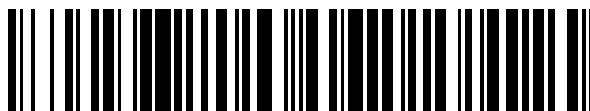


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 469**

51 Int. Cl.:

C08G 63/64 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2011** **E 11763779 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015** **EP 2609133**

54 Título: **Copolímeros basados en poliéster y policarbonato aromático**

30 Prioridad:

26.08.2010 IT RM20100457

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

04.03.2016

73 Titular/es:

UNIVERSITA' DI PISA (100.0%)
Lungarno Pacinotti, 43
56126 Pisa, IT

72 Inventor/es:

PENCO, MAURIZIO;
LAZZERI, ANDREA;
PHUONG, THANH VU y
CINELLI, PATRIZIA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 562 469 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

Copolímeros basados en poliéster y policarbonato aromático

- 5 La presente invención se refiere a nuevos procesos para la preparación de copolímeros fabricados a partir de policarbonato aromático y ácido poliláctico (APL) biodegradable.

Estado de la técnica

- 10 El desarrollo de nuevos materiales obtenidos a partir de fuentes renovables es un objetivo de gran importancia tecnológica y ambiental. En este contexto, los polímeros obtenidos a partir de fuentes agrícolas, tales como el ácido poliláctico (APL) y sus copolímeros, son de gran importancia en la actualidad. En este momento, uno de los procesos utilizados en la producción de APL es aquel que se realiza con almidón de maíz. Incluso si el producto despierta mucho interés, y presenta ciertas ventajas en comparación con los plásticos tradicionales, la naturaleza del poliéster, su elevada susceptibilidad a la hidrólisis y la baja velocidad de cristalización pueden resultar límites muy importantes. Los valores de la temperatura de transición vítrea (T_v) aproximadamente a 60 °C, no permiten el mantenimiento de las propiedades mecánicas en el intervalo de temperatura en torno a la transición vítrea. Además, la posibilidad de aparición de una cristalización adicional en valores de temperatura superiores a la T_v puede provocar una inestabilidad dimensional de los artículos fabricados en condiciones de operación. Estas características descartan el uso de estos materiales en áreas, tales como equipos automóbiles, eléctricos y electrónicos, bienes de consumo duraderos, tales como teléfonos móviles.

- 25 En principio, los materiales basados en APL, caracterizados por un buen mantenimiento de las propiedades mecánicas a temperaturas superiores a la T_v , pero evidentemente inferiores a la temperatura de fusión, pueden obtenerse a partir de: a) un proceso de cristalización, ya sea mediante el recalentamiento tras el moldeo o mediante el uso de agentes de nucleación y de aceleración, b) mezcla física con un segundo componente polimérico, inmiscible con el APL, caracterizado por una fase vítrea que presenta una elevada T_v .

- 30 Para un método de cristalización, se conocen un método de recalentamiento (recocido) tras el moldeo para mejorar un grado de cristalización y un método de moldeo mientras se añade un agente de nucleación para la cristalización. Un método de recocido tras el moldeo no solo presenta problemas de un proceso de moldeo complicado y de un extenso periodo de moldeo sino que también se requiere proporcionar una matriz de recocido o similar con el fin de evitar la deformación implicada en la cristalización, y por consiguiente se producen problemas en el costo y la productividad.

- 35 Para un método de adición de un agente de nucleación para la cristalización, se adelanta el desarrollo de un agente de nucleación para la cristalización que mejora un grado de cristalización y una velocidad de cristalización, pero incluso en caso de añadir un agente de nucleación para la cristalización, en la actualidad se requiere un periodo de cristalización de aproximadamente 2 minutos, en el estado actual de la técnica, y en consecuencia, no es posible llevar a cabo el moldeo en un periodo de un ciclo de moldeo similar al de una resina obtenida del petróleo y de uso general. Es más, es necesario llevar a cabo la cristalización a una temperatura de aproximadamente 100 a 110 °C, por lo que no es posible realizar el moldeo utilizando un aparato de control de la temperatura con una matriz de tipo de enfriamiento en agua económico y existe un problema al aumentar la carga ambiental debido a la elevada temperatura requerida. Además, cuando solo se cristaliza ácido poliláctico, puede obtenerse una temperatura de deflexión térmica máxima de aproximadamente 55 °C (en una carga de 1,80 MPa) incluso si se lleva a cabo una cristalización suficiente mediante recocido o similares, con lo cual hay un problema de una resistencia térmica insuficiente.

- 50 La mezcla con polímeros, al igual que con policarbonatos aromáticos, que poseen una elevada resistencia térmica, es otra ruta para mejorar las propiedades de los materiales basados en APL. Sin embargo, la mayoría de las mezclas entre diferentes polímeros son inmiscibles, y la adhesión entre los dos polímeros es débil debido a la elevada tensión interfacial y entrelazamientos débiles. Esto ocurre cuando los polímeros implicados son incompatibles. Obviamente, el sistema polimérico debe mostrar una buena adhesión entre las fases para lograr buenas propiedades mecánicas de las mezclas poliméricas, ante todo resistencia a la tracción.

- 55 En particular, la literatura de patentes contiene varias patentes que describen aleaciones basadas en APL y policarbonato aromático (PC). En estos compuestos poliméricos también se han utilizado agentes de compatibilización de naturaleza polimérica con el fin de mejorar las propiedades de adhesión de la interfaz entre las diversas fases. No obstante, en estos sistemas, persiste el problema de la compatibilidad limitada entre las fases debido a la diferencia sustancial en la estructura química de los dos componentes (APL y PC).

- 60 Por lo tanto, son sumamente necesarios nuevos copolímeros biodegradables basados ácidos polilácticos y policarbonatos aromáticos que mantengan las propiedades mecánicas óptimas, en particular resistencia a la tracción, a temperaturas superiores a la transición vítrea de la fase del APL y preferentemente adecuadas a la producción de materiales para diferentes sectores industriales, tales como equipos de transporte, electrónicos y eléctricos.

Sumario de la invención

Los inventores, a través de un proceso de mezcla reactiva, han obtenido sorprendentemente nuevos copolímeros caracterizados por una estructura en bloque que contiene ácido poliláctico (APL) covalentemente unida a segmentos de policarbonato aromático (PC) que mantienen las propiedades mecánicas óptimas a temperaturas superiores a 60 °C e inferiores a 110 °C con una mejora consecuente y significativa en la estabilidad dimensional del intervalo de temperatura mencionado. Estas características se obtienen a partir de dos factores que contribuyen a estos nuevos materiales: la presencia de una segunda fase vítrea caracterizada por una elevada T_g (aproximadamente 110-150 °C) y la elevada adhesión entre las dos fases, formadas respectivamente por APL y PC, que se unen covalentemente como se ha demostrado mediante experimentos de cromatografía de exclusión (CET). Una característica ventajosa de estos nuevos materiales es la resistencia mejorada para la deformación causada por la temperatura en comparación con un homopolímero de APL de peso molecular similar. Además, la compostabilidad y biodegradabilidad de estos materiales contribuyen a la resolución de problemas de acumulación de materiales poliméricos convencionales, resultantes de productos agotados originados por los sectores mencionados previamente. Por otra parte, el PC (policarbonato) reciclado es un material de alta calidad que a menudo se quema después de su uso. Este proceso provoca daños medioambientales debido a la emisión de dioxinas y dióxido de carbono en el aire, y las cenizas no pueden reciclarse. El uso del híbrido bioplástico de APL/PC con resina de policarbonato reciclado reduciría la cantidad de energía y de ingredientes de nueva producción, y evitaría el daño medioambiental causado por la eliminación de residuos. Los nuevos copolímeros se prepararon mediante un proceso de mezcla reactiva en estado fundido a partir de mezclas de ácido poliláctico (APL) y un policarbonato aromático (PC). Las condiciones de mezcla, tales como la temperatura y la duración de mezcla, se seleccionan para obtener reacciones de intercambio entre los polímeros base. El procedimiento conduce a la obtención de nuevos materiales con la estructura de copolímeros en bloque, cuya estructura y peso molecular se ajustan ventajosamente mediante el control de los parámetros del proceso de mezcla.

El objeto de la presente invención son los procesos para la preparación de copolímeros como se describe sustancialmente en la reivindicación 1. Las características preferentes de la invención son el objeto de las reivindicaciones dependientes expuestas en el presente documento.

Las ventajas, características y condiciones de empleo de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de algunos métodos de producción, presentados con fines ilustrativos y no limitantes.

Descripción detallada de las figuras

Figura 1. Caracterización molecular realizada por cromatografía de exclusión (por tamaños) molecular (CET). El gráfico muestra que las curvas de distribución de los pesos moleculares de los copolímeros son superposiciones de los componentes individuales. La formación de copolímeros de la presente invención está bien marcada por los gráficos de la CET, en los que las distribuciones de los pesos moleculares son de modo único.

Figura 2. En este gráfico se observa en particular un aumento en la fracción de bajo peso molecular en los copolímeros que en el policarbonato de partida. Este hecho se relaciona evidentemente con la inclusión de los bloques de PC en la estructura en bloque, traduciéndose en un aumento en las fracciones de bajo peso molecular (en este caso presentes en el PC). Obviamente, la curva de modo único confirma la presencia de un material único con estructura copolímera. Dada la reacción de transesterificación, responsable de la formación del producto, también se produce una reacción hidrolítica simultánea, el peso medio molecular de los copolímeros es intermedio entre los valores de esos polímeros de partida utilizados.

Desde el punto de vista morfológico, todos los copolímeros preparados presentan una estructura bifásica, estructura típica de los copolímeros en bloque.

Figura 3. Efecto de la presencia de la fase del PC en el módulo elástico, medido como una función de la temperatura y evaluado a 60 °C en mezclas obtenidas mediante la mezcla discontinua.

Figura 4. Análisis por microscopía de barrido y de transmisión de electrones (MB y MTE) de una forma de ejecución del copolímero según la presente invención que contiene una relación en peso de APL/PC igual a 80/20.

Figura 5. Curvas tensión-deformación en mezclas obtenidas por extrusión de doble husillo y moldeo por inyección. La Figura 5a muestra los diagramas para las mezclas 25-28, extruidas a 210 °C, mientras que la Figura 5b muestra las trazas σ - ϵ para las mezclas 29-32, extruidas a 230 °C.

Figura 6. Diagramas por ADMT del módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ contra la temperatura de las mezclas 25-28 obtenidas por extrusión de doble husillo y moldeo por inyección tras el recocido a 80 °C durante 48 horas al vacío.

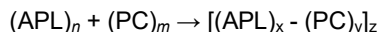
Figura 7. Diagramas por ADMT de los módulos de almacenamiento y $\tan \delta$ contra la temperatura de las mezclas 29-32 obtenidas por extrusión de doble husillo y moldeo por inyección tras el recocido a 80 °C durante 48 horas al vacío.

Figura 8. Comparación de los diagramas por ADMT de APL puro, mezcla 25 y mezcla 28 obtenidos por extrusión de doble husillo, moldeo por inyección y sin recocido.

Figura 9 - Evolución de la biodegradación de APL80/PC20 (mezcla 33) y APL80/PC20 reforzado con fibra adicional al 20 % (mezcla 34), en comparación con celulosa y fibras de lignocelulosa puras.

Descripción detallada de la invención

Los copolímeros pueden obtenerse mediante la siguiente reacción:



5 en la que $100 < n < 5000$, $20 < m < 300$, $x < n$, $y < m$ y Z es mayor que o igual a 1 en presencia de un sistema catalítico que comprende tetrafenilborato de tetrabutilamonio (TFBTBA) y triacetato de glicerina, también conocido como triacetina (TA).

10 En una realización, estos copolímeros se obtienen mediante la copolimerización del ácido poliláctico de longitud n y del policarbonato aromático de longitud m con los siguientes porcentajes en peso del peso total del copolímero:

- Componente de ácido poliláctico entre 5 % y 95 %, más preferentemente entre 10 %-80 % partes en peso;
- Componente de policarbonato aromático entre 5 % y 95 %, más preferentemente entre 20 %-90 % partes en peso;

15 Los copolímeros consisten en al menos una unidad formada a partir de un bloque A de ácido poliláctico (APL) covalentemente unido a un bloque B de policarbonato aromático (PC) y se obtienen por la copolimerización del ácido poliláctico de longitud n y del policarbonato aromático de longitud m .

20 El componente de policarbonato aromático preferente es policarbonato de bisfenol A, pero también pueden utilizarse los siguientes compuestos. El peso molecular promedio en peso del policarbonato aromático (medido por cromatografía de permeación en gel) puede seleccionarse entre, pero no se limita a, 10.000-200.000, preferentemente 15.000-80.000, más preferentemente 24.000-32.000.

25 El policarbonato aromático puede prepararse, por ejemplo, mediante un método desvelado en los documentos DE-A 149S626, DE-A 2232877, DE-A 2703376, DE-A 2714S44, DE-A 3000610 y DE-A 3832396. También puede utilizarse el policarbonato aromático reciclado.

30 La cantidad de los policarbonatos aromáticos que ha de emplearse es entre 5 y 95 % en peso, preferentemente entre 20 y 80 % en peso de la mezcla.

El componente de ácido poliláctico puede seleccionarse entre, pero no se limita a, poli(ácido L-láctico), poli(ácido D-láctico) o sus mezclas.

35 El peso molecular promedio en peso del ácido poliláctico (medido por cromatografía de permeación en gel) puede seleccionarse entre, pero no se limita a, 15.000-1.000.000, preferentemente 40.000 a 100.000, más preferentemente 80.000-100.000.

40 No hay limitaciones especiales en cuanto a la pureza del ácido poliláctico, preferentemente el ácido poliláctico comprende 80 % en peso o más de poli(ácido L-láctico) y/o poli(ácido D-láctico), más preferentemente el ácido poliláctico comprende 90 % en peso o más de poli(ácido L-láctico) y/o poli(ácido D-láctico). También puede utilizarse el ácido poliláctico reciclado.

45 El sistema catalítico comprende tetrafenilborato de tetrabutilamonio (TFBTBA) y triacetato de glicerina, también conocido como triacetina (TA). Preferentemente, el tetrafenilborato de tetrabutilamonio (TFBTBA) se utilizará en una concentración comprendida entre 0,10 y 0,5 % en peso respecto al peso total de la mezcla polimérica, mientras que la triacetina se utilizará en el intervalo 0,3 a 20 % en peso. También se pueden utilizar mezclas de los dos catalizadores dentro de los mismos intervalos porcentuales respectivos.

50 Los copolímeros pueden comprender además un retardante de llama y, o una resina a base de flúor y, o uno o más aditivos seleccionados entre la clase formada por lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizadores, cargas, agentes de refuerzo, agentes antiestáticos, colorantes y pigmentos. Las cantidades respectivas son 1-25 partes en peso de un retardante de llama, basadas en 100 partes en peso y 0,3-2 partes en peso de una resina a base de flúor, preferentemente 0,5-2 partes en peso, ambas basadas en 100 partes en peso de los componentes de policarbonato aromático y ácido poliláctico. Ventajosamente, la cantidad del retardante de llama a emplear es 2-20 partes en peso, más preferentemente 3-15 partes en peso, y más preferentemente 5-15 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de los copolímeros según la invención.

60 Método de preparación y usos

El proceso para preparar copolímeros según la invención comprende la mezcla en estado fundido de un componente de ácido poliláctico de longitud n y de un componente de policarbonato aromático de longitud m , en el que n se comprende entre 100 y 5.000 y m se comprende entre 20 y 300, en un intervalo de tiempo comprendido entre 0,5 y 20 minutos a una temperatura de al menos 180 °C en presencia de un sistema catalítico que comprende tetrafenilborato de tetrabutilamonio (TFBTBA) y triacetato de glicerina (TA). El tetrafenilborato de tetrabutilamonio (TFBTBA) puede estar presente en una concentración comprendida entre 0,15 a 0,5 % en peso y la triacetina en una

concentración comprendida entre 0,3 a 20 % en peso, el porcentaje de cada catalizador se indica en relación al peso total de los copolímeros. Un componente de policarbonato aromático preferente es policarbonato de bisfenol A. La etapa de mezcla se produce ventajosamente en una extrusora de doble husillo a una temperatura comprendida entre 200 y 230 °C. Durante dicha etapa de mezcla, pueden añadirse un retardante de llama y, o una resina a base de flúor y, o uno o más aditivos seleccionados entre la clase formada por lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizadores, cargas, agentes de refuerzo, agentes antiestáticos, colorantes y pigmentos.

Como se ha descrito previamente, los copolímeros obtenidos por el procedimiento de mezcla pueden transformarse ventajosamente en bloques para su posterior procesamiento o directamente en especímenes mediante moldeo por inyección.

La producción de dichas placas puede realizarse sometiendo la mezcla de copolímeros a una etapa de secado, preferentemente a una temperatura de 80 °C al vacío durante un periodo de 24 horas y después moldeando el material seco mediante moldeo por compresión o por inyección. Preferentemente, el moldeo por compresión se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 180-230 °C y a una presión comprendida entre 15-40 bar, preferentemente a una temperatura de 200 °C y 30 bar para el tiempo de ciclo de 8 minutos. Preferentemente, el moldeo por inyección se lleva a cabo con la temperatura de la cámara a 210 °C, la temperatura de moldeo a 50 °C, un tiempo de inyección de 20 s, una presión de inyección en el intervalo 1-200 bar.

Los copolímeros se utilizan solos o en combinación con otros compuestos para la preparación de productos, tales como carcasas de teléfonos inalámbricos y teléfonos móviles, ordenadores y otras carcasas para aparatos electrónicos de consumo, tales como navegación por satélite y ecosondas, dispositivos electrofotográficos, tales como fotocopiadoras o impresoras láser o dispositivos de salida de imagen que utilizan una técnica de inyección de tinta o componentes de dispositivos eléctricos o electrónicos, tales como electrodomésticos o partes interiores de automóviles, tales como asientos de automóviles o sus componentes, o productos que pueden incluir, entre otros, un recipiente para alimentos, recipiente para líquidos, juguetes, aparatos de oficina, artículos deportivos y/o compact disc etc. Para la producción de estos objetos, el experto técnico en el campo puede utilizar métodos conocidos en la industria.

Los experimentos y ejemplos enumerados a continuación pretenden ilustrar de forma más clara lo que se expone en la presente descripción, estos ejemplos no han de considerarse en modo alguno como una limitación de la descripción previa y de las siguientes reivindicaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1. Método de preparación de copolímeros por medio de una mezcladora discontinua.

En una mezcladora discontinua que posee una cámara de mezcla de 50 cc, se introdujeron 50 g de una mezcla compuesta de la siguiente manera: 80 % en peso de un APL con un PM = 200 kDa, 20 % en peso de un PC aromático con un Pm = 20 kDa y 0,5 % en peso respecto al polímero total de tetrafenilborato de tetrabutilamonio (TFBTBA, catalizador de transesterificación o de intercambio). La mezcla se llevó a cabo a una temperatura de 250 °C con una velocidad de rotor de 80 rpm, durante un tiempo de residencia de 10 minutos. Los polímeros de partida se secaron en primer lugar a una temperatura de 60 °C a una presión de 1 mm de Hg durante 4 días.

A continuación, el material se moldeó por compresión (T = 200 °C). Los especímenes se obtuvieron por el ensayo de tracción y mecánico dinámico a partir de la molienda de las placas obtenidas. El producto se caracterizó por el análisis por CET, análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (CDB), análisis dinámico mecánico térmico (ADMT), análisis morfológico por microscopía por MEB.

Ejemplos 2-24.

Se utilizó el mismo procedimiento (mezcla discontinua), descrito en el Ejemplo 1, para la preparación de los copolímeros indicados en las Tablas 1-4.

Ejemplo 25. Método de preparación de copolímeros por extrusión de doble husillo.

En una extrusora cogiratoria de doble husillo que presenta una cámara de mezcla de 5 cc, se introdujeron 5 g de una mezcla compuesta de la siguiente manera: 40 % en peso de un APL con un PM = 200 kDa, 60 % en peso de PC con un Pm = 20 kDa, y 0,2 % en peso respecto al polímero total de tetrafenilborato de tetrabutilamonio, TFBTBA, y/o 5 % en peso respecto al polímero total de triacetina (TA). La mezcla se llevó a cabo a una temperatura de 210 °C y 230 °C con una velocidad de husillo de 100 rpm, durante un tiempo de reciclaje de 1 minuto. Los polímeros de partida se secaron en primer lugar a una temperatura de 60 °C a una presión de 1 mm de Hg durante 4 días. A continuación, el material se moldeó por inyección en barras de tracción según la norma ASTM D638V. La temperatura de la cámara era de 210 °C, la temperatura de moldeo 50 °C, el tiempo de inyección 20 s, la presión de inyección 790 mm de Hg. Después, se moldearon las muestras que se recoció a 80 °C durante 48 h a una

presión de 1 mm de Hg. Los especímenes para el análisis mecánico dinámico se obtuvieron de las barras de tracción. El producto se ensayó por el análisis dinámico mecánico térmico (ADMT) y el ensayo de tracción.

Ejemplos 25-32.

El mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 21 se utilizó para la preparación de los copolímeros 25-32. La composición relativa se indica en la Tabla 5, en la que las composiciones se refieren como las mezclas 25-32.

Ejemplos 33-34.

Con el fin de realizar ensayos de compostabilidad según la norma ISO 14855, era necesario un desarrollo a mayor escala de una extrusora a escala piloto. Se prepararon dos mezclas adicionales, mezcla 33 y mezcla 34 (véase la Tabla 7) utilizando una extrusora de doble husillo de 25 mm de diámetro, con la condición de una temperatura de cilindro de 230 °C, y una velocidad de rotación de 400 rpm. Los componentes se mezclaron por fusión y se recogieron en forma de hebra fundida, enfriada en agua y posteriormente en aire de refrigeración, y a continuación se obtuvo una composición de resina peletizada de una cortadora convencional, antes de iniciar los ensayos de compostabilidad controlados.

Análisis experimental de los copolímeros obtenidos mediante la mezcla discontinua.

Los datos de peso molecular se obtuvieron por el método cromatográfico de exclusión molecular, utilizando dos columnas en serie con un intervalo de separación de 2.000 a 400.000 Dalton. Se utilizó tetrahidrofurano en la fase móvil, y un sistema de detección por viscosimetría y una dispersión de luz multiángulo, en secuencia, como detectores. Las micrografías se obtuvieron por microscopía electrónica de transmisión (MET), tras la tinción con tetróxido de osmio. Los datos del análisis mecánico dinámico, realizado en muestras rectangulares con una dimensión de 20 x 3 x 1 mm, se analizaron en el intervalo de temperatura de 35-130 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, en las frecuencias de 2, 5, 10 Hz. Los ensayos de tracción se realizaron a temperatura ambiente y a 60 °C según la norma ASTM D63896.

Desde el punto de vista de la distribución de pesos moleculares, las trazas obtenidas por cromatografía de exclusión molecular (CET), realizada en línea utilizando varios tipos de detectores (IR, UV, viscosimetría, dispersión de luz multiángulo), muestran una curva única, en comparación con el caso de una mezcla física simple de dos homopolímeros.

También se ha hallado un aumento significativo en el peso molecular de las fracciones de bajo peso molecular presentes en el homopolímero de bajo peso molecular. Estos dos aspectos que se muestran a partir de las trazas por CET son la prueba indiscutible de la obtención de los productos incluidos en la presente invención. Además, los ensayos de extracción selectiva utilizando diferentes disolventes orgánicos, y el análisis por CET posterior, confirman la formación del copolímero. A modo de explicación, se muestran en la Figura 1 algunos controles por CET.

Desde el punto de vista morfológico, estos materiales muestran una estructura polifásica que consiste en dominios de PC dispersos en una matriz de APL, o viceversa, en función de la relación en volumen de los componentes. Además de la fase rica en APL, están presentes una fase amorfa y una fase cristalina. La temperatura de transición de fase de APL no es, en general, muy diferente de los valores típicos del APL, mientras que la T_v del policarbonato disminuye en el mismo intervalo de temperatura de fusión de APL, y por consiguiente no se detecta fácilmente, por calorimetría diferencial o análisis mecánico dinámico. Sin embargo, las trazas mecánicas muestran variaciones en el módulo conservador, entre la T_v de la fase del APL, significativamente inferior a la del APL puro, y esto, sin duda, se relaciona con la presencia de la elevada T_v de la fase vítrea rica en PC. De hecho, la cristalinidad es generalmente inferior a la de un APL, tal comportamiento no puede atribuirse a la fase rica en APL. Los datos de composición de los materiales caracterizados por diferentes relaciones en peso de APL/PC se muestran en la Tabla 1 con sus respectivos pesos moleculares indicados en la Tabla 2. La Figura 2 muestra algunas trazas por ADMT de estos materiales y se comparan con las del APL puro. Una morfología típica mostrada por estos materiales se ilustra en las Figuras 4a) y 4b), en las que se indican dos micrografías electrónicas de barrido (MEB) realizadas en un copolímero que contiene una relación en peso de APL/PC igual a 80/20. La Figura 4c) muestra una micrografía MET de la misma mezcla.

En la Tabla 3 y 4 también se indican algunos datos de temperaturas de transición vítrea y propiedades mecánicas de ciertos materiales. En particular, la Figura 3 muestra los valores del módulo de Young a 60 °C, estos valores demuestran que los copolímeros poseen una mayor rigidez en comparación con APL puro, a temperaturas cercanas a su T_v .

Todos los materiales preparados en ausencia de catalizador y a temperaturas inferiores a 250 °C se muestran en las curvas de GPC bimodales (mezcla física). Para estos productos, los datos de peso molecular de la Tabla 2 se obtienen teniendo en cuenta las dos curvas superpuestas entre sí, ya que es imposible separar completamente los dos componentes.

Las mejores características mecánicas de los productos reivindicados se indican en relación al mantenimiento de un módulo elástico elevado, a temperaturas cercanas o superiores a la T_v del APL con un peso molecular similar. Este resultado se relaciona estrechamente con la presencia de bloques de PC con una T_v elevada (próxima a 150 °C). Esto se puede lograr utilizando el PC de partida con un grado de polimerización promedio en número superior a 30. Este valor es próximo al valor asintótico de la T_v de un policarbonato aromático, 160 °C. El APL de partida debe tener valores de P_n no inferiores a 50.000 Dalton.

Las condiciones de mezcla afectan a la estructura del copolímero en términos de número y longitud de los bloques, y el peso molecular total del copolímero. En concreto, el tiempo de mezcla y la temperatura utilizados no debe producir copolímeros con peso molecular promedio en número inferior a 20.000 Dalton, con el fin de evitar un colapso de las propiedades mecánicas.

Análisis experimental de los copolímeros obtenidos por extrusión de doble husillo

Los ensayos de tracción se realizaron a temperatura ambiente según la norma ASTM D638V.

La mezcla 25 es solo una mezcla mecánica puesto que no se añade un catalizador o cocatalizador. El comportamiento mecánico de esta mezcla es muy pobre, como se indica por una resistencia a la tracción de 54,6 MPa y una elongación al quiebre de 5,1 % mostrado en la Tabla 6, debido a la escasa compatibilidad de los dos polímeros de partida. La mezcla mecánica correspondiente extruida a 230 °C, mezcla 29, muestra un mejor comportamiento mecánico asociado a una elongación al quiebre de 95,5 %. Esto significa que una temperatura de extrusión superior induce algunas transformaciones que dan lugar a la mejora de la compatibilidad. La mezcla 26, en la que se utiliza triacetina como catalizador, muestra un comportamiento muy dúctil con una elongación al quiebre de 98,7 %, señal de una excelente compatibilidad entre las dos fases del polímero: rica en PC y rica en APL. La mezcla 27 es aún más quebradiza que la mezcla 25, con una elongación al quiebre de 2,3 %, lo que significa que TFBTBA no está activo como catalizador a esta temperatura (210 °C), debido al tiempo de mezcla limitado que se alcanza en una extrusora de doble husillo. La mezcla 28, en la que se añaden tanto TFBTBA como triacetina muestra propiedades mecánicas incluso mejores que la muestra 27, con una resistencia a la tracción de 65,5 MPa (que corresponde a un aumento del 20,0 % con respecto a la mezcla mecánica) mientras se mantiene un valor excelente de elongación al quiebre que alcanza el 46,5 %, mostrando de esta manera la acción sinérgica del sistema cocatalizador TFBTBA-triacetina. Esto se confirmó al comparar las curvas tensión deformación de las mezclas preparadas a 230 °C. Como se ha mencionado previamente, la mezcla 29, la mezcla mecánica simple, muestra un comportamiento bastante dúctil con una resistencia a la tracción de 62 MPa y una elongación al quiebre de 96,4 %, pero las mezclas 30 y 31 muestran un aumento de la resistencia a la fluencia de 65,1 y 63,9 MPa, respectivamente, y una elongación al quiebre de 100,7 % y 46,9 %, respectivamente. Esto indica que tanto TFBTBA como triacetina son activos como catalizadores a esta temperatura. El mejor rendimiento mecánico se muestra en la mezcla 32, en la que se añaden ambos catalizadores durante la extrusión con una resistencia a la tracción de 68,6 MPa (con un aumento del 12,1 % respecto a la mezcla mecánica) mientras se mantiene una muy buena elongación al quiebre de 35,3 %, confirmando de este modo la acción sinérgica del sistema cocatalizador TFBTBA-triacetina que favorece la compatibilidad del sistema de APL-PC por medio de la formación de un copolímero.

Los datos del análisis mecánico dinámico, realizado en muestras rectangulares con dimensiones de 20 x 5 x 1,5 mm, se analizaron en el intervalo de temperatura de -100-250 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, frecuencia de 10 Hz.

Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas dinámicas, las trazas obtenidas mediante la gráfica de $\tan \delta$ contra la temperatura mostraron un nuevo pico que no se produce en el caso de una mezcla física simple de dos homopolímeros. Este nuevo pico presenta una temperatura T_v inferior a la T_v del PC. Este aspecto se relaciona con la presencia de bloques en PC en el copolímero y es la prueba indiscutible de la obtención de los productos incluidos en la presente invención. Por ejemplo, en la Figura 6, en las mezclas extruidas a 210 °C, estos nuevos picos aparecen en la mezcla 26 (catalizador: solo triacetina) y en la mezcla 28 (sistema cocatalizador TFBTBA-triacetina) a 123,5 y 113,5 °C, respectivamente, mientras que no se presentan en la mezcla 25 (mezcla mecánica) y en la mezcla 27 (catalizador: solo TFBTBA).

Puede llevarse a cabo un análisis similar de los datos por ADMT mostrados en la Figura 7 en las mezclas preparadas a 230 °C. La mezcla 30 (catalizador: solo triacetina) y la mezcla 32 (sistema cocatalizador TFBTBA-triacetina) muestran un nuevo pico a 128 °C, mientras que la mezcla mecánica (mezcla 29) muestra un pico asociado a la T_v de la fase del PC, a 160 °C. La mezcla 31, en la que se utiliza TFBTBA como catalizador, muestra un pico a una temperatura ligeramente inferior, 155 °C, y esto puede explicarse con la aparición de la reacción de transesterificación que da lugar a bloques de PC con una longitud más corta que en la mezcla mecánica.

El análisis de los datos por ADMT es consistente con el hecho de que estos materiales muestran una estructura polifásica que consiste en dominios de APL dispersos en una matriz de PC, o viceversa, en función de la relación en volumen de los componentes. Además, para la fase rica en APL, existe una fase amorfa y una fase cristalina. La temperatura de transición T_v tanto de APL (50-70 °C) como PC (155-160 °C) no es, en general, muy diferente de los

valores típicos de los dos polímeros APL y PC, pero un nuevo pico aparece a temperaturas intermedias (110-130 °C) en el copolímero.

Se realiza también una comparación en la Figura 8 entre las muestras no recocidas de APL puro, mezcla 25 y mezcla 28 y esto demuestra cómo ambas mezclas tienen un módulo de Young mucho mayor sobre y por encima de la T_v de APL. También el módulo de APL tiende a aumentar a partir de aproximadamente 80 °C a 120 °C en el que se alcanza un nuevo máximo. Esto se asocia a la cristalización parcial de la fase del APL. Un fenómeno similar está presente en la mezcla 25, aunque con una entidad mucho más limitada, mientras que no es visible para la mezcla 28. Ello se debe a la naturaleza del copolímero en bloque de este material. Los bloques de APL son más cortos que los del APL puro o que la mezcla mecánica con PC. Además, se rodean de bloques de PC rígidos que limitan fuertemente la movilidad molecular y obstaculizan el proceso de cristalización. Como prueba de esta afirmación, se puede observar un aumento en el módulo de la mezcla 28 superior a 160 °C, que corresponde a la T_v de los bloques de PC, hasta 200 °C, en el que el módulo de Young de la mezcla alcanza un nuevo máximo. Esto se puede explicar con el hecho de que, cuando los bloques de PC están por encima de su T_v , los bloques de APL recuperan su movilidad y son capaces de cristalizarse. La Tabla 6 muestra los valores del módulo de Young a 60 °C, que muestra que los copolímeros presentan una mayor rigidez en comparación con el APL, a temperaturas cercanas a la T_v .

Las mejores características mecánicas de los productos reivindicados se indican en relación al mantenimiento de un módulo de elasticidad elevado, a temperaturas próximas o superiores a la T_v del APL con un peso molecular similar. Este resultado se relaciona estrechamente con la presencia de bloques de PC con una elevada T_v (próxima a 110-120 °C). Esto se puede lograr utilizando el PC de partida con un grado de polimerización promedio en número superior a 30. El APL debe tener valores iniciales de P_n no inferiores a 50.000 Dalton.

Las condiciones de mezcla afectan a la estructura del copolímero en términos de número y longitud de los bloques, y el peso molecular total del copolímero. En concreto, el tiempo de mezcla y la temperatura utilizados no deben producir copolímeros con peso molecular promedio en número inferior a 20000 Dalton, con el fin de evitar un colapso en las propiedades mecánicas.

La longitud de los bloques de PC también es muy importante en términos de su biodegradabilidad. Una de las características más interesantes de los nuevos copolímeros de APL/PC es su degradabilidad en instalaciones de compostaje. Mientras que para las mezclas mecánicas de APL y PC solo la fase de APL es biodegradable y la fase de PC se mantiene inalterada, los resultados del copolímero APL80/PC20 (mezcla 33) y APL80/PC20 reforzado con 20 % de fibras de madera adicionales (mezcla 34) muestran una degradación completa tras 110 días de compostaje controlado (ISO 14855). Tras una fase de latencia de 20 días (típico para APL), la biodegradación tardó en alcanzar una biodegradación absoluta a un nivel del 96,6 % y 92,7 %, respectivamente (Fig. 9). Según la norma europea EN 13432 sobre compostabilidad de embalaje, un material cumple el requisito de biodegradación cuando el porcentaje de biodegradación es de al menos 90 % en total o 90 % de la degradación máxima de un artículo de referencia adecuado (p. ej., celulosa) tras haber alcanzado una meseta de referencia y un artículo de ensayo en una duración de ensayo de 180 días. Esto puede explicarse con el hecho de que la longitud de los bloques de PC es mucho más corta en copolímeros en comparación con las mezclas mecánicas y ello tiene como consecuencia una biodegradabilidad más fácil de estos materiales.

Puesto que el PC puro no es biodegradable, la mezcla del copolímero con APL podría proporcionar un método útil para biodegradar el PC reciclado tras el consumo posterior, cuando, tras varias reutilizaciones, la degradación del material evita el reciclaje posterior.

Tabla 1 - Detalles de las composiciones utilizadas en las mezclas obtenidas mediante la mezcla discontinua en los ejemplos 1-24

Mezclas	APL (% en peso)	PC (% en peso)	T °C mezcla	Catalizador
APL	100		-	
PC		100	-	
1	50	50	250	
2	50	50	250	
3	45	45	250	Mezcla 2 al 10 %
4	50	50	250	TFBTBA al 0,5 %
5	80	20	250	TFBTBA al 0,5 %
6	80	20	250	
7	100		250	(degradado)
8	100		250	
9	40	60	250	
10	40	60	250	TFBTBA al 0,5 %
11	80	20	250	TFBTBA al 0,25 %
12	60	40	250	TFBTBA al 0,5 %

Mezclas	APL (% en peso)	PC (% en peso)	T °C mezcla	Catalizador
13	60	40	250	
14	70	30	250	
15	90	10	250	
16	70	30	250	TFBTBA al 0,5 %
17	90	10	250	TFBTBA al 0,5 %
18	80	20	250	TFBTBA al 0,15 %
21	80	20	210	-
22	80	20	210	TFBTBA al 0,5 %
23	80	20	210	TFBTBA al 0,25 %
24	80	20	210	TFBTBA al 0,15 %

Tabla 2 - Peso molecular promedio utilizado en las mezclas obtenidas mediante la mezcla discontinua en los ejemplos 1-24

Mezclas	% APL	% PC	T °C mezcla	Catalizador	Pn	Pm	Pm/Pn
APL	100		-		162940	199590	1,2
PC		100	-		10400	25420	2,4
1	50	50	250		51180	94130	1,8
2	50	50	250		49210	87370	1,8
3	45	45	250	Mezcla 2 al 10 %	52150	91810	1,8
4	50	50	250	TFBTBA al 0,5 %	44800	83320	1,9
5	80	20	250	TFBTBA al 0,5 %	65240	113540	1,7
6	80	20	250		77160	122100	1,6
7	100		250	(Degradado)	79720	121460	1,5
8	100		250		119040	153990	1,3
9	40	60	250		48530	89040	1,8
10	40	60	250	TFBTBA al 0,5 %	42610	75380	1,8
11	80	20	250	TFBTBA al 0,25 %	72700	117140	1,6
12	60	40	250	TFBTBA al 0,5 %	50040	89130	1,8
13	60	40	250		55420	99880	1,8
14	70	30	250		63970	107900	1,7
15	90	10	250		88800	130770	1,5
16	70	30	250	TFBTBA al 0,5 %	54180	98250	1,8
17	90	10	250	TFBTBA al 0,5 %	73730	117480	1,6
18	80	20	250	TFBTBA al 0,15 %	89130	132040	1,5
21	80	20	210	-	41479	102171	2,5
22	80	20	210	TFBTBA al 0,5 %	30010	90452	3,0
23	80	20	210	TFBTBA al 0,25 %	23489	84996	3,6
24	80	20	210	TFBTBA al 0,15 %	27744	89150	3,2

5 Tabla 3 - Datos por ADMT utilizados en las mezclas obtenidas mediante la mezcla discontinua en los ejemplos 1-24

Mezclas	% APL	% PC	T (°C)	Notas o Cat.	Tg (l) °C	T (°C) Tan δ Max	ΔE' (Mpa)
APL	100		250	Mat. de partida	59,9	71,5	2059
APL	100		250	Sin prensar	60,5	-	-
1	50	50	250	-	60,0	71,7	929
2	50	50	250	-	59,2	70,1	1169
3	45	45	250	Mezcla 2 al 10 %	59,6	71,6	954
4	50	50	250	TFBTBA al 0,5 %	59,1	71,6	1189
5	80	20	250	TFBTBA al 0,5 %	58,7	71,2	1705
6	80	20	250	-	59,9	70,5	1848
8	100		250	-	60,5	72,1	1818
9	40	60	250	-	57,3	69,6	918
10	40	60	250	TFBTBA al 0,5 %	58,4	70,6	1030
11	80	20	250	TFBTBA al 0,25 %	58,4	72,3	1874
12	60	40	250	TFBTBA al 0,5 %	58,7	71,7	1461
13	60	40	250	-	59,9	72,4	1324
14	70	30	250	-	59,5	72,7	1575

Mezclas	% APL	% PC	T (°C)	Notas o Cat.	Tg (l) °C	T (°C) Tan δ Max	ΔE' (Mpa)
15	90	10	250	-	59,6	72,1	1818
16	70	30	250	TFBTBA al 0,5 %	59,5	71,7	1629
17	90	10	250	TFBTBA al 0,5 %	59,5	72,8	1468
18	80	20	250	TFBTBA al 0,15 %	59,5	71,4	1771
21	80	20	210	-	-	71,3	1906
22	80	20	210	TFBTBA al 0,5 %	-	71,6	1338
23	80	20	210	TFBTBA al 0,25 %	-	71,3	1848
24	80	20	210	TFBTBA al 0,15 %	-	70,7	1698

Tabla 4 - Propiedades mecánicas en las mezclas obtenidas mediante la mezcla discontinua en los ejemplos 1-24

Mezclas	% APL	% PC	Notas o Cat.	T (°C) mezcla	E' (MPa)	σ _R (MPa)	Eb (%)
APL	100	0	Mat. de partida	250	3160	64,2	2,7
1	50	50	-	250	2535	33,5	1,4
2	50	50	Mezclado 20 min	250	2667	33,5	1,4
3	45	45	Mezcla 2 al 10 %	250	2776	31,6	1,4
4	50	50	TFBTBA al 0,5 %	250	2563	46,3	2,1
5	80	20	TFBTBA al 0,5 %	250	2980	30,6	1,1
6	80	20	-	250	3033	39,5	1,4
8	100	0	-	250	3177	33,3	1,1
9	40	60	-	250	2442	24,3	1,0
10	40	60	TFBTBA al 0,5 %	250	2452	28,0	1,3
11	80	20	TFBTBA al 0,25 %	250	3002	29,0	1,0
12	60	40	TFBTBA al 0,5 %	250	2775	31,5	1,3
13	60	40	-	250	2571	38,9	1,7
14	70	30	-	250	2776	42,7	1,7
15	90	10	-	250	2980	43,3	1,7
16	70	30	TFBTBA al 0,5 %	250	2605	39,9	1,7
17	90	10	TFBTBA al 0,5 %	250	2837	44,2	1,7
18	80	20	TFBTBA al 0,15 %	250	2984	43,9	1,6
21	80	20	-	210	2842	64,3	2,9
22	80	20	TFBTBA al 0,5 %	210	2997	66,3	2,9
23	80	20	TFBTBA al 0,25 %	210	2972	62,1	2,5
24	80	20	TFBTBA al 0,15 %	210	2793	60,7	2,7

Tabla 5 - Detalles de las composiciones utilizadas en las mezclas obtenidas mediante la extrusión de doble husillo en los ejemplos 25-32

Mezclas	APL (% en peso)	PC (% en peso)	TBATBP (% en peso)	Triacetina (% en peso)	Temperatura de extrusión (PC)
Mezcla 25	40	60			210
Mezcla 26	40	60		5	210
Mezcla 27	40	60	0,2		210
Mezcla 28	40	60	0,2	5	210
Mezcla 29	40	60			230
Mezcla 30	40	60		5	230
Mezcla 31	40	60	0,2		230
Mezcla 32	40	60	0,2	5	230

Tabla 6 - Propiedades mecánicas de las mezclas obtenidas mediante la extrusión de doble husillo en los ejemplos 25-32

Mezclas	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongación al quiebre (%)
Mezcla 25	54,6	2,97	5,1
Mezcla 26	63,1	3,21	98,7
Mezcla 27	50,7	3,07	2,3
Mezcla 28	65,5	3,14	46,5
Mezcla 29	62	3,03	96,4
Mezcla 30	65,1	3,25	100,7

Mezclas	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongación al quiebre (%)
Mezcla 31	63,9	3,14	46,9
Mezcla 32	68,6	3,2	35,3

Tabla 7 - Detalles de las composiciones utilizadas en las mezclas obtenidas mediante la extrusión de doble husillo en los ejemplos 33-34

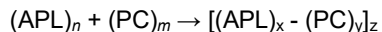
Mezclas	APL (% en peso)	PC (% en peso)	TFBTBA (phr)	Fibras de madera (% en peso)	Temperatura de extrusión (°C)
Mezcla 33	80	20	0,125	-	230
Mezcla 34	48	12	0,125	40	230

5 Literatura de patentes

1. Documento US 7445835 B2 (2008).
2. Documento WO 2008143322 A1 (2008).
3. Documento US 0276582 A1 (2006).
- 10 4. Documento US 20080051508 A1 (2008).
5. Documento JP 2005048067 (2005).
6. Documento JP 2007231149 A (2007).
7. Documento JP2007056247 (2007).
8. Documento JP2006111858 (2006).
- 15 9. Documento JP2006199743 (2006).
10. Documento JP2006028299 (2006).
11. Documento EP 1792941.
12. Documento US 2010/0081739 A1 (2010).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar copolímeros que comprende la mezcla en estado fundido de un componente de ácido poliláctico de longitud n y de un componente de policarbonato aromático de longitud m , según la siguiente reacción



en la que $100 < n < 5000$, $20 < m < 300$, $x < n$, $y < m$ y Z es superior o igual a 1 durante un intervalo de tiempo entre 0,5 y 20 minutos, preferentemente entre 1 y 2 minutos, a una temperatura de al menos 180 °C en presencia de un sistema catalítico que comprende tetrafenilborato de tetrabutilamonio (TFBTBA) y triacetato de glicerina (TA).

2. El proceso según la reivindicación 1, en el que dicho sistema catalítico comprende tetrafenilborato de tetrabutilamonio (TFBTBA) en una concentración entre 0,10 a 0,5 % en peso y triacetina en una concentración entre 0,3 a 20 % en peso, el porcentaje de cada catalizador se indica en relación al peso total de los copolímeros.

3. El proceso según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha mezcla se produce en una extrusora de doble husillo a una temperatura entre 180 y 230 °C.

4. El proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho componente de policarbonato aromático es policarbonato de bisfenol A.

5. El proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, durante dicha mezcla, se añaden un retardante de llama y, o una resina a base de flúor y, o uno o más aditivos seleccionados entre la clase formada por lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizadores, cargas, agentes de refuerzo, agentes antiestáticos, colorantes y pigmentos.

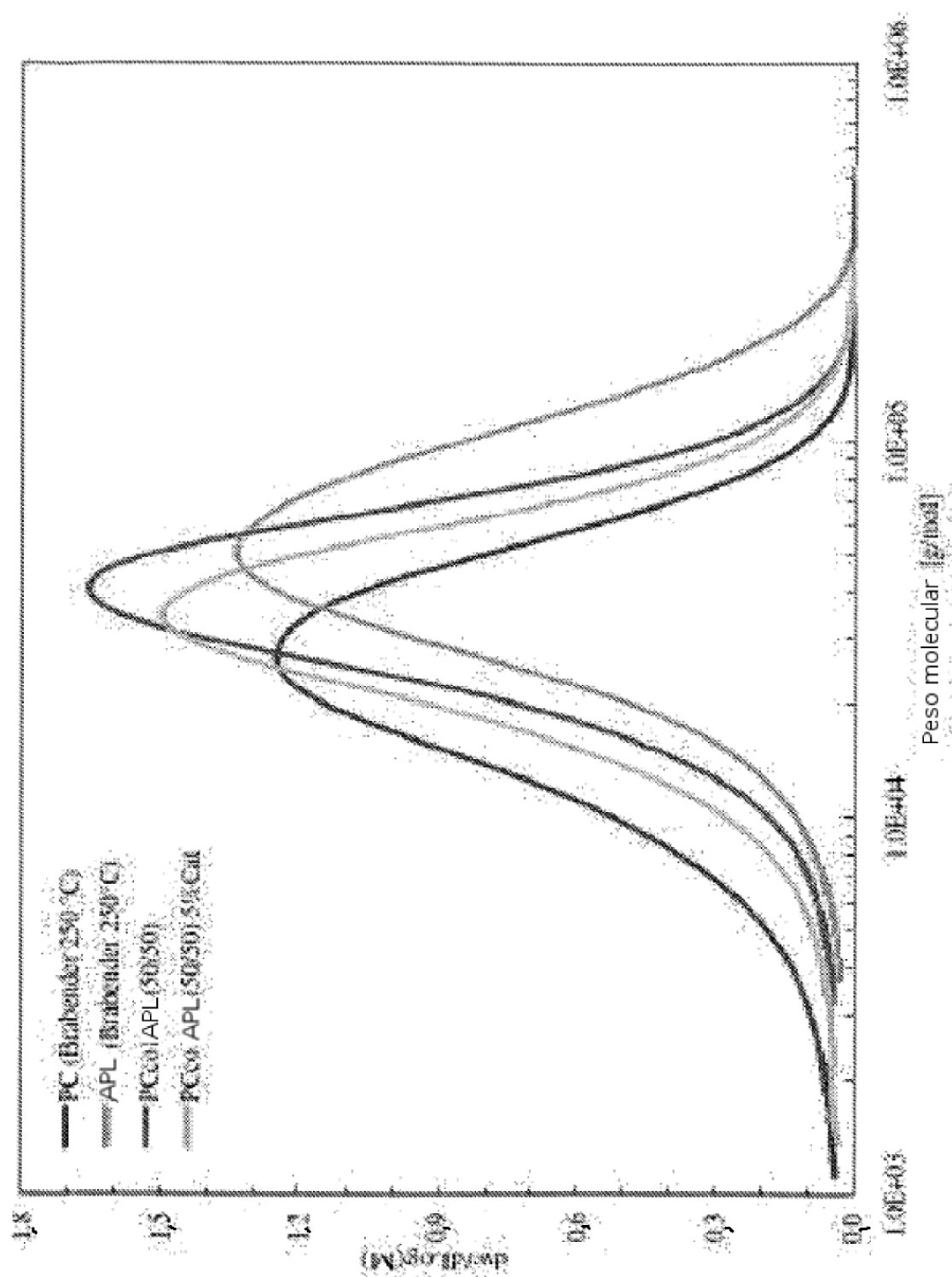


Figura 1

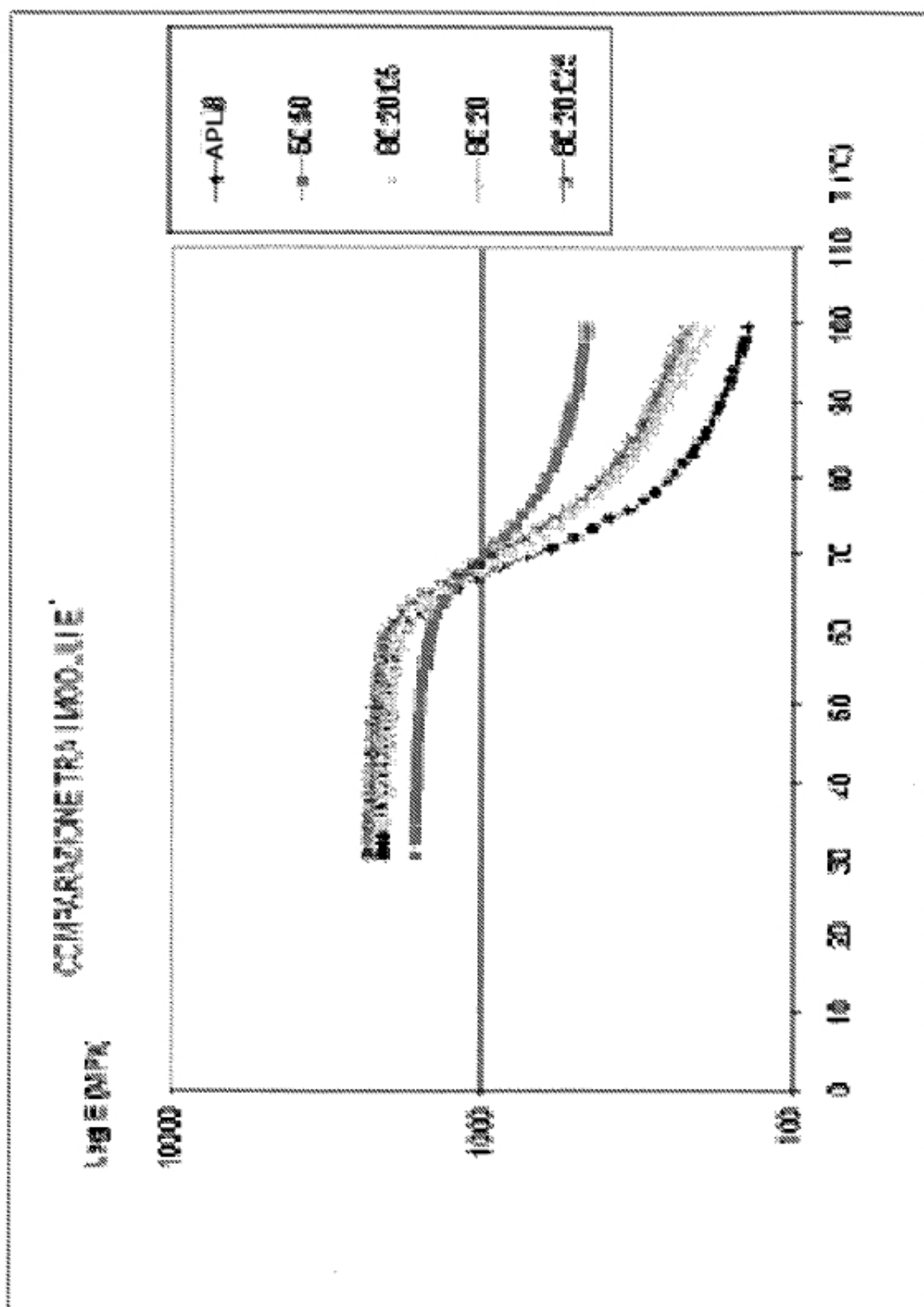


Figura 2

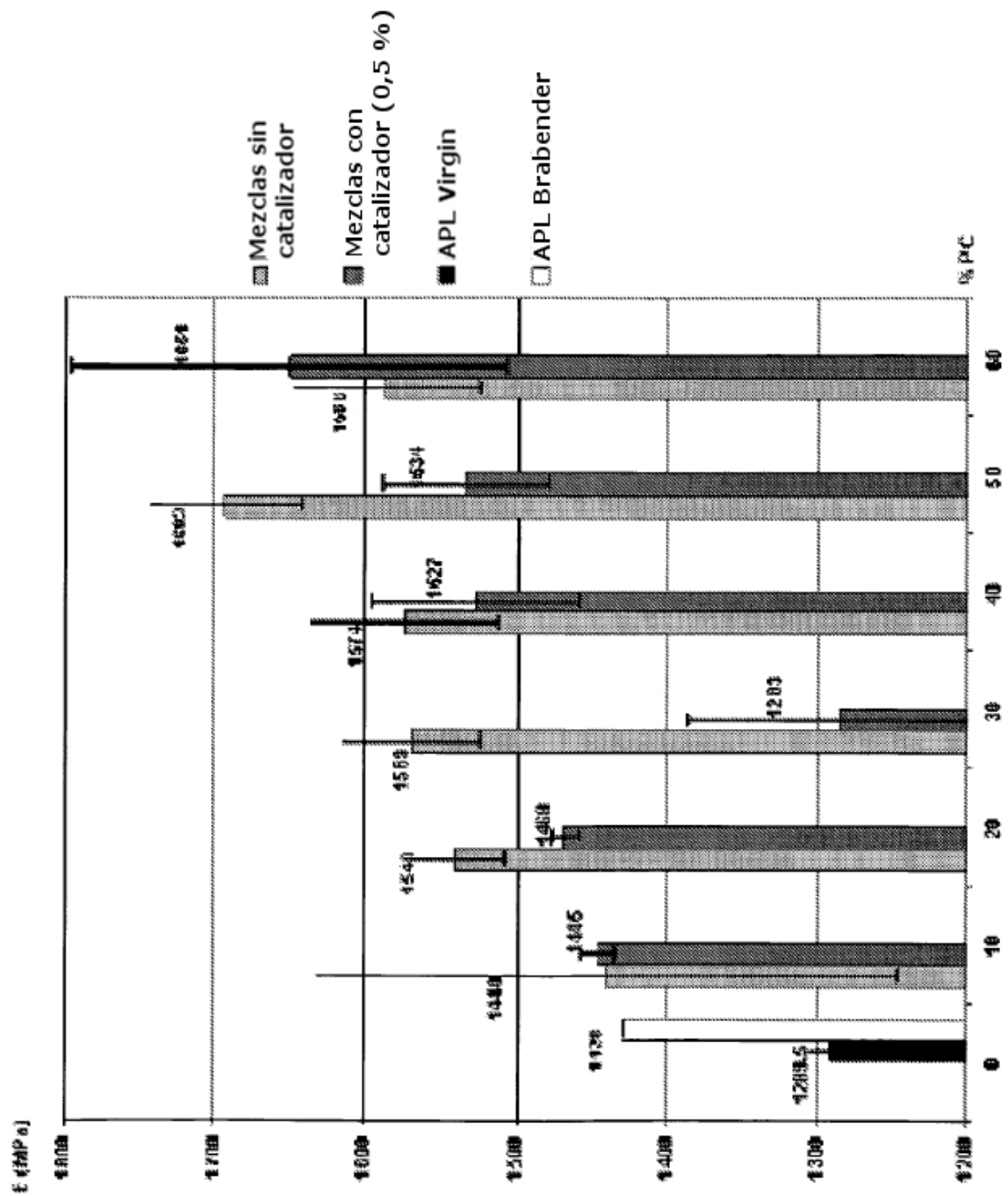


Figura 3

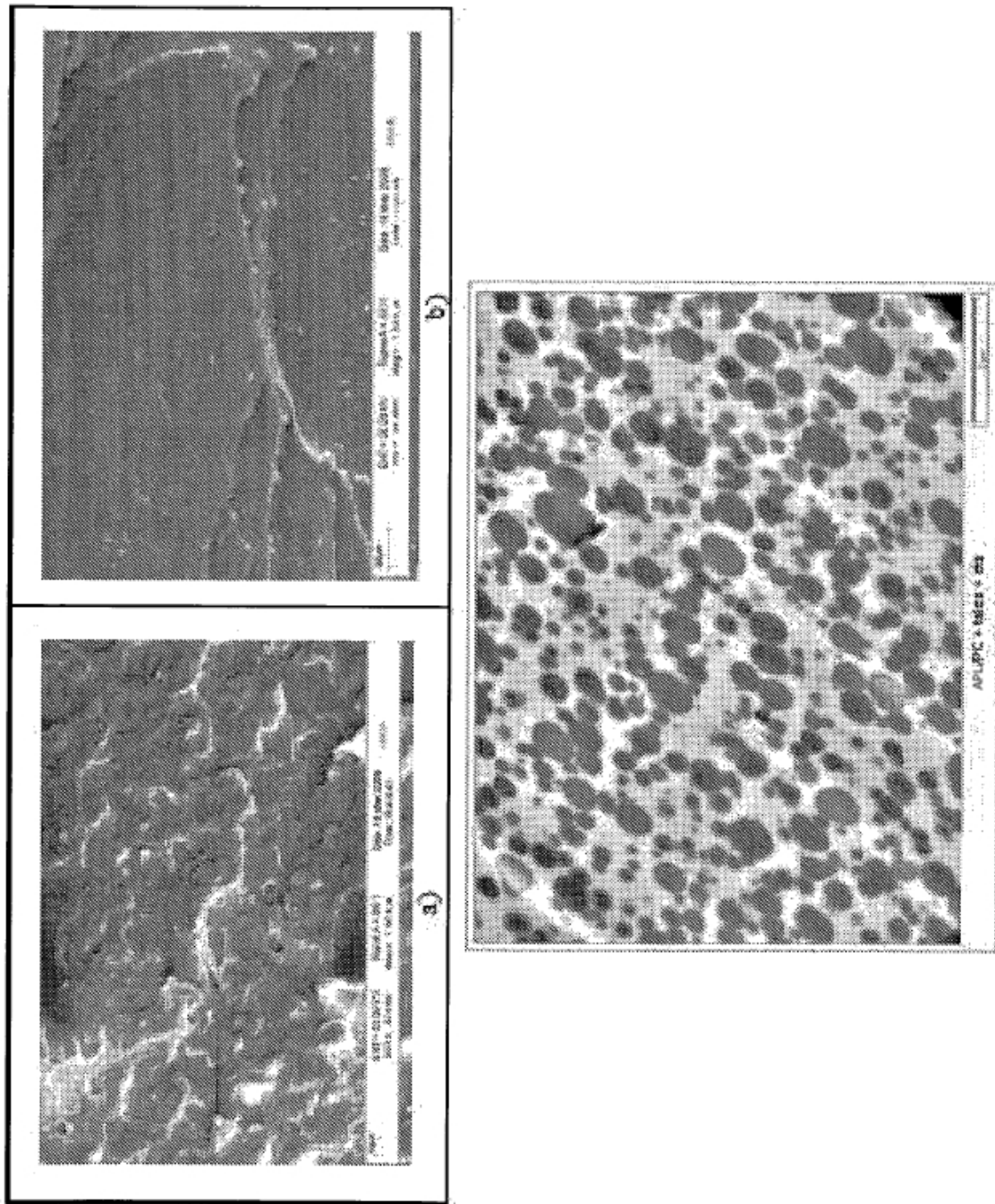


Figura 4

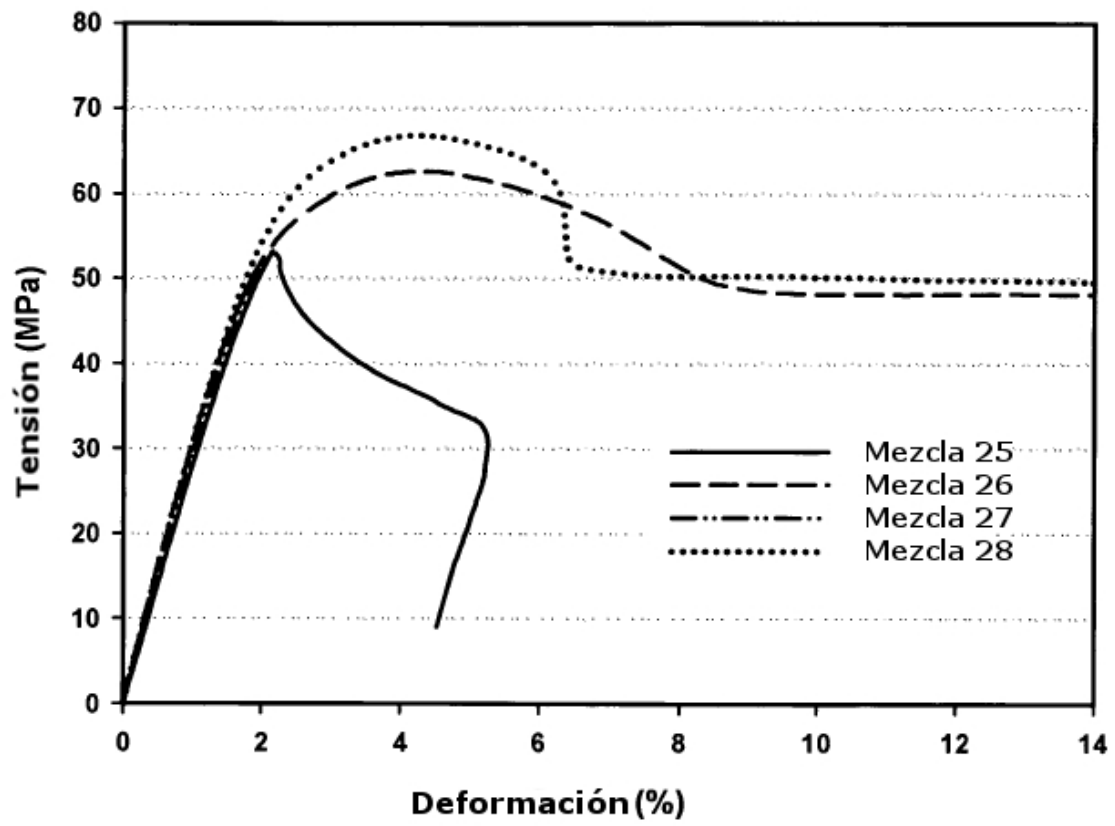


Figura 5a

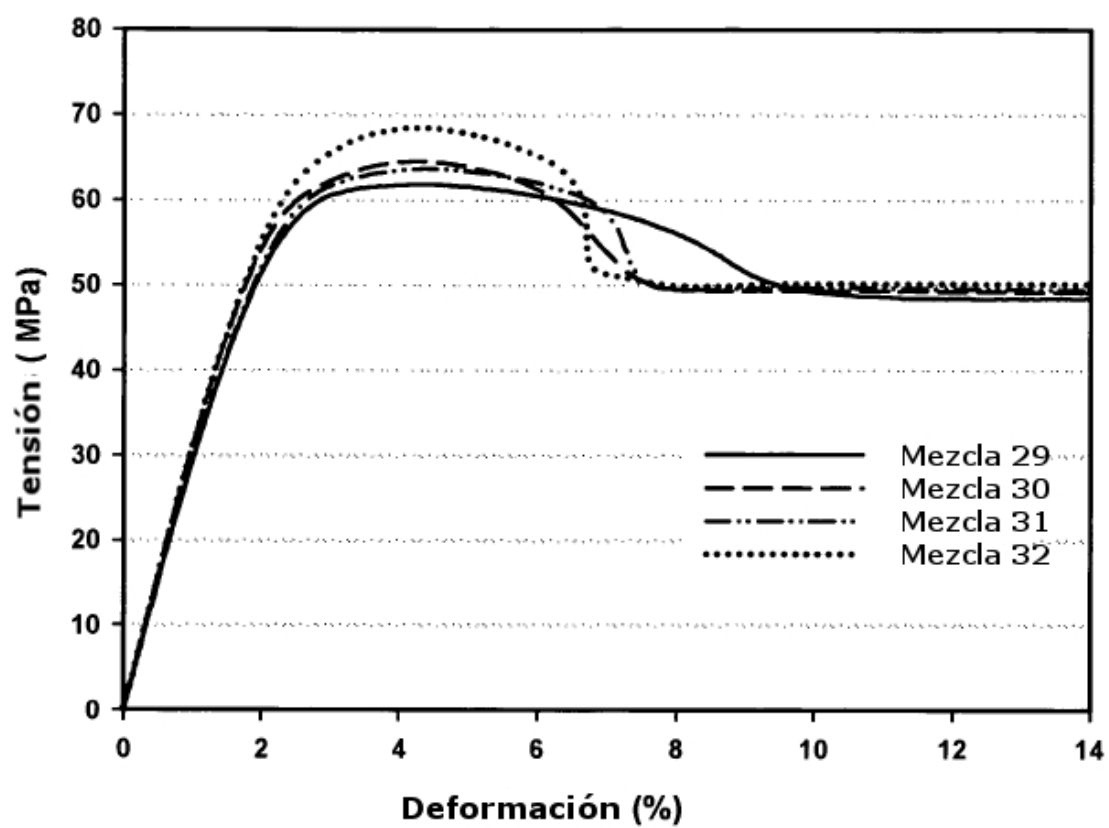


Figura 5b

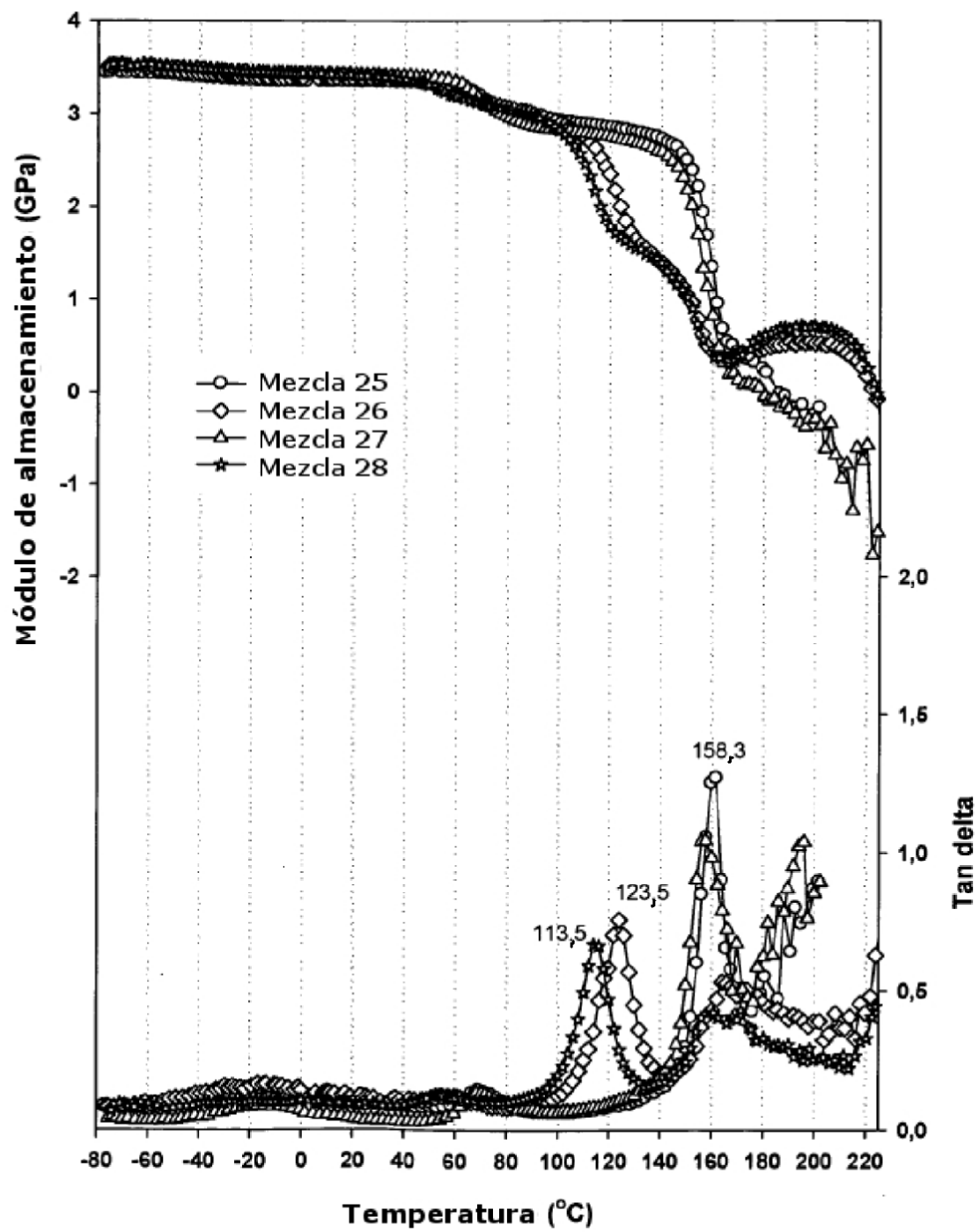


Figura 6

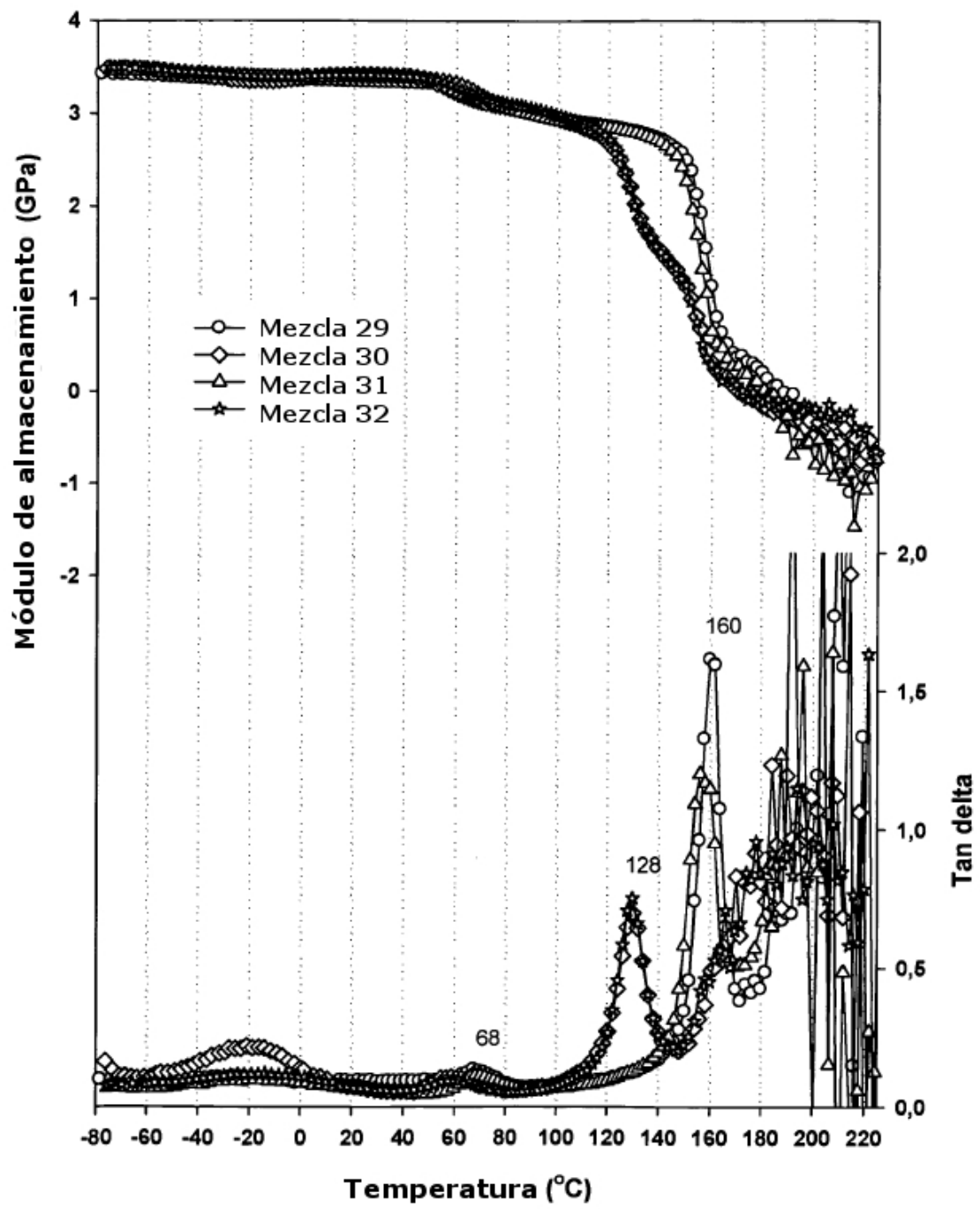


Figura 7

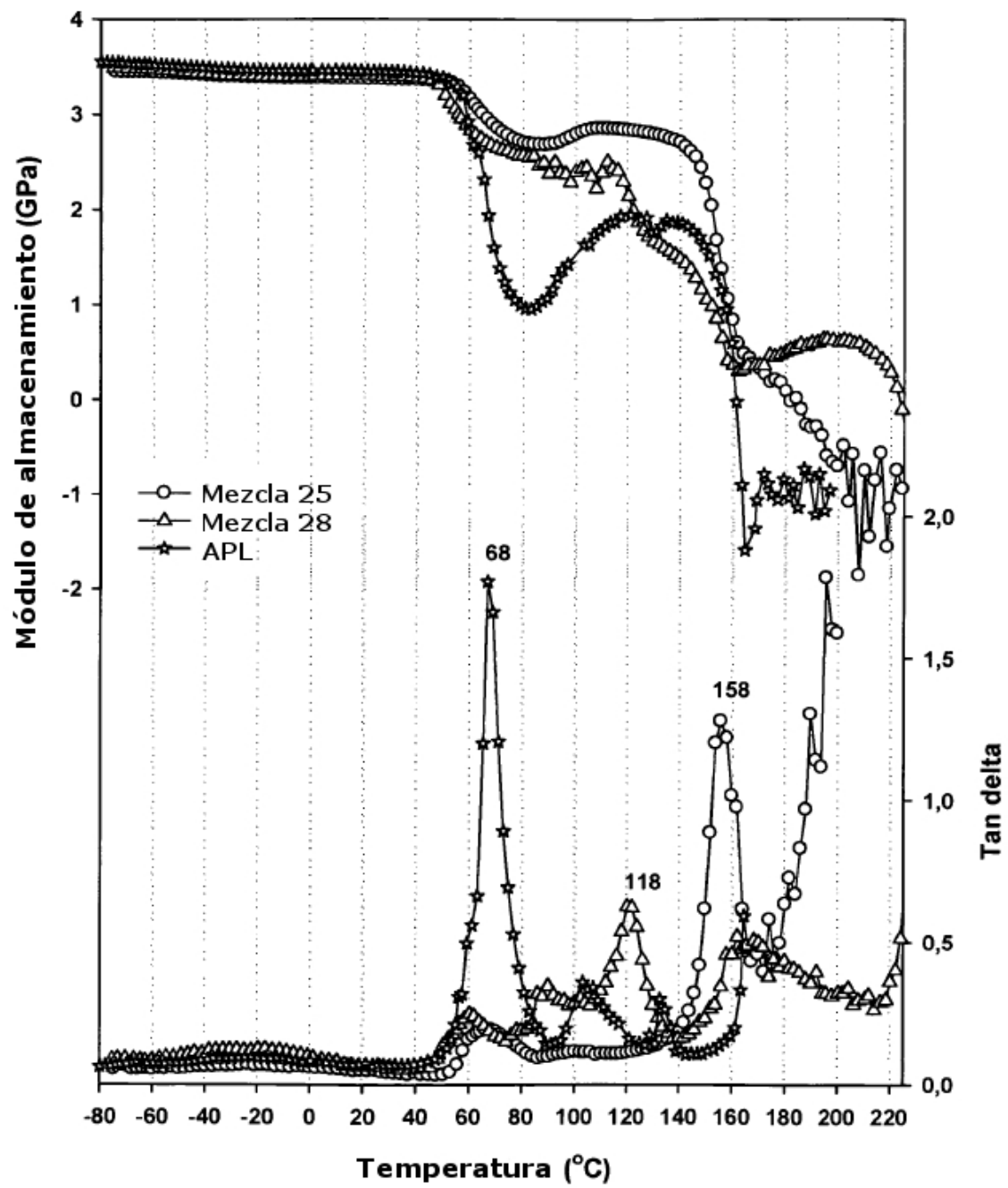


Figura 8

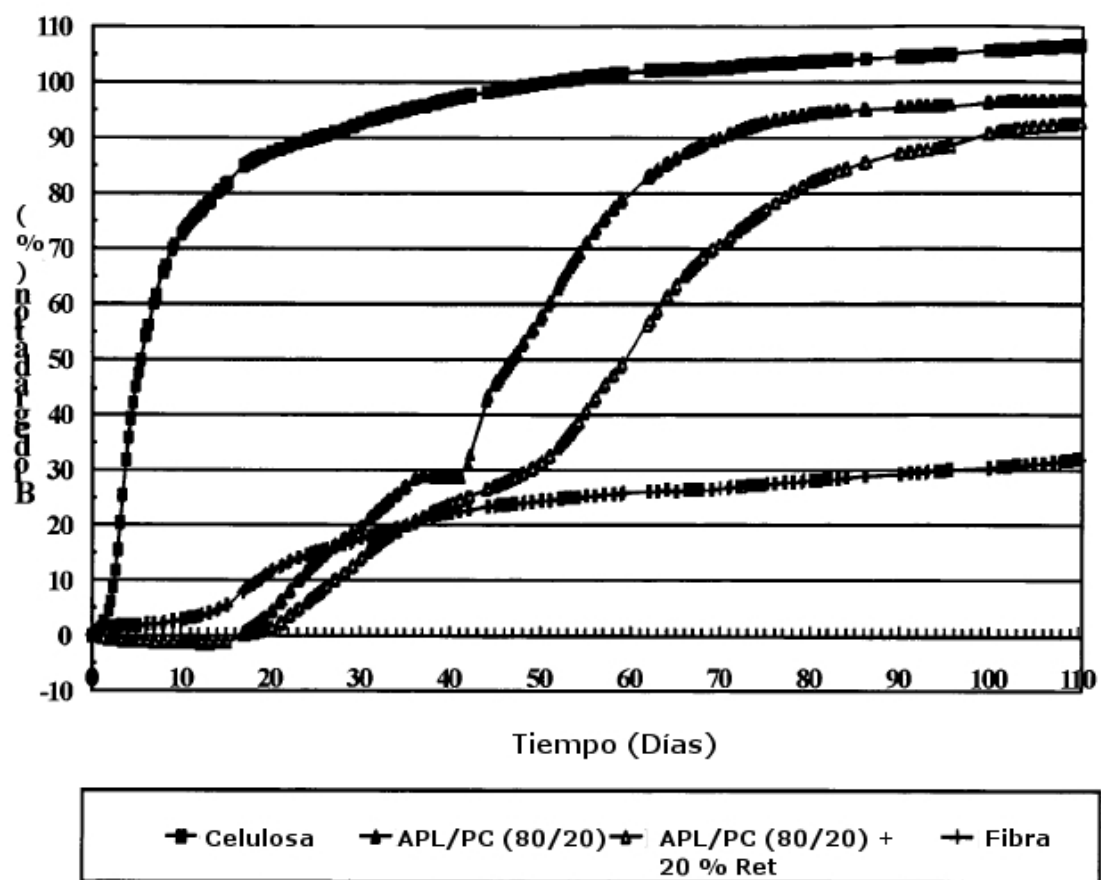


Figura 9