes en peso de resina PLA B en el recipiente y se calientan a 210 °C durante seis minutos. Después se agregan 0.5 partes en peso del polímero de acrilato y se mezcla durante otros 9 minutos. Se mide el par de torsión durante el período de mezcla como una medida indirecta del progreso de la reacción entre la resina PLA y el polímero de acrilato. El par de torsión alcanza un máximo aproximadamente 4.7 minutos después de agregar el polímero de acrilato.

35 Cuando el experimento se repite con una temperatura de mezcla de 225 °C, el par de torsión alcanza un máximo 3.3 minutos después de agregar el polímero de acrilato. Cuando se vuelve a repetir a 240 °C, el par de torsión alcanza su máximo aproximadamente 2.1 minutos después de agregar el polímero de acrilato.

40 Ejemplo 16-20 y ejemplo comparativo de la muestra E

45 Se preparan mezclas madre a partir de una buena cantidad de resina PLA B con un PM_n de ~ 90 000 y un PM_p de ~170 000 y polímero de acrilato Joncyl® 4368 utilizando una extrusora de 34 mm con 11 zonas de calentamiento. Para el ejemplo 16, las temperaturas de las zonas de calentamiento son 170 °C para la zona 1, 180 °C para la zona 2, 200 °C para las zonas 3-10 y 220 °C para la zona 11. Las temperaturas de las zonas de calentamiento para el ejemplo 17 son las mismas, excepto la última temperatura que es de 225 °C. En el ejemplo 16, la resina PLA se introduce a aproximadamente 20 libras/hora y la resina de acrilato se introduce a aproximadamente 2 libras/hora. En

el ejemplo 17, las velocidades de alimentación son 18 y 2 libras/hora, respectivamente. Esto es equivalente a aproximadamente 19.64 equivalentes de grupos epoxi/mol de resina PLA.

A pesar del alto nivel del agente de ramificación, ambos materiales se procesan fácilmente a través de la extrusora.

5 La mezcla madre del ejemplo 17 se utiliza para hacer los ejemplos 18-20 mezclando con cantidades adicionales de resina PLA B. Para formar el ejemplo 18, se mezclan la mezcla madre del ejemplo 17 y la resina PLA B en una proporción en peso 4:96 en la misma extrusora de 34 mm. Las temperaturas de las zonas de calentamiento son 150 °C para la zona 1, 170 °C para la zona 2, 210 °C para las zonas 3-10 y 235 °C para la zona 11. Los ejemplos 19 y 20 se preparan de la misma manera excepto que las relaciones son 8:92 y 15:85, respectivamente. Los ejemplos 19 y 20 difieren en el nivel de agente de ramificación debido a las diferentes proporciones de mezcla. Una porción de resina PLA B pura se procesa a través de la extrusora en condiciones similares a efectos de comparar. Los pesos moleculares y las polidispersiones son las indicadas en la tabla 5.

15 Tabla 5

| Nº de ejemplo o comparativo de muestra | Propiedades | | | |
|--|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------|
| | % en peso de copolímero de acrilato | PM _n ¹ | PM _p ¹ | IPD |
| E | 0 | 76 000 | 140 000 | 1.85 |
| 18 | 0.4 | 87 000 | 219 000 | 2.51 |
| 19 | 0.6 | 93 000 | 266 000 | 2.94 |
| 20 | 1.5 | 116 000 | 387 000 | 3.35 |

20 Cada uno de los ejemplos 18-19 se extruye a través de una matriz de película fundida para producir una lámina de ~ 1 mil, con el fin de examinar visualmente las láminas para determinar si existe gelificación. El ejemplo 20 se extruye hasta una lámina de ~15 mil. El ejemplo 20 no tiene la capacidad de reducirse hasta un espesor más delgado debido a su mayor peso molecular. Ninguno de los materiales laminados presente evidencia de una gelificación significativa.

Se comprenderá que se puedan realizar muchas modificaciones a la invención como se describe en este documento sin apartarse del espíritu de la invención, cuyo alcance es definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una resina poliláctica procesable por fusión que contiene ramificaciones de cadena larga, que consiste en el producto de reacción entre una resina poliláctica de partida que posee grupos hidroxilo o ácido carboxílico terminales, o a la vez grupos hidroxilo y ácido carboxílico terminales, y un polímero o copolímero de acrilato que contiene un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 grupos epóxido libres/molécula, donde el polímero o copolímero de acrilato tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 6000 y un peso molecular por grupo epóxido de 150 a 700.
- 10 2. La resina poliláctica de la reivindicación 1, que es el producto de la reacción de aproximadamente 0.5 moles del polímero o copolímero de acrilato por mol de resina poliláctica de partida.
- 15 3. La resina poliláctica de la reivindicación 2, que es el producto de la reacción de 0.05 a aproximadamente 0.4 moles del polímero o copolímero de acrilato por mol de resina poliláctica de partida.
- 20 4. La resina poliláctica de la reivindicación 2, donde la resina poliláctica de partida contiene un promedio de aproximadamente 0.8 a aproximadamente 1.5 grupos carboxilo por molécula.
- 25 5. La resina poliláctica de la reivindicación 4, donde la resina poliláctica de partida tiene un peso molecular promedio en número de 30 000 a aproximadamente 250 000, medido por cromatografía de filtración en gel usando un patrón de poliestireno.
- 30 6. La resina poliláctica de la reivindicación 1, donde la resina poliláctica de partida tiene un promedio de aproximadamente 0.8 a aproximadamente 1.25 grupos de ácido carboxílico terminales/molécula y el polímero o copolímero de acrilato contiene un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 grupos epóxido libres/molécula.
- 35 7. Un método para introducir ramificaciones de cadena larga en una resina poliláctica procesable por fusión, que comprende calentar una mezcla de una resina procesable por fusión que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 40 °C y grupos hidroxilo o ácido carboxílico terminales, o a la vez grupos hidroxilo y ácido carboxílico terminales, y un polímero o copolímero de acrilato que contiene un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 grupos epóxido libres/molécula, a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea de la resina poliláctica, donde el polímero o copolímero de acrilato tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 6000 y un peso molecular por grupo epóxido de 150 a 700.
- 40 8. El método de la reivindicación 7, donde la relación molar entre el polímero o copolímero de acrilato y la resina poliláctica de partida es como máximo 0.5.
- 45 9. El método de la reivindicación 8, donde la relación molar entre el polímero o copolímero de acrilato y la resina poliláctica de partida es de 0.05 a 0.4.
- 50 10. El método de la reivindicación 7, donde la resina poliláctica de partida contiene un promedio de aproximadamente 0.8 a aproximadamente 1.5 grupos carboxilo por molécula.
- 55 11. El método de la reivindicación 10, donde la resina poliláctica de partida tiene un peso molecular promedio en número de 30 000 a aproximadamente 250 000, medido por cromatografía de filtración en gel usando un patrón de poliestireno.
- 60 12. El método de la reivindicación 7, donde la resina poliláctica de partida posee un promedio de aproximadamente 0.8 a aproximadamente 1.25 grupos ácido carboxílico terminales/molécula y el polímero o copolímero de acrilato contiene un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 grupos epóxido libres/molécula.
13. Una resina poliláctica que contiene grupos epóxido libres, que es el producto de reacción entre una resina poliláctica de partida y de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 20 moles por mol de resina poliláctica de un polímero o copolímero de acrilato que contiene un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 grupos epóxido libres/molécula, donde el polímero o copolímero de acrilato tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 6000 y un peso molecular por grupo epóxido de 150 a 700.
14. La resina poliláctica de la reivindicación 13, donde la resina poliláctica de partida contiene un promedio de aproximadamente 0.8 a aproximadamente 1.5 grupos carboxilo por molécula.
15. La resina poliláctica de la reivindicación 14, donde la resina poliláctica de partida tiene un peso molecular promedio en número de 30 000 a aproximadamente 250 000, medido por cromatografía de filtración en gel usando un patrón de poliestireno.

- 5 16. La resina poliláctica de la reivindicación 15, donde la resina poliláctica de partida posee un promedio de aproximadamente 0.8 a aproximadamente 1.25 de grupos ácido carboxílico terminales/molécula y el polímero o copolímero de acrilato contiene un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 grupos epóxido libres/molécula.
- 10 17. Una mezcla seca de una resina poliláctica procesable por fusión que posee grupos hidroxilo o ácido carboxílico terminales y un polímero o copolímero de acrilato sólido que contiene un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 grupos epóxido libres/molécula, donde el polímero o copolímero de acrilato tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 6000 y un peso molecular por un grupo epóxido de 150 a 700.
- 15 18. La mezcla seca de la reivindicación 17, donde la relación molar entre el polímero o copolímero de acrilato y la resina poliláctica es como máximo 0.5.
- 20 19. La mezcla seca de la reivindicación 18, donde la relación molar entre el polímero copolímero de acrilato y la resina poliláctica es de 0.05 a 0.4.
- 25 20. La mezcla seca de la reivindicación 17, donde la resina poliláctica posee aproximadamente 0.8 a aproximadamente 1.5 grupos ácido carboxílico terminales/molécula y el polímero o copolímero de acrilato contiene un promedio de 2 a aproximadamente 10 grupos epóxido libres/molécula.
- 30 21. Un método que comprende el procesamiento por fusión de la mezcla seca de cualquiera de las reivindicaciones 17-20 para formar un poliláctido ramificado de cadena larga.
- 35 22. Un método que comprende procesar por fusión una mezcla de la resina poliláctica de cualquiera de las reivindicaciones 13-16 y al menos otra resina que tenga grupos funcionales que puedan reaccionar con epóxido.
23. El método de la reivindicación 22 donde la al menos otra resina es otra resina poliláctica que posee grupos carboxilo.
24. El método de la reivindicación 22, donde la resina poliláctica se procesa por fusión con al menos otras dos resinas que son diferentes entre sí.
25. El método de la reivindicación 24, donde el producto procesado por fusión del método es una mezcla compatible de la resina poliláctica y las al menos otras dos resinas.
26. Una estructura multicapa que tiene al menos una capa de unión que es intermedia entre otras dos capas que están constituidas por resinas diferentes entre sí, y que cada una contiene grupos funcionales epóxido, donde la capa de unión es una resina poliláctica de cualquiera de las reivindicaciones 13-16.