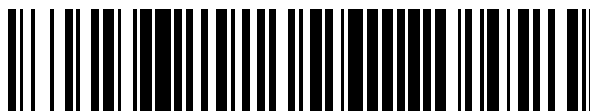


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 167**

51 Int. Cl.:

C08L 53/00 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

D01F 6/92 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2008 E 08831360 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2190923**

54 Título: **Composición que contiene un homopolímero de ácido láctico y un copolímero en bloque**

30 Prioridad:

19.09.2007 FR 0706583

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

25.11.2013

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**GERARD, PIERRE y
NAVARRO, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 431 167 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 que contiene un homopolímero de ácido láctico y un copolímero en bloque

El ácido láctico es un precursor degradable, biocompatible (bio-asimilable) y bio-reciclable de polímeros conocidos con los nombres de ácido poliláctico o poli(ácido láctico) o polilactida o PLA. Procede de fuentes renovables y se produce utilizando biotecnologías, generalmente mediante la fermentación del maíz. Debido a su rigidez, a su transparencia y a su hidrofobicidad, el PLA encuentra diversas aplicaciones industriales, particularmente en el ámbito biomédico, en las fibras textiles así como el envasado, donde constituye una alternativa de elección al PET (tereftalato de polietileno), material impopular debido a su persistencia en el medio ambiente y cuyo origen petrolífero hace que su utilización futura sea incierta. No obstante, incluso si no es necesario demostrar la enorme potencialidad del PLA como material degradable, su desarrollo todavía es limitado, esencialmente debido a su elevado coste, y depende por tanto de la puesta a punto de procedimientos industriales de polimerización poco onerosos. La ampliación de sus aplicaciones necesita además la mejora de sus propiedades térmicas y mecánicas. Así, su alargamiento a la ruptura resulta insuficiente para una utilización en el sector del embalaje.

Para reforzar las matrices basadas en PLA, clásicamente se ha recurrido a modificadores de choque que, debido a su tamaño (superior a 80 nm) y a su índice óptico, difunden la luz una vez introducidos en la matriz, lo que afecta a la transparencia de esta última. Un refuerzo basado en poli(metacrilato de metilo) presentaría los mismos inconvenientes. Además, la resistencia térmica y la resistencia al choque de las matrices basadas en PLA reforzadas con poli(metacrilato de metilo) necesitan a menudo ser mejoradas, por ejemplo, mediante la incorporación en las mismas de un modificador de choque de tipo metacrilato de metilo / butadieno / estireno, tal como los modificadores de choque Clearstrength® d'ARKEMA.

Otra solución propuesta en el documento WO 2007/084291 para mejorar la flexibilidad y el alargamiento del PLA sin afectar sensiblemente a su transparencia consiste en mezclar, bien un copolímero acrílico injertado de PLA, bien un copolímero en bloque que contiene bloques de PLA y bloques de un homopolímero (met)acrílico, para formar microdominios de copolímero (met)acrílico dispersados en una matriz de PLA, o a la inversa.

Permanece no obstante la necesidad de disponer de otro medio que permita reforzar las matrices basadas en PLA sin afectar sensiblemente a su transparencia. Ahora bien, dichas matrices son conocidas por ser difícilmente compatibles con otros polímeros en la medida en que estos son susceptibles de sufrir degradaciones químicas que conduzcan a la coloración de la matriz y a una pérdida de peso molecular. Además, la adherencia a la interfase de los dos materiales no es siempre satisfactoria, lo que afecta a las propiedades físicas de la matriz reforzada y puede, en particular, volverla quebradiza.

La Demandante ha tenido el mérito de poner a punto mezclas de PLA con copolímeros en bloque que permiten paliar las deficiencias de la técnica anterior.

Estos copolímeros permiten obtener una organización de la materia a escala nanométrica, no mediante la mezcla mecánica sino por la auto-organización de las moléculas gobernada por la termodinámica. Esto da como resultado un refuerzo muy significativo de la matriz basada en PLA sin afectar sensiblemente a sus otras propiedades, y particularmente, a su transparencia ni a su rigidez.

A partir del documento US 2004/0147674 ya se conoce que la flexibilidad y la resistencia a los choques de una resina termoplástica tal como PLA pueden mejorarse mediante la combinación con un copolímero acrílico en bloque, lineal o estrellado, tal como un copolímero tribloque de metacrilato de metilo / acrilato de n-butilo / metacrilato de metilo. Este copolímero tiene un índice de polidispersidad $I_p = M_w/M_n$ (en la que M_w es su masa molecular media en peso y M_n es su masa molecular media en número) de al menos 1,8 y preferiblemente de al menos 1,5. Puede prepararse mediante una polimerización aniónica viva, una polimerización radicalaria utilizando un agente de transferencia de cadena o una polimerización radicalaria viva utilizando, por ejemplo, un nitróxido. La polimerización radicalaria por transferencia de átomos, cebada mediante un halogenuro orgánico y catalizada por un complejo metálico, es no obstante preferida.

En el mismo orden de ideas, en el documento WO 2007/060930 se ha contemplado combinar el PLA con copolímeros acrílicos en bloque, particularmente del tipo metacrilato de metilo / acrilato de butilo / metacrilato de metilo, en una proporción ponderal entre el PLA y el copolímero entre 97:3 y 40:60. Estos copolímeros se obtienen siguiendo un procedimiento de polimerización aniónica o radicalaria mediante transferencia de átomos, en presencia de un metal de transición y de un compuesto halogenado utilizado como cebador. Este procedimiento le confiere un índice de polidispersidad comprendido entre 1 y 1,4. Esta metodología se describe igualmente en los documentos JP 2007023145 y JP 2007099952

Aunque las mezclas descritas en el documento WO 2007/060930 se hayan presentado como poseedoras de unas propiedades mejoradas de flexibilidad, aptitud para la molienda y termo adhesión, permeabilidad a la humedad y

resistencia los choques, a la flexión y al alargamiento, sin pérdida de transparencia, estas propiedades sólo se obtienen mediante las combinaciones que presentan una cierta proporción de viscosidad es un estado fundido de dos constituyentes de la mezcla. En particular, la Tabla 2 de este documento muestra que las composiciones que incluyen una proporción ponderal entre el PLA el copolímero de 30:70 no permiten obtener las propiedades buscadas.

Ahora bien, a la Demandante le parece que las composiciones que incluyen una mezcla de PLA y de copolímero acrílico en bloque obtenido según un procedimiento diferente al utilizado en el documento WO 2007/060930, y que por consiguiente, presenta un índice de polidispersidad de al menos 1,5, presentan unas propiedades mejores, y en particular, un índice de fluidez más elevado, que facilita su utilización, que las mezclas descritas en este documento.

Además, estas propiedades pueden conseguirse sin una pérdida significativa de la transparencia, lo que comprende unos índices de copolímero superiores al 65% en peso con respecto al peso total de la mezcla de copolímero y de PLA.

La presente invención tiene por lo tanto por objeto una composición que contiene al menos un homopolímero del ácido láctico y al menos un copolímero en bloque con un índice de polidispersidad entre 1,5 y 5 y que comprende:

- al menos un bloque A miscible con el homopolímero y constituido por monómeros que incluyen al menos un metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ en la que R_1 es un el grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$ lineal o ramificado, un grupo C_4 ramificado, un grupo cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, un grupo arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, un grupo arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ que contiene un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, un grupo heterocíclico o un grupo de heterocicloalquilo que contiene un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o varios grupos idénticos o diferentes elegidos de entre los grupos hidroxilo y halógeno, caracterizado por que el bloque A comprende, además de metacrilato, al menos un monómero de dialquilacrilamida cuyos grupos alquilo, lineales o ramificados, incluyen independientemente de 1 a 10 átomos de carbono, tal como n,n-dimetilacrilamida, y

- al menos un bloque B no miscible con el homopolímero y constituido por monómeros que contienen:

al menos un acrilato de alquilo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$ en la que R_2 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios grupos idénticos o diferentes elegidos de entre los grupos hidroxilo y halógeno, y/o

al menos un metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_3$ en la que R_3 es un grupo alquilo $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ lineal o un grupo alquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ ramificado.

Por "copolímero en bloque ", se entiende, según la invención, un copolímero en bloque lineal o en estrella o, por extensión, un copolímero en gradiente. Este copolímero está considerado, como entidad individual, en una forma autosoportada, y no como una estructura injertada en otro (co)polímero, tal como la corteza de un sistema de núcleo-corteza utilizado clásicamente como agente antichoque. Por otro lado, se entiende que el copolímero según la invención no porta injertos de PLA.

El copolímero según la invención tiene un índice de polidispersidad $I_p = M_w/M_n$ (en la que M_w es su masa molecular media en peso y M_n es su masa molecular media en número) comprendido entre 1,5 y 5 y preferiblemente entre 2 y 3.

El bloque A del copolímero en bloque según la invención tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea superior a 0°C . Puede comprender, por ejemplo, al menos un monómero elegido de entre: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo o de isopropilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo o sus mezclas.

Según una forma de realización preferida de la invención, el bloque A comprende monómeros de metacrilato de metilo.

Además, el bloque A comprende, además de metacrilato, al menos un monómero de dialquilacrilamida cuyos grupos alquilo, lineales o ramificados, contienen independientemente entre 1 y 10 átomos de carbono, tal como la n,n-dimetilacrilamida.

Por su parte, el bloque B tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C y más preferiblemente como mucho de -10°C .

El bloque B puede comprender así al menos un monómero elegido de entre acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo y sus mezclas.

Según una forma de realización preferida de la invención, el bloque B está constituido únicamente por monómeros de acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo o sus mezclas.

5 Un ejemplo particularmente preferido de copolímero en lo que según la invención es un copolímero en bloque de metacrilato de metilo / acrilato de n-butilo / metacrilato de metilo.

El copolímero utilizado según la invención puede obtenerse mediante una polimerización radicalaria controlada en presencia de un nitróxido, según se describe particularmente en la solicitud WO 03/062293.

Dicho procedimiento comprende las etapas sucesivas de:

10 1- preparación de una monoalcoxiamina a partir de un nitróxido, tal como el descrito particularmente en la solicitud WO 2004/014926,

2- preparación de una polialcoxiamina, particularmente de una dialcoxiamina, a partir de la monoalcoxiamina obtenida la etapa 1, por ejemplo, mediante su reacción con un α,ω -diol con sus extremos esterificados por un compuesto carboxivinílico tal como el ácido (met)acrílico,

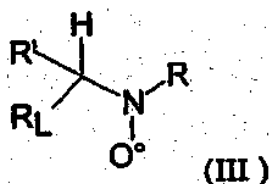
15 3- preparación del bloque B mediante la polimerización de los monómeros correspondientes en presencia de la polialcoxiamina obtenida en la etapa 2, hasta un índice de conversión preferiblemente inferior al 90%, más preferiblemente inferior al 80%, por ejemplo del 70%,

4- mezcla del bloque B así obtenido con los monómeros destinados a formar el bloque A,

5- preparación del bloque A utilizando el bloque B como cebador de la polimerización, y

6- eliminación de los monómeros residuales eventualmente presentes en el copolímero así obtenido.

20 Los nitróxidos utilizados en este procedimiento responden, por ejemplo, a la siguiente fórmula (III):



en la que:

25 R y R', idénticos o diferentes, unidos eventualmente de forma que formen un ciclo, designan grupos alquilo C₁-C₄₀ eventualmente sustituidos por uno o varios grupos hidroxilo, alcoxilo o amino, designando R y R' preferiblemente independientemente un grupo alquilo C₁-C₁₀, más preferiblemente C₁-C₆, no sustituido, tal como un grupo terc-butilo, y

R₁ designa un grupo monovalente con una masa molar superior a 16 g/mol, tal como un grupo fosfonato de dialquilo y en particular un grupo fosfonato de dietilo.

30 Además, el copolímero en bloque utilizable según la invención puede obtenerse comercialmente en la compañía ARKEMA bajo la denominación comercial Nanostrength®.

Por su parte, el homopolímero de ácido láctico está disponible particularmente comercialmente con la referencia 2002 D en la compañía NATURE WORKS. Particularmente puede tener una masa molecular media en número Mn comprendida entre 20.000 y 100.000 g/mol y un índice de polidispersidad de entre 1 y 2.

35 La mezcla del homopolímero de ácido láctico y del copolímero descrito anteriormente puede realizarse mediante cualquier medio, y particularmente mediante co-extrusión, polimerización del homopolímero en presencia del copolímero en bloque formado previamente o mezcla con la ayuda de una cámara de mezcla interna o de un aparato de malaxado de tipo mono-vis o bi-vis. Se prefiere que la mezcla del homopolímero y del copolímero en bloque, presentes cada uno ventajosamente en forma de gránulos, se realice en un co-malaxador, por ejemplo, del tipo BUSS, a una temperatura preferiblemente cercana a los 220°C.

Según una forma de realización preferida de la invención, la proporción ponderal entre el copolímero y el homopolímero de ácido láctico varía entre 30:70 y 80:20. Más preferiblemente, la proporción ponderal entre el copolímero y el homopolímero de ácido láctico varía entre 50:50 y 70:30. En una variante, la proporción ponderal entre el copolímero y el homopolímero de ácido láctico puede variar entre 65:35 y 80:20.

- 5 La composición según la invención presenta ventajosamente en un valor de Haze inferior al 5% y una transmisión superior al 80%, tales como los medidos según la norma ASTM D 1003.

La presente invención tiene igualmente por objeto la utilización de la composición descrita anteriormente para la fabricación de artículos médicos, fibras textiles, tablas termoformadas o embalajes, en particular de películas o botellas. Igualmente puede contemplarse la utilización de esta composición para la fabricación de artículos moldeados por inyección, transparentes y con una elevada tenacidad.

10

Finalmente concierne a la utilización de un copolímero tal como el definido para mejorar la transparencia, la fluidez, la deformación a la ruptura y/o la tenacidad de una matriz de homopolímero de ácido láctico.

EJEMPLOS

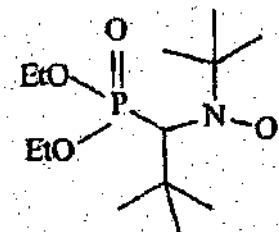
Ejemplo 1: preparación de una composición según la invención

15 1A - Preparación del copolímero en bloque

Preparación del ácido 2-métil-2[N-tertiobutil-N-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxi] propiónico

En un reactor de vidrio de 2 l purgado con nitrógeno se introducen 500 ml de tolueno desgasificado, 35,9 g de CuBr (250 mmol), 15,9 g de cobre en polvo (250 mmol), 86,7 g de N,N,N',N',N"-pentametil-dietilenotriamina o PMDETA (500 mmol) y después, con agitación y a la temperatura ambiente (20°C), se introduce una mezcla que contiene 500 ml de tolueno desgasificado, 42,1 g de ácido 2-bromo-2-metilpropiónico (250 mmol) y 78,9 g de SG1 al 84% (225 mol), que tiene la fórmula:

20



Se deja reaccionar durante 90 min a temperatura ambiente y con agitación, después se filtra el medio de reacción. El filtrado de tolueno se lava dos veces con 1,5 l de una disolución acuosa saturada de NH₄Cl.

- 25 Se obtiene un sólido amarillento que se lava con pentano para dar 51 g de ácido 2-métil-2[N-tertiobutil-N-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxi] propiónico (rendimiento: 60%). La estructura se confirma particularmente mediante espectrometría de masas y RMN-¹H.

Preparación de una dialcoxiamina

- 30 Se introducen en una botella de 100 ml purgada con nitrógeno 2 g de la monoalcoxiamina obtenida según se describió anteriormente; 0,52 g de diacrilato de 1,4-butanodiol con una pureza > 98% (1 eq.) y 6,7 ml de etanol. Se calienta a reflujo durante 20 h a 78°C, después el etanol se evapora a vacío. Se obtienen 2,5 g de un aceite de color amarillo muy viscoso.

- 35 El análisis mediante RMN-³¹P muestra la desaparición total de la monoalcoxiamina (27,4 ppm) y la aparición de la dialcoxiamina (multiplete a 24,7 - 25,1 ppm). El análisis mediante espectrometría de masas de tipo electrospray revela una masa de 961 (M+).

Preparación del copolímero en bloque

La síntesis se realiza en 2 etapas:

- 1ª etapa: preparación en masa de un polímero de poli(acrilato de n-butilo) vivo

5 En un reactor de polimerización de 1 l equipado con un motor de agitación de velocidad variable, con entradas para la introducción de los reactivos, con tubos para la introducción de gases inertes que permiten capturar el oxígeno, con sondas de medición de la temperatura, con un sistema de condensación de vapor a reflujo, con una doble cubierta que permite calentar/enfriar el contenido del reactor gracias a la circulación en la misma de un fluido termoprotector, se introducen 146 g de acrilato de butilo y 3,93 g de la dialcoxiamina obtenida según se describió anteriormente. Después de varias desgasificaciones con nitrógeno, el medio de reacción se lleva hasta 115°C y esta temperatura se mantiene mediante regulación térmica durante varias horas.

Se realizan tomas de muestras a lo largo de la reacción con el fin de:

- determinar la cinética de polimerización mediante gravimetría (medición del extracto seco),
- 10 - seguir la evolución de la masa molecular en número (Mn) en función de la conversión del monómero en polímero.

Cuando se consigue una conversión del 70%, el medio de reacción se enfría hasta 60°C y el acrilato de butilo residual se elimina mediante evaporación a vacío.

15 Las masas moleculares del poli(acrilato de n-butilo) en equivalentes de poliestireno son de 49 090 g/mol para la Mp (masa molecular en la cumbre del pico), de 35 090 g/mol para la Mn (masa molecular media en número) y de 49 830 g/mol para la Mw (masa molecular media en peso).

➤ 2ª etapa: recebado del poli(acrilato de n-butilo) vivo mediante metacrilato de metilo

20 A 60°C, se añaden 142 g de metacrilato de metilo y 305,6 g de tolueno, desgasificados previamente, al poli(acrilato de n-butilo) preparado previamente. El medio de reacción se calienta entonces a 105°C durante una hora, y después a 120°C durante una hora adicional. La conversión conseguida es del orden del 50%. Después de volver a la temperatura ambiente, la disolución de copolímero (metacrilato de metilo -b- acrilato de n-butilo -b- metacrilato de metilo) al 50% en peso de acrilato de n-butilo se retira del reactor y los monómeros y los disolventes residuales se eliminan mediante evaporación a vacío.

25 Las masas moleculares del copolímero en equivalentes de poliestireno son de 102 730 g/mol para la Mp (masa molecular en la cumbre del pico), de 63 800 g/mol para la Mn (masa molecular media en número) y de 131 130 g/mol para la Mw (masa molecular media en peso). El índice de polidispersidad es de 2,05.

1B - Mezcla del copolímero en bloque con el homopolímero de ácido láctico

30 El copolímero preparado según se describió en el Ejemplo 1A se ha mezclado con ácido poliláctico (PLA) (2002 D de NATURE WORKS) en una proporción ponderal de copolímero : PLA de 60:40, en un co-malaxador BUSS a 220°C. La mezcla se ha inyectado en bucle cerrado en una prensa de inyección BILLION de 70 toneladas de fuerza de cierre. La temperatura de inyección era de 210°C y la temperatura de moldeo era de 20°C.

Ejemplo 2: evaluación de las propiedades mecánicas y ópticas de las composiciones según la invención

2A - Protocolos de los ensayos realizados

La composición del Ejemplo 1B se ha sometido a diferentes ensayos efectuados en las condiciones operativas detalladas en la siguiente Tabla 1.

35 Tabla 1

Ensayos realizados en las composiciones de PLA / copolímero en bloque		
Parámetro ensayado (unidad)	Norma o equipo	Condiciones del ensayo
Fluidez (índice de fusión) o MI (g/10 min)	4M009 (CEAST)	Temperatura = 230°C Carga = 3,8 kg Duración de la pre-fusión: 4 min en contacto con pistón, después 2 min bajo carga
Módulo de elasticidad en flexión o MEF (MPa)	ISO 178	Probetas inyectadas : 80,0 x 10,10 x 4,08 mm Velocidad del ensayo: 1 mm/min Puntos del módulo: del 0,05 al 0,25% Longitud conseguida: 64,64 mm Radio de apoyo: 5 mm

ES 2 431 167 T3

Ensayos realizados en las composiciones de PLA / copolímero en bloque		
Parámetro ensayado (unidad)	Norma o equipo	Condiciones del ensayo
Ensayos de tracción: tensión en el umbral de flujo σ y o RSE (MPa) y deformación a la ruptura (%)	ISO 527-2	Probetas: Haltères de tipo 1A Lo = 50 mm Velocidad del ensayo: 5 mm/min ==> alargamiento del 3% Velocidad del ensayo: 50 mm/min ==> alargamiento del 68% Distancia entre las mordazas: 115 mm
Propiedades ópticas: Haze (%) y transmisión total o TT (%) y nitidez (%)	ASTM D 1003	Piezas de 2 mm de espesor Ángulo > 2.5° Espesor del disco : 2 mm
Propiedades térmicas VICAT (°C)	ISO 306	Probetas: Haltères de tipo 1A Espesor : 4 mm Método B50 (50 N - 50°C/hora)
Temperatura de flexión térmica o HDT (°C)	ISO 75-2	Método Af (en plano) Aguja : 0,33 mm Probetas inyectadas: 80 x 10, 10 x 4,08 mm Tensión: 1,80 MPa Longitud conseguida: 64 mm Ascenso: 120°C/hora

2B - Resultados de los ensayos

Los resultados de los ensayos realizados sobre la composición del Ejemplo 1B se proporcionan en las siguientes Tablas 2 y 3.

Tabla 2

Propiedades ópticas de la composición según la invención							
	Medición del color				Haze	Nitidez	TT
	L	a	b	YI	(%)	(%)	(%)
PLA 2002D	95,53	-0,22	2,4	4,5	9,8	99,6	91,3
PLA + 60% de copolímero	92,35	-0,57	9,81	18,25	4,3	99,5	83,4

5

Tabla 3

Propiedades mecánicas de la composición según la invención		
Parámetro ensayado	PLA 2002D	PLA + 60% de copolímero
MI (g/10 min)	62	91
MEF (MPa)	3724	1692
RSE (MPa)	ninguna	29
Deformación (%)	3	68
Charpy cortada (KJ/m ²)	1,4	83
Charpy no cortada (KJ/m ²)	19	NB (> 180)
HDT (°C)	55	57
Vicat (°C)	58	52

En el terreno de sus propiedades ópticas, la composición según la invención es un poco más amarilla que la referencia de PLA pero esto procede de las condiciones de encapsulado tras la inyección, que no han sido optimizadas. En cambio, el valor de Haze, que se traduce en el aspecto turbio de una composición debido a la difusión de la luz, se reduce, conservando la nitidez y sin perder demasiado la transmisión.

- 5 Desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas, la fluidez de la composición según la invención ha mejorado muy sensiblemente. La rigidez (MEF) se ha reducido la mitad pero conserva un nivel bastante aceptable para las aplicaciones contempladas. El aumento del alargamiento a la ruptura se traduce en el paso de un comportamiento frágil a un comportamiento dúctil. Sobre todo, la tenacidad según la prueba de Charpy cortada está considerablemente aumentada y es imposible partir la muestra en el caso de la prueba de Charpy no cortada (NB = Non Break), contrariamente a la referencia de PLA que se parte con una resiliencia de 19 kJ/m².

Las propiedades térmicas de la matriz de PLA permanecen invariables, con o sin refuerzo.

Ejemplo 3 (comparativo): evaluación de las propiedades mecánicas y ópticas de una matriz de PLA reforzado con PMMA

- 10 Se ha preparado, de forma análoga a la del Ejemplo 1, una matriz de homopolímero de ácido láctico reforzado con poli(metacrilato de metilo) comercializado por la compañía ARKEMA bajo la denominación comercial Altuglas® V920.

Tabla 4

Propiedades ópticas de una mezcla de PLA / PMMA							
	Mesure de couleur				Haze	Netteté	TT
	L	a	b	YI	(%)	(%)	(%)
PLA 2002D	95,53	-0,22	2,4	4,5	9,8	99,6	91,3
PLA + 60% de PMMA	95,78	-0,12	1,83	3,45	5,4	99	91,4

Tabla 5

Propiedades mecánicas de una mezcla de PLA / PMMA		
Parámetro ensayado	PLA 2002D	PLA + 60% de PMMA
MI (g/10 min)	62	21
MEF (MPa)	3724	3765
RSE (MPa)	ninguna	ninguna
Deformación (%)	3	3
Charpy cortada (KJ/m ²)	1,4	1,8
Charpy no cortada (KJ/m ²)	19	18
HDT (°C)	55	71
Vicat (°C)	58	75

- 15 Como surge a partir de estas tablas, la composición comparativa es más turbia que la del Ejemplo 1B según la invención. Además, su fluidez (MI), su deformación a la ruptura y su tenacidad (Charpy) son netamente inferiores a las de la composición según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene al menos un homopolímero de ácido láctico y al menos un copolímero en bloque con un índice de polidispersidad comprendido entre 1,5 y 5 y que comprende:
- 5 - al menos un bloque A miscible con el homopolímero y constituido por monómeros que incluyen al menos un metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ en la que R_1 es un el grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$ lineal o ramificado, un grupo C_4 ramificado, un grupo cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, un grupo arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, un grupo arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ que contiene un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, un grupo heterocíclico o un grupo de heterocicloalquilo que contiene un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o varios grupos idénticos o diferentes elegidos de entre los grupos hidroxilo y halógeno, **caracterizado porque** el bloque A comprende, además de metacrilato, al menos un monómero
- 10 de dialquilacrilamida cuyos grupos alquilo, lineales o ramificados, incluyen independientemente de 1 a 10 átomos de carbono, tal como n,n-dimetilacrilamida, y
- al menos un bloque B no miscible con el homopolímero y constituido por monómeros que contienen:
- al menos un acrilato de alquilo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$ en la que R_2 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios grupos idénticos o diferentes elegidos de entre los grupos
- 15 hidroxilo y halógeno, y/o
- al menos un metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_3$ en la que R_3 es un grupo alquilo $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ lineal o un grupo alquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ ramificado.
2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el bloque A comprende monómeros de metacrilato de metilo.
- 20 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** el bloque A tiene una temperatura de transición vítrea superior a 0°C .
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el bloque B tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C y preferiblemente como mucho de -10°C .
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el bloque B comprende al menos un monómero elegido de entre acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo y sus mezclas.
- 25 6. Composición según la reivindicación 5, **caracterizada porque** el bloque B está constituido únicamente por monómeros de acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo y sus mezclas.
- 30 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el copolímero es un copolímero en bloque de metacrilato de metilo, n,n-dimetilacrilamida / acrilato de n-butilo / metacrilato de metilo, n,n-dimetilacrilamida.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el copolímero en bloque es un copolímero en bloque lineal o en estrella o un copolímero en gradiente.
- 35 9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** el copolímero en bloque es susceptible de ser obtenido siguiendo un procedimiento que comprende las etapas sucesivas de:
- 1- preparación de una monoalcoxiamina a partir de un nitróxido,
- 2- preparación de una polialcoxiamina, particularmente de una dialcoxiamina, a partir de la monoalcoxiamina obtenida la etapa 1, por ejemplo, mediante su reacción con un α,ω -diol con sus extremos esterificados por un compuesto carboxivinílico tal como el ácido (met)acrílico,
- 40 3- preparación del bloque B mediante la polimerización de los monómeros correspondientes en presencia de la polialcoxiamina obtenida en la etapa 2, hasta un índice de conversión preferiblemente inferior al 90%, más preferiblemente inferior al 80%, por ejemplo del 70%,
- 4- mezcla del bloque B así obtenido con los monómeros destinados a formar el bloque A,
- 45 5- preparación del bloque A utilizando el bloque B como cebador de la polimerización, y

6- eliminación de los monómeros residuales eventualmente presentes en el copolímero así obtenido.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** el homopolímero de ácido láctico tiene una masa molecular media en peso comprendida entre 20.000 y 100.000 g/mol.

5 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** la proporción ponderal entre el copolímero y el homopolímero de ácido láctico varía entre 30:70 y 80:20.

12. Composición según la reivindicación 11, **caracterizada por que** la proporción ponderal entre el copolímero y el homopolímero de ácido láctico varía entre 50:50 y 70:30.

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** presenta un valor de Haze inferior al 5% y una transmisión superior al 80%, tales como los medidos según la norma ASTM D 1003.

10 14. Utilización de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para la fabricación de artículos médicos, fibras textiles, tablas termoformadas o embalajes, en particular de películas o botellas.

15. Utilización de un copolímero tal como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para mejorar la transparencia, la fluidez, la deformación a la ruptura y/o la tenacidad de una matriz de homopolímero de ácido láctico