

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 608**

51 Int. Cl.:

C08F 8/14 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2011 PCT/EP2011/005352**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12052186**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2011 E 11776704 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2630165**

54 Título: **Copolímeros de bloque que incluyen polilactida**

30 Prioridad:

22.10.2010 DE 102010042810

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.08.2017

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**DORFF, GISELHER;
HAHN, MATHIAS y
LIESKE, ANTJE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 628 608 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 de bloque que incluyen polilactida

5 La presente invención se refiere principalmente a copolímeros de bloque que incluyen o que consisten en uno o más bloques de unidades de monómero (A), en los que el monómero (A) es L- o D-lactida, y uno o más bloques de unidades de monómero (B), en los que el monómero (B) es un metacrilato de metilo (MMA). Los copolímeros de bloque según la invención tienen una masa molar de 50000 g/mol o más, preferentemente 80000 g/mol o más, particularmente preferentemente 100000 g/mol o más. Preferentemente, la proporción del bloque o bloques de unidades de monómero (A) en un copolímero de bloque según la invención es del 40 % en peso o más (con respecto al peso total del copolímero de bloque).

10 La presente invención también se refiere al uso de un copolímero de bloque según la invención para la producción de un artículo o artículos de plástico que incluyen o consisten en un copolímero de bloque según la invención.

Aspectos adicionales de la presente invención son evidentes a partir de la siguiente descripción, los ejemplos y las reivindicaciones adjuntas.

15 Las polilactidas (ácido poliláctico o PLA) son poliésteres alifáticos que contienen los dos enantiómeros de ácido láctico, ácido D- y/o L-láctico, como componentes de cadena. El PLA tiene numerosas propiedades que son ventajosas para diversas áreas del uso de plásticos, por ejemplo baja inflamabilidad, alta resistencia a UV y biocompatibilidad. Con respecto a la totalidad de sus propiedades mecánicas, el PLA tiene paralelismos con el poli(tereftalato de etileno) (PET). Además, tiene ventajosas propiedades de barrera, de manera que se usa preferentemente en el campo del embalaje, en particular en el campo del embalaje de alimentos. La degradabilidad biológica de PLA también aumenta el atractivo del mismo por parte de la industria de los plásticos, en particular por parte de los consumidores.

20 Sin embargo, los posibles usos de PLA están limitados por la baja resistencia a la distorsión térmica o baja temperatura de resistencia a la distorsión térmica (HDT o temperatura de deflexión/distorsión térmica) y las propiedades mecánicas parcialmente desfavorables (por ejemplo, alta fragilidad y bajo alargamiento a la rotura (ϵ_{rotura})).

25 En la industria de los plásticos ha existido desde hace tiempo una necesidad de plásticos basados en PLA con resistencia a la distorsión térmica más alta que el PLA puro y propiedades mecánicas mejoradas. Por consiguiente, ya se han hecho muchos intentos tiempo atrás para desarrollar plásticos basados en PLA modificados adecuados. Sin embargo, las soluciones proporcionadas hasta ahora no son satisfactorias.

30 Un intento descrito en el estado de la técnica para mejorar las propiedades de PLA implica la producción de estereocomplejos de PLA (Polym Int 55:626-642 (2006), K Fukushima and Y Kimura, 'Stereocomplexed poly lactides (Neo-PLA) as high-performance bio-based polymers: their formation, properties, and application'). Ciertamente, K Fukushima y Y Kimura describen que las propiedades mecánicas pueden mejorarse con respecto al PLA puro por la representación de estereocomplejos de L-PLA y D-PLA. Se sabe, sin embargo, que con una masa molar creciente de los polímeros puros en enantiómeros respectivos, la formación de los estereocomplejos va cada vez más acompañada de homocristalización, que entonces conduce a su vez al empeoramiento de las propiedades del material. Además, la producción de tales estereocomplejos a escala industrial está limitada por el hecho de que no están disponibles cultivos bacterianos para la producción técnica a gran escala y de isómeros puros de ácido D-láctico, el producto de partida de D-PLA. Por consiguiente, no debe esperarse en este momento que la presentación de estereocomplejos de L-PLA y D-PLA encontrará aplicación a gran escala industrial.

35 Otro intento descrito en el estado de la técnica para mejorar las propiedades mecánicas de PLA puro implicó la producción de mezclas, es decir, una mezcla de PLA y otros materiales termoplásticos (véase, por ejemplo, Journal of Applied Polymer Science, Vol 108, 2139-2143 (2008), K Nakane *et al.* 'Blends of Poly(L-lactic acid) with Poly(omega-penta-decalactone) Synthesized by Enzyme-Catalyzed Polymerization'). Una amplia investigación en la alteración de las propiedades mecánicas de PLA puro mezclando con otros materiales termoplásticos para producir mezclas se implementó por el productor de PLA NatureWorks (NatureWorks 2/7/2007, 'Technology Focus Report: Blends of PLA with Other Thermoplastics'). Ejemplos de tales mezclas se describieron, entre otros, en el documento WO 2009/131903 A2, por el cual la temperatura de resistencia a la distorsión térmica puede aumentarse 5 °C mezclando PLA con SMAC (copolímero de estireno-anhídrido maleico), en comparación con PLA puro.

40 Según el documento WO 2009/131903 A2, la relación de la cantidad total de PLA con respecto a la cantidad total de SMAC, sin embargo, es 2,3:1,0 o más baja. Debido a la alta cantidad de SMAC que va a usarse, ese proceso implica la desventaja de que tales mezclas son relativamente costosas, debido al alto precio del SMAC, de manera que actualmente no debe esperarse la aplicación a gran escala industrial. Además, el aumento en HDT de 5 °C, que se logra con las mezclas descritas, es desproporcionadamente bajo, teniendo en cuenta los antecedentes de la temperatura de transición vítrea (T_g) de SMAC, que es mayor de hasta 100 °C en comparación con PLA.

45 Además, el uso de mezclas generalmente implica desventajas o está sometido a diversas limitaciones de uso. Así, la satisfactoria producción de mezclas presupone una buena mezcla de los plásticos usados y evita la separación de

fases. Al aumentar la diferencia de polaridad entre los constituyentes que van a mezclarse, sin embargo, disminuye la miscibilidad y la separación de fases aumenta, por lo que se limitan gravemente las posibles combinaciones de diferentes plásticos, y en particular diferentes termoplásticos. Además, dependiendo de la viscosidad y la temperatura de fusión respectivas de los plásticos usados, tiene que adoptarse una temperatura suficientemente alta para prevenir que ciertas áreas queden sin mezclar debido a un nivel posiblemente más alto de viscosidad. Por consiguiente, las mezclas de PLA y termoplásticos adicionales tienen que producirse a una temperatura de 180 °C o más alta para garantizar una buena mezcla. Por consiguiente, el PLA solo puede combinarse con aquellos termoplásticos que sean adecuados para su uso a una temperatura tal. A esto se añade el hecho de que el PLA se degrada parcialmente a partir de una temperatura de 180 °C, de manera que esto significa que tienen que aceptarse limitaciones adicionales en la producción de mezclas.

Otra forma posible de mejorar las propiedades mecánicas de PLA puro se describe a propósito del uso de nanopartículas (véase, por ejemplo, Journal of Applied Polymer Science, Vol 102, 4983-4988 (2006), J H Shim *et al.*, 'Properties and Morphology of Poly(L-lactide)/Clay Composites According to the Clay Modification'). El método descrito por J H Shim *et al.* conduce ciertamente en parte a ligeras mejoras en las propiedades mecánicas. Sin embargo, J H Shim *et al.* se basan ellos mismos en ese caso en un PLA de resistencia a la tracción anormalmente baja. Así, más específicamente, la resistencia a la tracción aumenta a partir de (solo) 32 MPa a 42 MPa. El procedimiento descrito por J H Shim *et al.* se usa, por consiguiente, solo para mejorar las propiedades mecánicas de PLA de resistencia a la tracción anormalmente mala (por ejemplo, material reciclado) o es solo adecuado para ese fin. En comparación con los polímeros usados por J H Shim *et al.*, los copolímeros de bloque según la invención descritos en el contexto del presente texto tienen preferentemente una resistencia a la tracción de 65 MPa o más.

Por consiguiente, también existe todavía la necesidad de proporcionar plásticos basados en PLA que tengan una resistencia a la distorsión térmica más alta que el PLA puro y propiedades mecánicas mejoradas, que con respecto a las desventajas anteriormente mencionadas puede reducirse o incluso evitarse.

El objetivo principal de la presente invención era, por tanto, proporcionar plásticos basados en PLA que tuvieran una resistencia a la distorsión térmica más alta que el PLA puro. Preferentemente, tales plásticos deben también tener propiedades mecánicas que mejoran con respecto al PLA puro. Se prefiere adicionalmente proporcionar tales plásticos con los que puedan reducirse o incluso evitarse las desventajas citadas anteriormente en este documento, a propósito de los enfoques descritos en el estado de la técnica.

Otro objetivo de la presente invención era el de proporcionar artículos de plástico que incluyeran o consistieran en un plástico basado en PLA tal. Por consiguiente, la invención también tiene como objetivo proporcionar usos de tales plásticos para la producción de artículos de plástico.

Objetos subyacentes adicionales de la invención serán evidentes a partir de la presente descripción, los ejemplos y en particular las reivindicaciones adjuntas.

El objetivo principal de la invención se obtiene por un copolímero de bloque que incluye o que consiste en:

- uno o más bloques de unidades de monómero (A), en el que el monómero (A) se selecciona del grupo que consiste en L-lactida y D-lactida, y
 - uno o más bloques de unidades de monómero (B), en el que el monómero (B) es un metacrilato de metilo (MMA), y
 - opcionalmente, uno o más bloques de unidades de monómero (C), en el que el monómero (C) es preferentemente ni L-lactida ni D-lactida,
- en el que el copolímero de bloque tiene una masa molar de 50000 g/mol o más, preferentemente 80000 g/mol o más, particularmente preferentemente 100000 g/mol o más.

En el contexto de la presente memoria descriptiva, la masa molar debe interpretarse en cada caso como la masa molar promedio en número M_n , a menos que se especifique de otro modo.

Preferentemente, la proporción del bloque o bloques de unidades de monómero (A) en un copolímero de bloque según la invención (como se ha descrito anteriormente) con respecto al peso total del copolímero de bloque es del 40 % en peso o más.

Por consiguiente, la presente invención se refiere principalmente a copolímeros de bloque que están constituidos por dos o más tipos de monómeros, concretamente el monómero (A), el monómero (B) y opcionalmente el monómero (C) y posiblemente tipos de monómeros adicionales. Copolímeros de bloque de PLA y polímeros adicionales, en particular termoplásticos adicionales, ya se conocen en el estado de la técnica (véase, por ejemplo, J AM CHEM SOC 2002, 124, 12761-12773, A S Zalusky *et al.*, 'Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Polylactide Block Copolymers', y el documento US N.º 2006/02118186 A1). Sin embargo, no se conocen copolímeros de bloque según la invención (como se describe anteriormente en este documento) del estado de la técnica.

Sorprendentemente, se encontró en las propias investigaciones de los presentes inventores que un copolímero de bloque según la invención tiene ventajosamente mejor resistencia a la distorsión térmica, es decir, una temperatura de resistencia a la distorsión térmica (HDT) más alta que el PLA puro (con un número de unidades de monómero idéntico (A)). Esto es ventajoso en particular en tanto que los copolímeros de bloque según la invención sean particularmente muy adecuados para usar en envases (por ejemplo, para envases para bebida desechables) en virtud de su resistencia a la distorsión térmica más alta en comparación con el PLA puro. Preferentemente, un copolímero de bloque según la invención tiene una temperatura de resistencia a la distorsión térmica que es más alta de 15 °C, preferentemente de 15 a 45 °C, además preferentemente de 25 °C, preferentemente de 25 a 45 °C, que el PLA puro (con un número idéntico de unidades de monómero (A)). Por consiguiente, la temperatura de resistencia a la distorsión térmica de copolímeros de bloque según la invención está preferentemente en el intervalo de 79 a 109 °C, preferentemente en el intervalo de 89 a 109 °C.

Además, en comparación con PLA puro (con un número idéntico de unidades de monómero (A)), los copolímeros de bloque según la invención tienen ventajosamente una resistencia a la tracción ($\sigma_{\text{máx}}$) idéntica o más alta, preferentemente una resistencia a la tracción que es más alta al menos el 10 %, un alargamiento a la rotura (ϵ_{rotura}) idéntico o más alto, preferentemente un alargamiento a la rotura que es más alto al menos el 25 %, preferentemente al menos el 50 %, y/o un módulo de elasticidad (módulo E) idéntico o mayor, preferentemente un módulo de elasticidad que es mayor al menos el 10 %.

Las ventajas anteriormente mencionadas se aplican en particular a copolímeros de bloque según la invención que se identifican como preferidos en el contexto de la presente memoria descriptiva.

Se encontró que era particularmente sorprendente en las propias investigaciones de los presentes inventores que, con los copolímeros de bloque según la invención con una masa molar de 50000 g/mol o más, en comparación con PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero (A), se observaran repentinamente resistencia a la distorsión térmica significativamente mejor y propiedades mecánicas notablemente mejoradas. Particularmente en el caso de los copolímeros de bloque que se prefieren según la invención, con una masa molar de 80000 g/mol o más, bastante particularmente aquellos con una masa molar de aproximadamente 100000 g/mol, se encontraron propiedades notablemente mejoradas (como se describe anteriormente en este documento) en comparación con PLA puro con un número respectivamente idéntico de unidades de monómero (A). Eso fue particularmente sorprendente en tanto que la temperatura de transición vítrea de PLA puro siga sustancialmente sin cambiar a partir de una masa molar de aproximadamente 50000 g/mol, con un aumento adicional en la masa molar. La mejora en la resistencia a la distorsión térmica de PLA puro por la provisión de un copolímero de bloque según la invención (como se describe anteriormente en este documento) con una masa molar de 50000 g/mol o más, preferentemente 80000 g/mol o más, particularmente preferentemente 100000 g/mol o más, no era, por tanto, esperada a partir del estado de la técnica.

Los copolímeros de bloque que, como partida de los copolímeros de bloque según la invención (como se describen anteriormente en este documento) tienen una masa molar inferior a 50000 g/mol, en particular inferior a 45000 g/mol, tienen propiedades mecánicas inapropiadas para los consumidores y la industria de los plásticos. Se sabe que las mezclas de PLA/PS que tienen malas propiedades mecánicas en el intervalo de bajo peso molecular también tienen malas propiedades mecánicas en el intervalo de alto peso molecular. Fue, por tanto, particularmente sorprendente que los copolímeros de bloque según la invención con una masa molar de 50000 g/mol o más, preferentemente 80000 g/mol o más, particularmente preferentemente 100000 g/mol o más, tuvieran propiedades mecánicas mejoradas (como se ha descrito anteriormente).

Otra ventaja de los copolímeros de bloque según la invención es que el PLA puede combinarse con un gran número de plásticos diferentes, en particular diferentes termoplásticos, para adquirir diferentes propiedades que son respectivamente deseadas por el experto en la materia. Se expone en lo sucesivo una selección de plásticos que van a usarse preferentemente según la invención (como monómero (B), monómero (C) o posiblemente otro monómero).

Particularmente se prefiere un copolímero de bloque según la invención (como se describe anteriormente en este documento), en el que la proporción de bloque o bloques de unidades de monómero (A) en el copolímero de bloque con respecto al peso total del copolímero de bloque sea del 40 al 95 % en peso, preferentemente del 50 al 95 % en peso, particularmente preferentemente del 60 al 95 % en peso.

Preferentemente, un copolímero de bloque según la invención es un copolímero de dibloque, copolímero de tribloque, copolímero de multibloque o un copolímero de bloque en estrella (es decir, un copolímero de multibloque en el que dos o más hebras de PLA respectivas están unidas a uno o ambos o dos o más de los extremos del u otro componente de copolímero).

Es particularmente preferido según la invención un copolímero de bloque según la invención (como se describe anteriormente en este documento) en el que el copolímero de bloque

- es un copolímero de dibloque y tiene una masa molar en el intervalo de 50000 a 200000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 80000 a 200000 g/mol, además preferentemente en el intervalo de 100000 a 200000 g/mol, o

- es un copolímero de tribloque y tiene una masa molar en el intervalo de 50000 a 250000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 80000 a 250000 g/mol, además preferentemente en el intervalo de 100000 a 250000 g/mol, o

- es un copolímero de multibloque y tiene una masa molar en el intervalo de 50000 a 800000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 50000 a 300000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 80000 a 300000 g/mol, además preferentemente en el intervalo de 100000 a 300000 g/mol.

5

Un copolímero de bloque según la invención, en el que el copolímero de bloque es un copolímero de dibloque que incluye o que consiste en

- un primer bloque (a) de unidades de monómero (A), y

- un segundo bloque (b) de unidades de monómero (B),

10 es particularmente adecuado y, por consiguiente, particularmente preferido para los fines de la presente invención.

Configuraciones alternativas de copolímeros de bloque según la invención contiene preferentemente copolímeros de tribloque o multibloque, que además de un primer bloque (a) de unidades de monómero (A) y un segundo bloque (b) de unidades de monómero (B), incluyen tanto un tercer bloque (a') de unidades de monómero (A) como un tercer bloque (c) de unidades de monómero (C) y opcionalmente uno o más bloques adicionales de unidades de monómero (A), (B), (C) u otros monómeros.

15

Preferentemente, tanto con respecto al monómero (B) como también al monómero (C) y monómeros adicionales que están posiblemente presentes, no son ni L-lactida ni D-lactida. Los monómeros (B), monómeros (C) y posiblemente monómeros adicionales que van a usarse, que van a emplearse preferentemente, se citan en lo sucesivo.

Dependiendo de los procesos de producción respectivos, además de las unidades de monómero (A), monómero (B) y posiblemente monómero (C) y monómeros adicionales, el copolímero de bloque según la invención puede incluir uno o más componentes adicionales (por ejemplo, agentes de transferencia de cadenas o componentes de los mismos).

20

En una configuración preferida de la invención, los bloques individuales de un copolímero de bloque según la invención (como se describen anteriormente en este documento), independientemente entre sí, tienen respectivamente una masa molar en el intervalo de 5000 a 200000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 10000 a 100000 g/mol, particularmente preferentemente en el intervalo de 10000 a 50000 g/mol.

25

También se prefiere según la invención un copolímero de bloque según la invención, en el que el copolímero de bloque es un copolímero de multibloque y los bloques individuales, independientemente entre sí, tienen respectivamente una masa molar en el intervalo de 5000 a 100000 g/mol.

30

Un copolímero de bloque según la invención (como se describe anteriormente en este documento), en el que en cada caso en relación con el peso total del copolímero de bloque

- la proporción del bloque o bloques de las unidades de monómero (A) en el copolímero de bloque es del 40 al 95 % en peso, preferentemente del 50 al 95 % en peso, particularmente preferentemente del 60 al 95 % en peso, y

- la proporción del bloque o bloques de las unidades de monómero (B) en el copolímero de bloque es del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso, particularmente preferentemente del 5 al 40 % en peso,

35

es particularmente adecuado y, por consiguiente, particularmente preferido según la invención para los fines de la presente invención. Particularmente, preferentemente esto implica un copolímero de dibloque, preferentemente un copolímero de dibloque de una configuración identificada anteriormente en este documento como particularmente preferida.

40

Como se ha mencionado anteriormente en este documento, el monómero (A) para los fines de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en L-lactida y D-lactida. Preferentemente, el monómero (A) es L-lactida, es decir, preferentemente todas las unidades de monómero (A) en un copolímero de bloque según la invención son L-lactida.

Como también se ha mencionado anteriormente en este documento, el monómero (C) posiblemente presente y los monómeros adicionales que están posiblemente presentes son preferentemente ni L-lactida ni D-lactida. Preferentemente, el monómero (B) y posiblemente el monómero (C) y monómeros adicionales que están posiblemente presentes, a diferencia, implican cada uno bloques estructurales para materiales termoplásticos.

45

Un copolímero de bloque según la invención (como se describe anteriormente en este documento) es MMA. Monómeros (C), (D), etc., preferiblemente adicionales que están posiblemente presentes y que están presentes como unidades en bloques (c), (d) etc., adicionales que están posiblemente presentes, también se seleccionan cada uno independientemente de cada otro del grupo que consiste en estireno, acrilatos, en particular MMA, olefinas, en particular propileno, y derivados de los mismos.

50

Un copolímero de bloque según la invención (como se describe anteriormente en este documento) es preferentemente un copolímero de dibloque. En ese respecto, lo que se ha establecido anteriormente en este documento se aplica preferentemente correspondientemente a la masa molar del copolímero de bloque y la proporción del bloque de unidades de monómero (A) y/o la proporción del bloque de unidades de monómero (B).

5 Tales copolímeros de bloque que se prefieren según la invención tienen propiedades particularmente ventajosas, como llega a ser claro, por ejemplo, tras la comparación con mezclas (no según la invención) de termoplásticos correspondientes. Así, más específicamente, las investigaciones propias de los presentes inventores mostraron que, por ejemplo, la resistencia a la tracción de los copolímeros de bloque según la invención, en particular los
10 copolímeros de bloque, que se prefieren según la invención como se describe anteriormente en este documento, en comparación con mezclas correspondientes, aumenta significativamente, en parte el 60 % o más. Se aplica una consideración correspondiente al alargamiento a la rotura de los copolímeros de bloque según la invención en comparación con las mezclas correspondientes. En las investigaciones propias de los presentes inventores aumentó en parte el 100 % o más en comparación con mezclas correspondientes.

15 Es particularmente preferido para los fines de la presente invención si la temperatura de transición vítrea (T_g) de un copolímero de bloque según la invención (como se describe anteriormente en este documento) o el intervalo de transición vítrea está en el intervalo de 65 a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 65 a 110 °C. Para los fines de la presente invención, la temperatura de transición vítrea se determina por medio de calorimetría diferencial dinámica (calorimetría diferencial de barrido o DSC).

20 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de un copolímero de bloque según la invención, preferentemente un copolímero de bloque identificado como preferido anteriormente en este documento, para la producción de un artículo de plástico.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un artículo de plástico que incluye o consiste en un copolímero de bloque según la invención, preferentemente un copolímero de bloque identificado como preferido anteriormente en este documento.

25 La anterior descripción se aplica respectivamente de modo correspondiente en cada caso a las características del copolímero de bloque según la invención.

Un artículo de plástico según la invención o el artículo de plástico que va a producirse es preferentemente una porción moldeada, un artículo semifabricado, una fibra o una película.

30 Adicionalmente preferentemente, un artículo de plástico según la invención o el artículo de plástico que va a producirse se selecciona del grupo que consiste en artículos desechables, en particular pajitas para beber, vasos de plásticos para bebidas calientes y/o frías, vajilla desechable y cubiertos desechables, materiales de embalaje, componentes para dispositivos electrónicos y componentes para la industria del automóvil.

La fabricación de los copolímeros de bloque según la invención se considera en mayor detalle en lo sucesivo. Procedimientos básicamente diferentes son apropiados para ese fin.

35 Una configuración, que se prefiere según la presente invención, de un proceso para la producción de un copolímero de bloque según la invención (como se describe anteriormente en este documento) se representa del siguiente modo:

40 En una etapa (i) se proporciona un polímero que incluye o que consiste en unidades de monómero (B), en la que preferentemente la descripción anterior se aplica correspondientemente al monómero (B). Preferentemente en este caso, el polímero se proporciona en forma de un macroiniciador.

En otra etapa (ii) se proporciona un polímero que incluye o que consiste en unidades de monómero (A), en el que preferentemente la descripción anterior se aplica correspondientemente al monómero (A).

45 La secuencia de etapas (i) y (ii) puede seleccionarse según se desee por el experto en la materia dependiendo de la naturaleza respectiva del proceso. Según la presente invención, sin embargo, se prefiere si la etapa (i) se realiza antes de la etapa (ii).

50 En otra etapa (iii), el polímero producido en la etapa (i) y el polímero producido en la etapa (ii) y opcionalmente constituyentes adicionales se unen juntos de manera que esto proporcione un copolímero de bloque que incluye o que consiste en uno o más bloques de unidades de monómero (A) y uno o más bloques de unidades de monómero (B), en el que la descripción anterior se aplica correspondientemente a los monómeros (A) y (B) y el copolímero de bloque tiene una masa molar de 50000 g/mol o más, preferentemente 80000 g/mol o más, particularmente preferentemente 100000 g/mol o más.

Dependiendo de la naturaleza respectiva de las etapas de proceso (i), (ii) y/o (iii), en particular las etapas (ii) y (iii) también pueden efectuarse al mismo tiempo.

Según la presente invención, es particularmente preferido un proceso para la producción de un copolímero de bloque según la invención (como se describe anteriormente en este documento), que incluye las etapas:

(i) proporcionar un macroiniciador que incluye o que consiste en unidades de monómero (B), y

5 (ii+iii) proporcionar un copolímero de bloque que incluye o que consiste en unidades de monómero (A) y unidades de monómero (B), en el que el copolímero de bloque se produce por medio de polimerización por apertura de anillo usando monómero (A) y el macroiniciador de la etapa (i),

10 de manera que esto proporcione un copolímero de bloque que incluye o que consiste en uno o más bloques de unidades de monómero (A) y uno o más bloques de unidades de monómero (B), en el que la descripción anterior se aplica correspondientemente a los monómeros (A) y (B) y el copolímero de bloque tiene una masa molar de 50000 g/mol o más, preferentemente 80000 g/mol o más, particularmente preferentemente 100000 g/mol o más.

Aspectos adicionales de procesos, relevantes a propósito de la presente invención, para la producción de copolímeros de bloque según la invención y configuraciones preferidas de los mismos se exponen en los ejemplos en lo sucesivo.

15 Según la presente invención, se prefiere particularmente un copolímero de bloque (como se describe anteriormente en este documento), en el que el copolímero de bloque puede producirse por un proceso como se describe anteriormente en este documento (y en los ejemplos).

20 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de un monómero (B), como se describe anteriormente en este documento, preferentemente un monómero (B) identificado como preferido anteriormente en este documento, para la producción de un copolímero de bloque según la invención (como se describe anteriormente en este documento), caracterizado por que el copolímero de bloque tiene una temperatura de transición vítrea más alta y/o una temperatura de resistencia a la distorsión térmica más alta que el PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero (A). Adicionalmente preferentemente, el copolímero de bloque tiene (adicionalmente) una resistencia a la tracción ($\sigma_{\text{máx}}$) idéntica o más alta, un alargamiento a la rotura (ϵ_{rotura}) idéntico o más alto y/o un módulo de elasticidad (módulo E) idéntico o más alto que el PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero (A).

EJEMPLOS

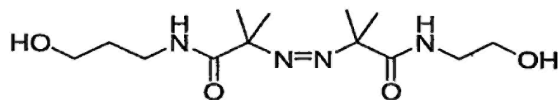
Ejemplo de producción (copolímero de dibloque basado en PLA y PS) no según la invención:

Un copolímero de bloque según la invención se produce por poliestireno (PS), un material termoplástico, que se usa como un macroiniciador en polimerización de apertura de anillo (ROP), junto con dilactida (aquí: L,L-dilactida).

30 El grupo terminal hidroxilo alifático del macroiniciador, que se requiere en el contexto de ROP, se añadió mediante la adición de un agente de transferencia de radicales (aquí: mercaptoetanol) durante la reacción de radicales al termoplástico (aquí: PS). El grupo terminal hidroxilo alifático del macroiniciador puede añadirse alternativamente al termoplástico (aquí: PS), por ejemplo, por la elección de un iniciador con un grupo terminal hidroxilo, polimerización aniónica o polimerización RAFT (transferencia de cadenas por adición-fragmentación reversible).

35 Según el presente ejemplo de producción, el macroiniciador se produce (en una primera etapa (i)) del siguiente modo:

Se calienta una mezcla de 15 ml de tolueno, 25 ml de estireno y 100 mg de un compuesto de fórmula (1) durante 48 h a una temperatura de 92 °C.



Compuesto de fórmula (1): iniciador de radicales V86

40 La masa molar deseada puede en tal caso ser ajustada por el experto en la materia, por ejemplo, a modo de la adición de mercaptoetanol (como agente de transferencia de radicales), preferentemente en una cantidad de 10 a 100 μl . En ese caso – a partir de mercaptoetanol – se forma una pluralidad de cadenas de PS. El uso de un compuesto de fórmula (1) (en metanol) proporciona ventajosamente que todas o al menos una gran parte de las cadenas de PS tengan un grupo terminal hidroxilo.

45 Las cadenas de PS producidas de esa forma (macroiniciador) se usan en otra etapa ((ii)+(iii)) para la producción del copolímero de dibloque según la invención junto con L-lactida en la operación de polimerización por apertura de anillo.

El siguiente diagrama de reacción muestra el progreso de la polimerización por apertura de anillo usando el macroiniciador producido (identificado como 'ROH' en la reacción diagrama):

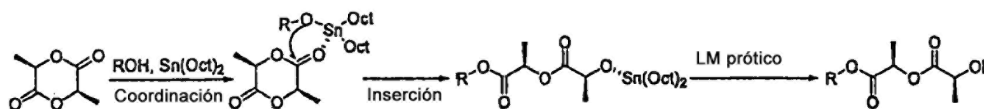
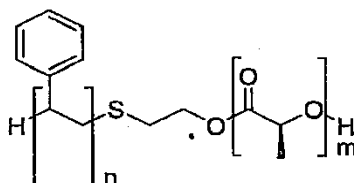


Diagrama de reacción: Polimerización por apertura de anillo

En este caso se usaron octoato de estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) como catalizador y metanol como disolvente.

- 5 La longitud de cadena (deseada) de PLA se ajustó a modo de la relación de la cantidad total (% en peso) de dilactida con respecto a la cantidad total (% en peso) de macroiniciador. Básicamente se aplica lo siguiente: cuantos más grupos hidroxilo estén disponibles para la iniciación de PLA, correspondientemente más baja será la masa molar resultante. En otras palabras, la masa molar del copolímero de bloque resultante depende de la masa molar del macroiniciador y la proporción de dilactida usada.
- 10 Por consiguiente, se obtiene un copolímero de dibloque según la invención que incluye un bloque de unidades de PLLA y un bloque de unidades de PS (véase el compuesto de fórmula (2)):



Compuesto de fórmula (2) que incluye PLLA

- 15 Copolímeros de bloque según la invención pueden representarse en un procedimiento similar, usando MMA como monómero (B).

REIVINDICACIONES

- 1.- Copolímero de bloque que incluye o que consiste en:
- uno o más bloques de unidades de monómero (A), en el que el monómero (A) se selecciona del grupo que consiste en L-lactida y D-lactida, y
- 5 - uno o más bloques de unidades de monómero (B), en el que el monómero (B) es un metacrilato de metilo (MMA), y
- en el que el copolímero de bloque tiene una masa molar de 50000 g/mol o más, preferentemente 80000 g/mol o más, particularmente preferentemente 100000 g/mol o más.
- 10 2.- Copolímero de bloque según la reivindicación 1, en el que la proporción del bloque o bloques de unidades de monómero (A) en el copolímero de bloque con respecto al peso total del copolímero de bloque es del 40 % en peso o más.
- 15 3.- Copolímero de bloque según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la proporción de bloque o bloques de unidades de monómero (A) en el copolímero de bloque con respecto al peso total del copolímero de bloque es del 40 al 95 % en peso, preferentemente del 50 al 95 % en peso, particularmente preferentemente del 60 al 95 % en peso.
- 4.- Copolímero de bloque según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de bloque es un copolímero de dibloque, copolímero de tribloque, copolímero de multibloque o un copolímero de bloque en estrella.
- 20 5.- Copolímero de bloque según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de bloque
- es un copolímero de dibloque y tiene una masa molar en el intervalo de 50000 a 200000 g/mol, o
 - es un copolímero de tribloque y tiene una masa molar en el intervalo de 50000 a 250000 g/mol, o
 - es un copolímero de multibloque y tiene una masa molar en el intervalo de 50000 a 800000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 50000 a 300000 g/mol.
- 25 6.- Copolímero de bloque según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de bloque es un copolímero de dibloque que incluye o que consiste en
- un primer bloque (a) de unidades de monómero (A), y
 - un segundo bloque (b) de unidades de monómero (B).
- 30 7.- Copolímero de bloque según una de las reivindicaciones precedentes, en el que los bloques individuales, independientemente entre sí, tienen respectivamente una masa molar en el intervalo de 5000 a 200000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 10000 a 100000 g/mol, particularmente preferentemente en el intervalo de 10000 a 50000 g/mol.
- 35 8.- Copolímero de bloque según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de bloque es un copolímero de multibloque y los bloques individuales, independientemente entre sí, tienen respectivamente una masa molar en el intervalo de 5000 a 100000 g/mol.
- 40 9.- Copolímero de bloque según una de las reivindicaciones precedentes, en el que en cada caso en relación con el peso total del copolímero de bloque
- la proporción de bloque o bloques de unidades de monómero (A) en el copolímero de bloque es del 40 al 95 % en peso, preferentemente del 50 al 95 % en peso, particularmente preferentemente del 60 al 95 % en peso, y
 - la proporción de bloque o bloques de unidades de monómero (B) en el copolímero de bloque es del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso, particularmente preferentemente del 5 al 40 % en peso.
- 45 10.- Copolímero de bloque según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el monómero (A) es L-lactida.
- 11.- Copolímero de bloque según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de bloque tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 65 a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 65 a 110 °C.
- 12.- Uso de un copolímero de bloque según una de las reivindicaciones precedentes para la producción de un artículo de plástico.

- 13.- Un artículo de plástico que incluye o que consiste en un copolímero de bloque según una de las reivindicaciones 1 a 12.
- 5 14.- Uso según la reivindicación 12, en el que el artículo de plástico es una porción moldeada, un artículo semifabricado, una fibra o una película y se selecciona preferentemente del grupo que consiste en artículos desechables, en particular pajitas para beber, vasos de plásticos para bebidas calientes y/o frías, vajilla desechable y cubiertos desechables, materiales de embalaje, componentes para dispositivos electrónicos y componentes para la industria del automóvil.
- 10 15.- Artículo de plástico según la reivindicación 13, en el que el artículo de plástico es una porción moldeada, un artículo semifabricado, una fibra o una película y se selecciona preferentemente del grupo que consiste en artículos desechables, en particular pajitas para beber, vasos de plásticos para bebidas calientes y/o frías, vajilla desechable y cubiertos desechables, materiales de embalaje, componentes para dispositivos electrónicos y componentes para la industria del automóvil.