

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 887**

51 Int. Cl.:

C08G 77/445 (2006.01)

C08G 63/695 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2011 PCT/KR2011/005854**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2012 WO12020992**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2011 E 11816608 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2603546**

54 Título: **Copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida y método para su preparación**

30 Prioridad:

10.08.2010 KR 20100077036

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

30.10.2017

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
20, Yoido-dong
Youngdungpo-gu, Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, SEONG-WOO;
PARK, SEUNG-YOUNG;
YOON, SUNG-CHEOL;
LEE, IN-SU y
SHIM, DO-YONG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 639 887 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

Copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida y método para su preparación

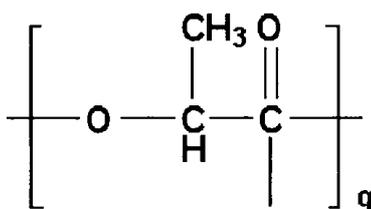
Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida y a un método para su preparación y, más en concreto, a un copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida que muestra un módulo de tracción bajo para conseguir una elevada flexibilidad y una excelente resistencia al impacto, y a un método para su preparación.

Antecedentes de la invención

10 Las resinas de polilactida (o poli(ácido láctico)) son un tipo de resinas que contienen una unidad repetitiva de la siguiente fórmula 1. A diferencia de los productos basados en el petróleo existentes, estas resinas de polilactida se basan en la biomasa y, así, presentan características respetuosas con el medio ambiente de modo que pueden emplearse como un recurso renovable, y las emisiones de dióxido de carbono, gas que contribuye al calentamiento global, durante su producción son bajas comparadas con otras resinas, y además son biodegradables en presencia de humedad y microorganismos, así como presentan una resistencia mecánica adecuada equivalente a los
15 productos basados en el petróleo conocidos existentes.

[Fórmula 1]



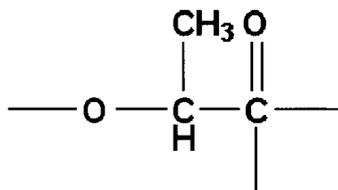
20 Estas resinas de polilactida se han empleado principalmente para envases/recipientes desechables, revestimientos, productos en espuma, películas/láminas y tejidos. En fechas recientes, se han realizado muchos ensayos del uso de las resinas de polilactida como materiales semipermanentes para cuerpos de teléfonos móviles o partes del interior de los coches, después de haber mejorado sus propiedades físicas mezclando las resinas de polilactida con otras resinas conocidas, tales como ABS, policarbonato y polipropileno. Sin embargo, su aplicación aún es limitada porque las resinas de polilactida tienen una débil propiedad física de biodegradación por factores tales como los catalizadores empleados en su producción o la humedad del aire.

25 Además, aunque algunas resinas de polilactida tienen la ventaja de mostrar una resistencia mecánica relativamente alta, resultan problemáticas porque presentan una temperatura de transición vítrea relativamente alta de la temperatura ambiente o mayor (Tg, 50-60 °C) y, así, se vuelven quebradizas cuando se aplican a productos de películas o láminas por su reducida flexibilidad de resina después del procesamiento térmico. Además, debido a su baja resistencia al impacto, su aplicación aún es más limitada. Hasta la fecha, para mejorar la elasticidad se han
30 realizado muchos ensayos en los que las resinas se mezclan con materiales orgánicos, tales como goma, o se introducen ramificaciones en la cadena principal de la polilactida, pero los efectos aún no son satisfactorios. El documento "Stereocomplexes of A-B-A Triblock Copolymers Based on Poly(l-Lactide) and Poly(d-Lactide) A Blocks", MACROMOLECULES, vol. 38, n.º 16, 1 de agosto de 2005 (01-08-2005), pp. 7018-7025, describe un método para preparar copolímeros de polisiloxano-polilactida.

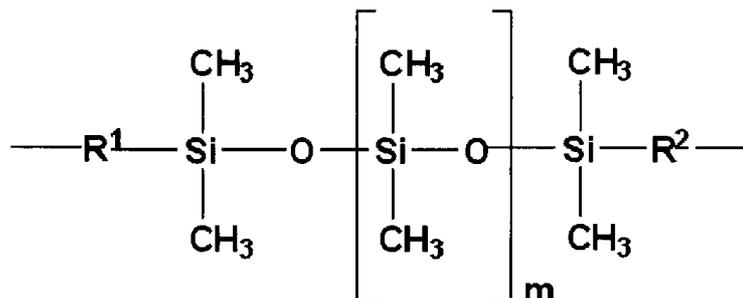
35 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método para preparar un copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida que incluye unidades repetitivas de las siguientes fórmulas químicas 1 y 2:

[Fórmula química 1]



[Fórmula química 2]



- 5 en las que m es un número entero de 5 a 150, y R¹ y R² son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono.

El copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida comprende del 1 al 30% en peso de la unidad repetitiva de fórmula química 2.

- 10 El copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida tiene un peso molecular medio ponderado de 50.000 a 1.000.000 g/mol.

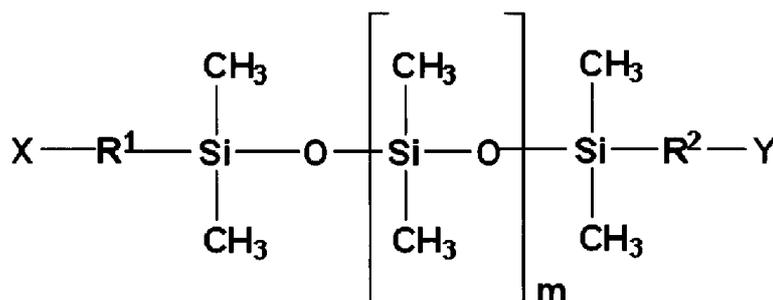
El copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida tiene un módulo de tracción medido según ASTM D638 de 2,5 GPa o menor.

- 15 El copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida tiene una resistencia a la tracción medida según ASTM D638 de 100 a 700 kg/cm², y un alargamiento medido según ASTM D638 del 2 al 20%.

El copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida tiene una resistencia al impacto Charpy en probeta entallada medida según ASTM D256 de 49 a 490 N.m/m, concretamente de 5 a 50 Kgf.m/m.

- 20 Además, la presente invención proporciona un método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida, que incluye la etapa de una polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida en presencia de un compuesto de polisiloxano con la siguiente fórmula química 3:

[Fórmula química 3]



- 25 en la que m es un número entero de 5 a 150, y R¹ y R² son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono, y X e Y son cada uno

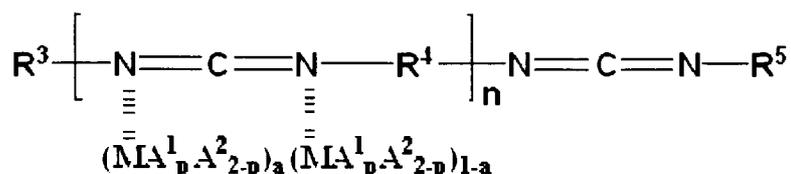
independientemente un grupo alcoxi de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo hidroxilo.

El compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 se añade en una cantidad de 1 a 50 partes en peso, basadas en 100 partes en peso del monómero de lactida.

El compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 tiene un peso molecular numérico medio de 300 a 30.000 g/mol.

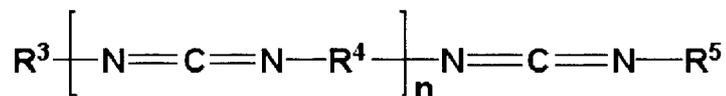
- 5 La polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida se realiza en presencia de un catalizador de complejo de metal orgánico de la siguiente fórmula química 4:

[Fórmula química 4]



- 10 en la que n es un número entero de 0 a 15; p es un número entero de 0 a 2; a es 0 o 1; M es Sn o Zn; R³ y R⁵ son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono; R⁴ es alquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arileno sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono; y A¹ y A² son cada uno independientemente un grupo alcoxi de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo carboxilo. También forma parte de la invención el hecho de que la polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida se realice en presencia de un catalizador que incluye ambos compuestos de las siguientes fórmulas químicas 5 y 6:

[Fórmula química 5]



- 20 en la que n es un número entero de 0 a 15; R³ y R⁵ son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono; R⁴ es alquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arileno sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono;

- 25 [Fórmula química 6] MA¹_pA²_{2-p}

en la que M es Sn o Zn, p es un número entero de 0 a 2, y A¹ y A² son cada uno independientemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo carboxilo.

- 30 En las fórmulas químicas 5 y 6, R³ y R⁵ son cada uno independientemente un grupo fenilo monovalente sustituido con un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbonos, o un grupo alquilo o cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono, y R⁴ es un grupo fenileno bivalente sustituido con un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbonos, o un grupo alquileno o cicloalquileno de 3 a 10 átomos de carbono.

El compuesto de fórmula química 6 es 2-etilhexanoato de estaño(II) (Sn(Oct)₂).

El catalizador de complejo de metal orgánico de fórmula química 4 se añade a una proporción de 0,001 a 0,1 moles, basados en 100 moles del monómero de lactida.

- 35 Cada uno de los compuestos de las fórmulas químicas 5 y 6 se añade a una proporción de 0,001 a 0,1 moles, basados en 100 moles del monómero de lactida.

En el método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida, se añade un iniciador que incluye un compuesto que contiene hidroxilo a una proporción de 0,001 a 1 moles, basados en 100 moles del monómero de lactida, para realizar la polimerización por apertura de anillo.

La polimerización por apertura de anillo se realiza mediante una polimerización en masa.

La polimerización por apertura de anillo se realiza a una temperatura de 120 a 200 °C durante 0,5 a 8 horas.

Breve descripción de los dibujos

5 FIG. 1 muestra la comparación de los valores del módulo de tracción entre la resina de polilactida según un ejemplo comparativo y los copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida según los ejemplos; y

FIG. 2 muestra la comparación de los valores de la resistencia al impacto entre la resina de polilactida según el ejemplo comparativo y los copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida según los ejemplos.

Descripción detallada de la realización

10 A continuación se describirá el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida obtenido a través del método de la invención y su método de preparación según realizaciones específicas de la presente invención.

A menos que se indique lo contrario, los términos y expresiones empleados en la presente se definen como se indica a continuación.

A menos que se indique lo contrario, el término "comprende" o "incluye", tal como se emplea en la presente, incluye cualquier elemento (o componente) sin limitación, pero no excluye la adición de otros elementos (o componentes).

15 Además, la expresión "monómero de lactida", tal como se emplea en la presente, puede definirse como se indica a continuación. Generalmente, la lactida puede clasificarse como L-lactida compuesta de ácido L-láctico, D-lactida compuesta de ácido D-láctico, y meso-lactida compuesta de un ácido L-láctico y un ácido D-láctico. Además, una mezcla 50:50 de L- y D-lactida se denomina D,L-lactida o rac-lactida. Entre estas, cuando solo se emplea una L-lactida o una D-lactida de elevada pureza óptica para realizar la polimerización, se sabe que se obtiene una L- o D-polilactida (PLLA o PDLA) con tacticidad muy elevada. También se sabe que estas polilactidas poseen una alta velocidad de cristalización y cristalinidad, comparadas con las polilactidas que tienen baja pureza óptica. Sin embargo, la expresión "monómero de lactida", tal como se emplea en la presente, incluye todos los tipos de lactidas, independientemente de las diferencias en las propiedades de cada lactida y polilactida preparada a partir de ellas.

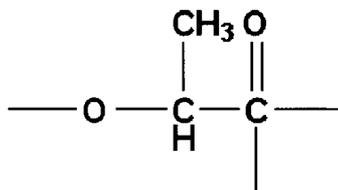
25 La expresión "copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida", tal como se emplea en la presente, se refiere a un copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida que incluye la unidad repetitiva de fórmula química 1 y la unidad repetitiva de fórmula química 2, y el "copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida" se prepara mediante un método que incluye la etapa de formar las unidades repetitivas de las fórmulas químicas 1 y 2 mediante una polimerización por apertura de anillo de los "monómeros de lactida" en presencia del polisiloxano de fórmula química 3, tal como se describió anteriormente. El polímero, que se prepara después de completar la polimerización por apertura de anillo y del proceso de formación de las siguientes unidades repetitivas, puede denominarse "copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida". A este respecto, el "monómero de lactida" incluye todos los tipos de lactidas, tal como se describió anteriormente.

35 El polímero denominado "copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida" incluye todos los tipos de polímeros que se preparan después de completar la polimerización por apertura de anillo y el proceso de formación de las unidades repetitivas, por ejemplo, un polímero no refinado o refinado después de completar la polimerización por apertura de anillo, un polímero incluido en una composición de resina líquida o sólida antes de moldear los productos, un polímero incluido en un plástico o un tejido después de moldear los productos, o similares. Por tanto, a lo largo de la presente invención, las propiedades físicas (peso molecular medio ponderado, etc.) del "copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida" pueden definirse por medio de las propiedades físicas de cualquier polímero que se prepara después de completar la polimerización por apertura de anillo y del proceso de formación de las unidades repetitivas.

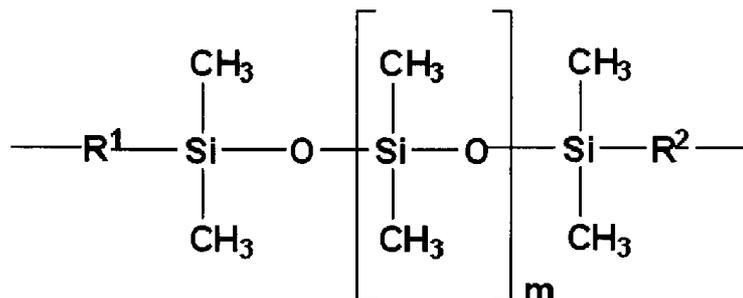
40 Según una realización de la presente invención, se prepara un copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida que incluye la unidad repetitiva de la siguiente fórmula química 1 y la unidad repetitiva de la siguiente fórmula química 2, según el método de la preparación de la invención reivindicado:

45

[Fórmula química 1]



[Fórmula química 2]



5 en las que m es un número entero de 5 a 150, y R¹ y R² son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono.

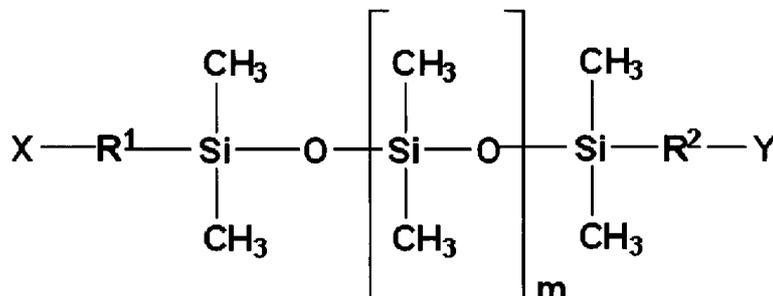
10 Como resultado de estudios profundos, los presentes inventores han descubierto que un copolímero en bloque que incluye la unidad repetitiva de fórmula química 1 y la unidad repetitiva de polisiloxano de fórmula química 2 tiene una excelente flexibilidad y propiedades mecánicas, y el copolímero en bloque se prepara mediante la etapa de una polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida en presencia del compuesto de polisiloxano de fórmula química 3, tal como se describe a continuación.

15 De modo específico, el enlace Si-O de la unidad repetitiva de polisiloxano de fórmula química 2 tiene una baja energía de rotación en su estructura química, lo cual reduce la temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida que lo incluye, y esto conduce a una mejora en la flexibilidad.

Además, tal como se describe en el siguiente método de preparación, cuando la polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida se realiza en presencia del compuesto de polisiloxano que tiene un grupo alcoxi o hidroxilo terminal de la siguiente fórmula química 3, el mencionado copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida puede prepararse simplemente sin añadir un iniciador de la polimerización:

20

[Fórmula química 3]



25 en la que m es un número entero de 5 a 150, y R¹ y R² son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono, y X e Y son cada uno independientemente un grupo alcoxi de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo hidroxilo.

Tal como apoyan los siguientes ejemplos, se descubrió que el valor del módulo de tracción disminuye a medida que aumenta el contenido en polisiloxano incluido en el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida, lo cual conduce

a una mejora en la flexibilidad y a un incremento lineal en las propiedades mecánicas, tales como la resistencia al impacto.

5 Por otra parte, para optimizar otras propiedades físicas, tales como el alargamiento del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida, el copolímero en bloque puede incluir la unidad repetitiva de fórmula química 2 en una cantidad del 1 al 30% en peso, y más preferiblemente del 5 al 20% en peso.

Además, el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida tiene un peso molecular medio ponderado de 50.000 a 1.000.000 g/mol, preferiblemente de 100.000 a 1.000.000 g/mol, y lo más preferiblemente de 100.000 a 300.000 g/mol.

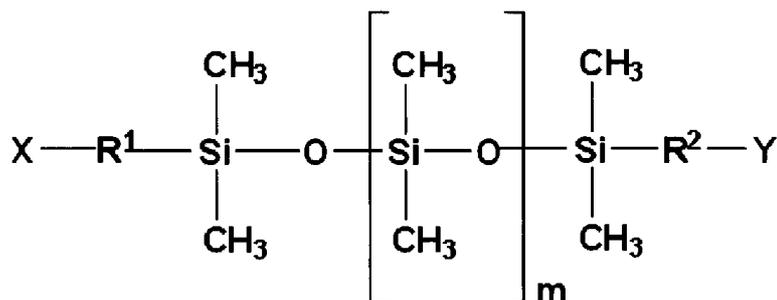
10 Por otra parte, el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida resulta excelente en términos de sus propiedades mecánicas, así como su flexibilidad. En particular, su módulo de tracción medido según ASTM D638 puede ser de 2,5 GPa o menor. El módulo de tracción significa la fuerza requerida para estirar un espécimen. Así, un módulo de tracción bajo significa que el espécimen puede ser estirado por una fuerza más pequeña, es decir, presenta una mayor flexibilidad del copolímero en bloque.

15 Tal como se describió anteriormente, las resinas de polilactida biodegradables convencionales han atraído mucha atención debido a sus propiedades mecánicas relativamente excelentes, pero son difíciles de aplicar a diversos productos por el alto valor de su módulo de tensión, es decir, por su fragilidad. Por otra parte, puesto que el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida obtenido a través del método de preparación de la presente invención es capaz de resolver el problema de la fragilidad de las resinas de polilactida convencionales, se prevé que expanda su campo de aplicación.

20 El copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida según una realización de la presente invención muestra una excelente flexibilidad y también unas excelentes propiedades mecánicas. En particular, con respecto al copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida, su resistencia a la tracción medida según ASTM D638 puede ser de 100 a 700 Kg/cm², su alargamiento medido según ASTM D638 puede ser del 2 al 20%, y su resistencia al impacto Charpy en probeta entallada medida según D256 puede ser de 49 a 490 N.m/m, concretamente de 5 a 50 Kgf.m/m. Así, el
25 copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida muestra una fuerza mecánica suficiente y, por tanto, puede aplicarse a diversos productos.

Por otra parte, según la presente invención, se proporciona un método para preparar el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida, que incluye la etapa de la polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida en presencia de un compuesto de polisiloxano con la siguiente fórmula química 3:

30 [Fórmula química 3]



35 en la que m es un número entero de 5 a 150, y R¹ y R² son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono, y X e Y son cada uno independientemente un grupo alcoxi de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo hidroxilo.

40 En general, la polimerización de la resina de polilactida mediante una polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida es iniciada por el compuesto que tiene un grupo hidroxilo terminal y, tras la inserción, se produce la apertura del anillo continua de los monómeros de lactida. Por tanto, cuando se añade el grupo hidroxilo terminal del compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 a la polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida, el monómero de lactida se inserta al final del polisiloxano y, por consiguiente, se prepara el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida.

Tal como se describió anteriormente, cuando la polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida se realiza en presencia del compuesto de polisiloxano que tiene un grupo alcoxi y/o hidroxilo terminal de fórmula

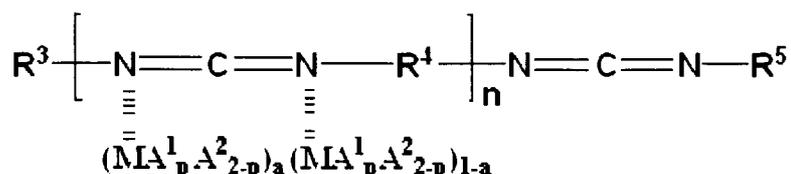
química 3, el compuesto de polisiloxano actúa como iniciador de la polimerización y también se incluye en el copolímero en bloque como una unidad repetitiva, mejorando con ello la flexibilidad y las propiedades mecánicas, tales como la resistencia al impacto del copolímero en bloque final.

5 A este respecto, la cantidad de compuesto de siloxano de fórmula química 3 empleado en la polimerización por apertura de anillo puede determinarse dentro de un intervalo apropiado, tomando en cuenta el contenido de unidades repetitivas de polisiloxano incluidas en el copolímero en bloque final y la proporción molar del grupo hidroxilo del iniciador requerido para iniciar la polimerización mínima. Para optimizar la flexibilidad y las propiedades mecánicas del copolímero en bloque final y tomando en cuenta el contenido mínimo requerido como iniciador de la polimerización por apertura de anillo, el compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 puede añadirse
10 preferiblemente en una cantidad de 1 a 50 partes en peso, más preferiblemente de 3 a 30 partes en peso, y lo más preferiblemente de 5 a 20 partes en peso, basadas en 100 partes en peso del monómero de lactida.

El compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 puede tener un peso molecular numérico medio de 300 a 30.000 g/mol, y con él puede mezclarse otro compuesto de polisiloxano que tenga un peso molecular numérico medio diferente, dentro del intervalo descrito anteriormente, para su uso. Más preferiblemente, el compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 puede tener un peso molecular numérico medio de 1000 a 20.000 g/mol. Si se emplea un compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 tiene un peso molecular numérico medio dentro del intervalo descrito anteriormente, puede obtenerse un copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida que tenga unas excelentes propiedades físicas sin deteriorar la actividad de polimerización.

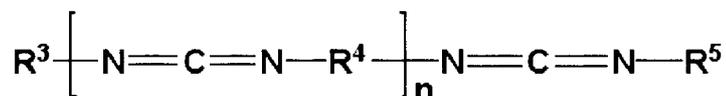
La polimerización por apertura de anillo se realiza en presencia de un catalizador que es un catalizador de complejo de metal orgánico de la siguiente fórmula química 4, o un catalizador que incluye un compuesto de la siguiente fórmula química 5 y un compuesto de la siguiente fórmula química 6:

[Fórmula química 4]



25 en la que n es un número entero de 0 a 15; p es un número entero de 0 a 2; a es 0 o 1; M es Sn o Zn; R³ y R⁵ son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono; R⁴ es alquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arileno sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono; y A¹ y A² son cada uno independientemente un grupo alcoxi de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo carboxilo,
30

[Fórmula química 5]



35 en la que n es un número entero de 0 a 15; R³ y R⁵ son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono; R⁴ es alquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arileno sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono,

[Fórmula química 6] MA¹_pA²_{2-p}

40 en la que M es Sn o Zn, p es un número entero de 0 a 2, y A¹ y A² son cada uno independientemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo carboxilo.

Cuando la polimerización de apertura de anillo se realiza en presencia del catalizador de complejo de metal orgánico o cuando el catalizador incluye carbodiimida y un compuesto de metal orgánico, puede evitarse la despolimerización o la degradación del copolímero en bloque final y puede obtenerse un copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida que tenga un mayor peso molecular y excelentes propiedades mecánicas a una mayor tasa de

conversión.

- 5 Por otra parte, cuando la polimerización por apertura de anillo se realiza en presencia de un catalizador que incluye los compuestos de las fórmulas químicas 5 y 6, los compuestos de fórmula química 5 y 6 pueden añadirse de modo simultáneo o secuencial transcurriendo un intervalo de tiempo entre las adiciones. También pueden añadirse antes de la adición de los monómeros de lactida o antes del inicio de la polimerización dentro de un cierto tiempo, o pueden añadirse inmediatamente antes del inicio de la polimerización. Sin embargo, es preferible que los compuestos de las fórmulas químicas 5 y 6 se añadan simultáneamente en un momento predeterminado antes del inicio de la polimerización, y después añadir los monómeros para iniciar la polimerización para permitir que se produzca la reacción entre los compuestos de las fórmulas químicas 5 y 6 para que formen un complejo.
- 10 Preferiblemente, en el catalizador de complejo de metal orgánico de fórmula química 4 y el compuesto de fórmula química 5, R³ y R⁵ son cada uno independientemente un grupo fenilo monovalente sustituido con un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbonos, o un grupo alquilo o cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono; y R⁴ es un grupo fenileno bivalente sustituido con un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbonos, o un grupo alquileno o cicloalquileno de 3 a 10 átomos de carbono. Además, el compuesto de fórmula química 6 es preferiblemente 2-etilhexanoato de estaño(II) (Sn(Oct)₂) para reducir la actividad catalítica y la despolimerización del copolímero en bloque final.
- 15 Además, en el método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida, se añade el catalizador de complejo de metal orgánico de fórmula química 4 se añade a una proporción de 0,001 a 0,1 moles, basados en 100 moles del monómero de lactida, para realizar la polimerización por apertura de anillo. Cada uno de los compuestos de las fórmulas químicas 5 y 6 se añade a una proporción de 0,001 a 0,1 moles, basados en 100 moles del monómero de lactida, para realizar la polimerización por apertura de anillo. Si la proporción de adición del catalizador es demasiado baja, la actividad de polimerización no resulta suficiente. Por otra parte, si la proporción de adición del catalizador es demasiado alta, la cantidad residual del catalizador en el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida preparado puede aumentar para provocar la degradación del copolímero o la reducción en el peso molecular debido a la despolimerización, tal como la transesterificación.
- 20 Además, en el método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida, el compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 actúa como iniciador, pero también puede añadirse por separado un iniciador que contenga un compuesto que contiene un grupo hidroxilo para realizar la polimerización. El iniciador forma una verdadera especie de catalizador activo mediante la reacción con el catalizador de complejo de metal orgánico de fórmula química 4 o el catalizador que incluye los compuestos de fórmula química 5 y 6, junto con el compuesto de polisiloxano de fórmula química 3, descritos anteriormente, y, así, actúa para iniciar la polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida. Por consiguiente, el iniciador y el compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 se emplean junto con el catalizador de complejo de metal orgánico de fórmula química 4 o el catalizador que incluye los compuestos de fórmula química 5 y 6, descritos anteriormente, para mejorar la actividad del catalizador, dando como resultado una tasa de conversión más alta del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida.
- 25 Además, el iniciador puede estar parcialmente implicado en la despolimerización o la degradación de la resina y, por tanto, actúa para controlar el peso molecular de la resina de polilactida. Por otra parte, el iniciador adicional puede añadirse de forma independiente al compuesto de polisiloxano de fórmula química 3. Así, aunque el compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 se emplee por sí solo sin el iniciador, se sigue produciendo la polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida.
- 30 A este respecto, puede utilizarse sin limitación un compuesto que tiene un grupo hidroxilo como iniciador adicional, además del compuesto de polisiloxano de fórmula química 3. Sin embargo, si el compuesto tiene 8 o menos átomos de carbono, este puede volatilizarse a la temperatura de la polimerización por apertura de anillo debido a su bajo peso molecular, lo que cual dificulta que el iniciador se implique en la polimerización. Por tanto, es preferible emplear como iniciador un compuesto que contiene un grupo hidroxilo que tenga 8 o más átomos de carbono.
- 35 El iniciador puede añadirse a una proporción de 0,001 a 0,1 moles, basados en 100 moles del monómero de lactida, para realizar la polimerización por apertura de anillo. Si la proporción de adición del iniciador es demasiado baja, el peso molecular de la resina obtenida mediante la polimerización por apertura de anillo es demasiado alto para someterse a cualquier proceso posterior. Si la proporción de adición del iniciador es demasiado alta, el peso molecular de la resina puede reducirse.
- 40 Además, es preferible que la polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida se realice por polimerización en masa prácticamente sin utilizar disolvente. A este respecto, "prácticamente sin disolvente" puede incluir el uso de una pequeña cantidad de disolvente para solubilizar el catalizador, por ejemplo, un máximo de 1 ml o menos por 1 kg del monómero de lactida utilizado.
- 45 Puesto que la polimerización por apertura de anillo se realiza mediante una polimerización en masa, puede omitirse el proceso de retirar el disolvente después de la polimerización y, así, puede evitarse la degradación o pérdida de la resina atribuible al proceso de eliminación del disolvente. Debido a la polimerización en masa, el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida puede obtenerse con una elevada tasa de conversión y rendimiento.
- 55

Además, la polimerización por apertura de anillo puede realizarse a una temperatura de 120 a 200 °C durante 0,5 a 8 horas, y preferiblemente durante 0,5 a 4 horas.

Según el método de preparación mencionado anteriormente, puede prepararse el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida con excelente flexibilidad y propiedades mecánicas con una elevada tasa de conversión. El contenido en peso, el peso molecular medio ponderado, el módulo de tracción, la resistencia a la tracción, el alargamiento, el valor de resistencia al impacto Charpy en probeta entallada o similares de la unidad repetitiva de polisiloxano incluida en el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida preparado según el método son los mismos que en la descripción del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida según las realizaciones descritas anteriormente.

La presente invención proporciona un método de preparación para preparar un copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida que tiene una excelente resistencia al impacto y flexibilidad, y su método de preparación y, por tanto, los campos de aplicación de las resinas de polilactida, que principalmente se emplean para productos desechables, pueden expandirse hasta materiales semipermanentes, tales como envases para productos electrónicos y partes del interior de los coches, además de productos desechables, tales como películas para envasar alimentos, productos del hogar y láminas.

Ejemplos

A continuación se describirán con más detalle las acciones y los efectos de la presente invención con referencia a los ejemplos específicos. Sin embargo, estos ejemplos solo se ofrecen con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención.

20 Método experimental

En los siguientes ejemplos y ejemplo comparativo, todas las manipulaciones de compuestos sensibles al aire o al agua se realizaron empleando una técnica de cámara seca o Schlenk convencional.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron empleando un espectrómetro Bruker 600, y la RMN de ¹H se midió a 600 MHz.

25 El peso molecular y la distribución de peso molecular de los polímeros se midieron con una GPC (cromatografía de permeación en gel) empleando muestras patrón de poliestireno.

Ejemplo comparativo 1: Preparación de la resina de polilactida

30 Se empleó una categoría de extrusión 4032D, que es la que presenta una de las polilactidas fabricadas por NatureWorks, como ejemplo comparativo 1. La cantidad residual de lactida era del 0,17%, el peso molecular medio ponderado era de 214.000 g/mol, la resina tenía el aspecto de gránulos translúcidos, y no se realizó un postprocesamiento antes del uso.

Ejemplo 1: Preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida 1

35 Un kilogramo de un monómero de L-lactida sólido (6,9 mol) que se había mantenido a una acidez de 50 meq KOH/kg o menor y a un contenido en humedad de 200 ppm o menor, se inyectó en un reactor de tanque agitado de 2 l y se retiró la humedad y el oxígeno en cantidad suficiente de los monómeros y del reactor al vacío. Después se inyectaron 50 g de un polisiloxano orgánico Q3563 (Dow Coming, Pn = 3500 g/mol), 0,07 g de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol), y 2 g de carbodiimida (Reine Chem, Pn = 3000 g/mol) empleando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante un aceite caliente de calentamiento. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100-130 °C, el reactor comenzó a agitarse. La polimerización se realizó dentro de una temperatura del reactor de 160-190 °C hasta que la viscosidad del reactor se hizo constante. Cuando la viscosidad del reactor alcanzó un nivel predeterminado se detuvo la agitación. Después se abrió una válvula de drenaje en la parte inferior para inyectar N₂ gaseoso al reactor, y se obtuvo finalmente una hebra de copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida. La resina presentaba una tasa de conversión del 93,1%, y un peso molecular medio ponderado de 141.000 g/mol.

45 Ejemplo 2: Preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida 2

50 Un kilogramo de un monómero de L-lactida sólido (6,9 mol) que se había mantenido a una acidez de 50 meq KOH/kg o menor y a un contenido en humedad de 200 ppm o menor, se inyectó en un reactor de tanque agitado de 2 l y se retiró la humedad y el oxígeno en cantidad suficiente de los monómeros y del reactor al vacío. Después se inyectaron, como polisiloxano orgánico, 40,1 g de Q3563 (Dow Coming, Pn = 3500 g/mol) y 10 g de RF700 (Shinetsu, Pn = 16.500 g/mol), 0,07 g de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol), y 1 g de carbodiimida (Reine

Chem, Pn = 3000 g/mol) empleando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante un aceite caliente de calentamiento. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100-130 °C, el reactor comenzó a agitarse. La polimerización se realizó dentro de una temperatura del reactor de 160-190 °C hasta que la viscosidad del reactor se hizo constante. Cuando la viscosidad del reactor alcanzó un nivel predeterminado se detuvo la agitación. Después se abrió una válvula de drenaje en la parte inferior para inyectar N₂ gaseoso al reactor, y se obtuvo finalmente una hebra de copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida. La resina presentaba una tasa de conversión del 93,5%, y un peso molecular medio ponderado de 150.000 g/mol.

Ejemplo 3: Preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida 3

Un kilogramo de un monómero de L-lactida sólido (6,9 mol) que se había mantenido a una acidez de 50 meq KOH/kg o menor y a un contenido en humedad de 200 ppm o menor, se inyectó en un reactor de tanque agitado de 2 l y se retiró la humedad y el oxígeno en cantidad suficiente de los monómeros y del reactor al vacío. Después se inyectaron, como polisiloxano orgánico, 31,6 g de Q3563 (Dow Coming, Pn = 3500 g/mol) y 50 g de RF700 (Shinetsu, Pn = 16.500 g/mol), 0,07 g de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol), y 1 g de carbodiimida (Reine Chem, Pn = 3000 g/mol) empleando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante un aceite caliente de calentamiento. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100-130 °C, el reactor comenzó a agitarse. La polimerización se realizó dentro de una temperatura del reactor de 160-190 °C hasta que la viscosidad del reactor se hizo constante. Cuando la viscosidad del reactor alcanzó un nivel predeterminado se detuvo la agitación. Después se abrió una válvula de drenaje en la parte inferior para inyectar N₂ gaseoso al reactor, y se obtuvo finalmente una hebra de copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida. La resina presentaba una tasa de conversión del 94,1 %, y un peso molecular medio ponderado de 148.000 g/mol.

Ejemplo 4: Preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida 4

Un kilogramo de un monómero de L-lactida sólido (6,9 mol) que se había mantenido a una acidez de 50 meq KOH/kg o menor y a un contenido en humedad de 200 ppm o menor, se inyectó en un reactor de tanque agitado de 2 l y se retiró la humedad y el oxígeno en cantidad suficiente de los monómeros y del reactor al vacío. Después se inyectaron 100 g de un polisiloxano orgánico RF700 (Shinetsu, Pn = 16.500 g/mol), 0,14 g de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol), y 2 g de carbodiimida (Reine Chem, Pn = 3000 g/mol) empleando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante un aceite caliente de calentamiento. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100-130 °C, el reactor comenzó a agitarse. La polimerización se realizó dentro de una temperatura del reactor de 160-190 °C hasta que la viscosidad del reactor se hizo constante. Cuando la viscosidad del reactor alcanzó un nivel predeterminado se detuvo la agitación. Después se abrió una válvula de drenaje en la parte inferior para inyectar N₂ gaseoso al reactor, y se obtuvo finalmente una hebra de copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida. La resina presentaba una tasa de conversión del 95,5%, y un peso molecular medio ponderado de 266.000 g/mol.

Ejemplo 5: Preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida 5

Un kilogramo de un monómero de L-lactida sólido (6,9 mol) que se había mantenido a una acidez de 50 meq KOH/kg o menor y a un contenido en humedad de 200 ppm o menor, se inyectó en un reactor de tanque agitado de 2 l y se retiró la humedad y el oxígeno en cantidad suficiente de los monómeros y del reactor al vacío. Después se inyectaron, como polisiloxano orgánico, 100 g de RF700 (Shinetsu, Pn = 16.500 g/mol) y 21,1g de Q3563 (Dow Coming, Pn = 3500 g/mol), 0,07 g de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol), y 1 g de carbodiimida (Reine Chem, Pn = 3000 g/mol) empleando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante un aceite caliente de calentamiento. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100-130 °C, el reactor comenzó a agitarse. La polimerización se realizó dentro de una temperatura del reactor de 160-190 °C hasta que la viscosidad del reactor se hizo constante. Cuando la viscosidad del reactor alcanzó un nivel predeterminado se detuvo la agitación. Después se abrió una válvula de drenaje en la parte inferior para inyectar N₂ gaseoso al reactor, y se obtuvo finalmente una hebra de copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida. La resina presentaba una tasa de conversión del 94,0%, y un peso molecular medio ponderado de 142.000 g/mol.

Ejemplo 6: Preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida 6

Un kilogramo de un monómero de L-lactida sólido (6,9 mol) que se había mantenido a una acidez de 50 meq KOH/kg o menor y a un contenido en humedad de 200 ppm o menor, se inyectó en un reactor de tanque agitado de 2 l y se retiró la humedad y el oxígeno en cantidad suficiente de los monómeros y del reactor al vacío. Después se inyectaron, como polisiloxano orgánico, 150 g de RF700 (Shinetsu, Pn = 16.500 g/mol) y 10,4 g de Q3563 (Dow Coming, Pn = 3500 g/mol), 0,07 g de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol), y 1 g de carbodiimida (Reine Chem, Pn = 3000 g/mol) empleando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante un aceite caliente de calentamiento. Cuando la temperatura del reactor

alcanzó 100-130 °C, el reactor comenzó a agitarse. La polimerización se realizó dentro de una temperatura del reactor de 160-190 °C hasta que la viscosidad del reactor se hizo constante. Cuando la viscosidad del reactor alcanzó un nivel predeterminado se detuvo la agitación. Después se abrió una válvula de drenaje en la parte inferior para inyectar N₂ gaseoso al reactor, y se obtuvo finalmente una hebra de copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida. La resina presentaba una tasa de conversión del 94,2%, y un peso molecular medio ponderado de 154,000 g/mol.

Ejemplo 7: Preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida 7

Un kilogramo de un monómero de L-lactida sólido (6,9 mol) que se había mantenido a una acidez de 50 meq KOH/kg o menor y a un contenido en humedad de 200 ppm o menor, se inyectó en un reactor de tanque agitado de 2 l y se retiró la humedad y el oxígeno en cantidad suficiente de los monómeros y del reactor al vacío. Después se inyectaron 200 g de un polisiloxano orgánico RF700 (Shinetsu, Pn = 16.500 g/mol), 0,07 g de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol), y 2 g de carbodiimida (Reine Chem, Pn = 3000 g/mol) empleando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante un aceite caliente de calentamiento. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100-130 °C, el reactor comenzó a agitarse. La polimerización se realizó dentro de una temperatura del reactor de 160-190 °C hasta que la viscosidad del reactor se hizo constante. Cuando la viscosidad del reactor alcanzó un nivel predeterminado se detuvo la agitación. Después se abrió una válvula de drenaje en la parte inferior para inyectar N₂ gaseoso al reactor, y se obtuvo finalmente una hebra de copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida. La resina presentaba una tasa de conversión del 94,3%, y un peso molecular medio ponderado de 187.000 g/mol.

Por otra parte, las propiedades físicas básicas (peso molecular medio ponderado) de la polilactida según el ejemplo comparativo, las condiciones de preparación (proporción de inyección de polisiloxano, contenido en polisiloxano incluido en el copolímero en bloque, y tasa de conversión) de los copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida según los ejemplos, y las propiedades físicas básicas (contenido en polisiloxano incluido en el copolímero en bloque y peso molecular medio ponderado) de los copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida según los ejemplos se indican en la siguiente tabla 1.

Ejemplo experimental 1: Medición (cálculo) del contenido en polisiloxano en los copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida según los ejemplos

Se midió el contenido en unidad repetitiva de polisiloxano en los copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida según los ejemplos 1 a 7 empezando una RMN de 1H Varian 500, y los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Por otra parte, se observó un pico de hidrógeno del grupo hidroxilo terminal (-OH) del polisiloxanol alrededor de un desplazamiento químico de 2 ppm en el espectro de RMN de 1H del polisiloxano puro, pero no se observó ningún pico de hidrógeno de un grupo hidroxilo terminal (-OH) del polisiloxanol en los contenidos en las resinas de copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida según los ejemplos 1 a 7. Es decir, no se observó el pico de -OH en las resinas de los copolímeros en bloque de los ejemplos, lo cual indica que todo el polisiloxanol inyectado se implicó en la reacción y, por tanto, se ha copolimerizado con la polilactida. Por tanto, el contenido en polisiloxano incluido en el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida puede calcularse a partir del contenido en polisiloxano inyectado. Por otra parte, la RMN de 1H se midió después de disolver completamente 5 mg de cada resina de polímero en 2 ml de CDCl₃ sin pretratamiento adicional.

Tabla 1

	Proporción de inyección de polisiloxano (Q3563/RF700)	Contenido en polisiloxano (% en peso) ^(Nota)	Tasa de conversión (%)	Contenido en polisiloxano en el copolímero en bloque (% en peso)	Peso molecular medio ponderado del copolímero en bloque (g/mol)
Ejemplo comparativo 1	-	-	-	0	214.000
Ejemplo 1	100/2	5	93,1	5	141.000
Ejemplo 2	80/20	5	93,5	5	150.000
Ejemplo 3	40/60	8	94,1	8	148.000

	Proporción de inyección de polisiloxano (Q3563/RF700)	Contenido en polisiloxano (% en peso) ^(Nota)	Tasa de conversión (%)	Contenido en polisiloxano en el copolímero en bloque (% en peso)	Peso molecular medio ponderado del copolímero en bloque (g/mol)
Ejemplo 4	0/100	10	95,5	10	266.000
Ejemplo 5	17/83	12	94,0	12	142.000
Ejemplo 6	6/94	16	94,2	16	154.000
Ejemplo 7	0/100	20	94,3	20	187.000

(Nota) El contenido en polisiloxano se representa mediante el porcentaje en peso del polisiloxano utilizado a los monómeros de lactida que se utilizaron en la polimerización por apertura de anillo.

Ejemplo experimental 2: Medición de las propiedades de tracción de los copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida

5 Para evaluar la flexibilidad de las resinas de copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida preparadas en los ejemplos, se midieron sus propiedades de tracción. Se prepararon muestras para el ensayo de la propiedad de tracción empleando un moldeador por inyección Haake MiniJet, que fueron muestras con forma de hueso para perros con un espesor de 3 mm. La temperatura de inyección fue de 205 °C, y la presión de inyección fue de 250 bares. Se midió el módulo de tracción, la resistencia de tracción y el alargamiento según ASTM D638.

10 Por otra parte, se muestra la resistencia a la tracción, el alargamiento y el módulo de tracción medidos del ejemplo comparativo 1 y los ejemplos 1 a 7 en la siguiente tabla 2.

Ejemplo experimental 3: Medición de la resistencia al impacto de los copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida

15 Para evaluar la fragilidad, se midió la resistencia al impacto Charpy en probeta entallada del ejemplo comparativo y los ejemplos. Se prepararon muestras para el ensayo de la resistencia al impacto empleando un moldeador por inyección Haake MiniJet, que fueron muestras con forma rectangular con un espesor de 3 mm. La temperatura de inyección fue de 205 °C, y la presión de inyección fue de 250 bares. La resistencia al impacto Charpy en probeta entallada se midió según ASTM D256, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

	Contenido en polisiloxano en el copolímero en bloque (% en peso)	Módulo de tracción (GPa)	Resistencia al impacto (kg/cm ²)	Alargamiento (%)	Resistencia al impacto Charpy en probeta entallada (kgf·m/m)
Ejemplo comparativo 1	0	2,8	742	2,7	2,4
Ejemplo 1	5	2,4	574	5,7	2,4
Ejemplo 2	5	2,5	588	2,3	3,7
Ejemplo 3	8	2,2	496	2,2	7,8
Ejemplo 4	10	2,5	513	2,1	9,6
Ejemplo 5	12	2,0	453	2,0	14,2

	Contenido en polisiloxano en el copolímero en bloque (% en peso)	Módulo de tracción (GPa)	Resistencia al impacto (kg/cm ²)	Alargamiento (%)	Resistencia al impacto Charpy en probeta entallada (kgf·m/m)
Ejemplo 6	16	1,8	389	2,3	21,0
Ejemplo 7	20	1,4	316	5,7	26,8

5 Tal como se muestra en la tabla 2, a medida que aumenta el contenido en polisiloxano inyectado en la polimerización por apertura de anillo, el módulo de tracción de las resinas gradualmente se reduce y, por tanto, su resistencia a la tracción también se reduce, mientras que no se producen grandes cambios en su alargamiento. En particular, el módulo de tracción del ejemplo 7 fue 50% del correspondiente al ejemplo comparativo 1, y su resistencia a la tracción se redujo notablemente hasta 43%. El bajo módulo de tracción significa que el espécimen puede ser alargado por medio de una fuerza pequeña, lo cual indica una mayor flexibilidad de la resina. Es decir, cuando el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida se prepara mediante la adición de polisiloxano durante la polimerización de los monómeros de lactida, la flexibilidad de la resina de polilactida puede mejorar mucho. Tal como se muestra en los ejemplos de la presente invención, puede observarse que el contenido en polisiloxano se controla para preparar resinas de polilactida que tienen diversas gamas de flexibilidad.

15 Tal como se describe en el ejemplo experimental 1, se descubrió que las resinas de copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida de los ejemplos de la presente invención presentaban una flexibilidad notablemente mejorada, comparada con las resinas de polilactida puras convencionales. Se espera que el aumento en la flexibilidad de la resina reduzca en gran medida la fragilidad, que es uno de los principales inconvenientes encontrados en la producción de productos de películas o láminas. La fragilidad de la resina puede ser representada por la resistencia al impacto, por la cual una alta resistencia al impacto significa una baja fragilidad.

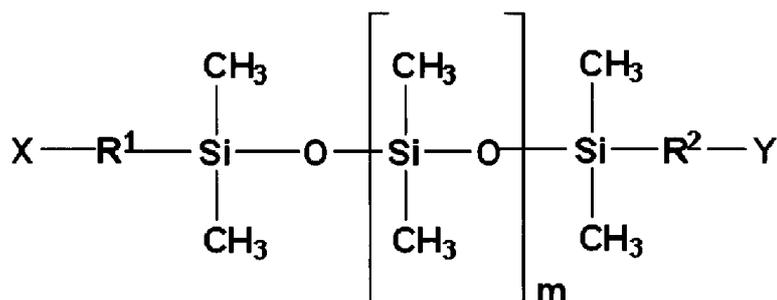
20 Tal como se muestra en la tabla 2, se descubrió que los copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida muestran una mayor resistencia al impacto que la resina de polilactida pura, y que el valor de la resistencia al impacto aumenta de modo lineal dependiendo del contenido en polisiloxano inyectado en la polimerización por apertura de anillo. En particular, el copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida del ejemplo 7, que se preparó mediante la inyección del 20% en peso de polisiloxano, basado en el peso del monómero de lactida, tiene una resistencia al impacto de 26,8 Kgf·m/m, que es 11 veces más alta que la de la resina de polilactida pura del ejemplo comparativo 1.

25 Tomado todo en su conjunto, los copolímeros en bloque de polisiloxano-polilactida preparados por medio de los ejemplos muestran una excelente flexibilidad y propiedades mecánicas mejoradas y, por tanto, los problemas de las resinas de polilactida de la técnica anterior pueden mejorarse. De manera prevista, su campo de aplicación puede expandirse.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida, que comprende la etapa de polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida en presencia de un compuesto de polisiloxano con la siguiente fórmula química 3, en el que la polimerización por apertura de anillo de los monómeros de lactida se realiza en presencia de un catalizador de complejo de metal orgánico de la siguiente fórmula química 4, o en presencia de catalizadores que incluyen ambos compuestos de las siguientes fórmulas químicas 5 y 6:

[Fórmula química 3]

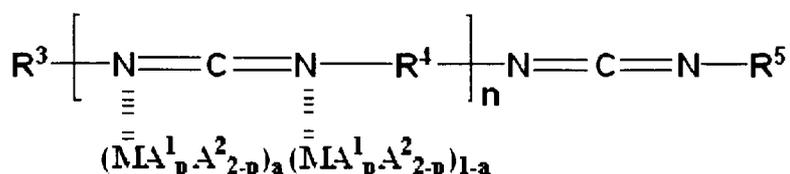


en la que m es un numero entero de 5 a 150,

- 10 R¹ y R² son iguales o diferentes entre sí, y son cada uno independientemente alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono, y

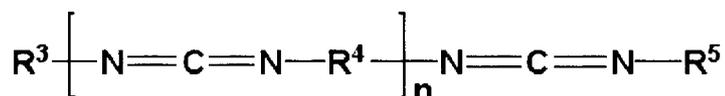
X e Y son cada uno independientemente un grupo alcoxi de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo hidroxilo;

[Fórmula química 4]



- 15 en la que n es un número entero de 0 a 15; p es un número entero de 0 a 2; a es 0 o 1; M es Sn o Zn; R³ y R⁵ son iguales o diferentes entre sí, y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono; R⁴ es alquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arileno sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono; y A¹ y A² son cada uno independientemente un grupo alcoxi de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo carboxilo;

[Fórmula química 5]



- 25 en la que n es un numero entero de 0 a 15;
- R³ y R⁵ son iguales o diferentes entre sí, y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arilo sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono;

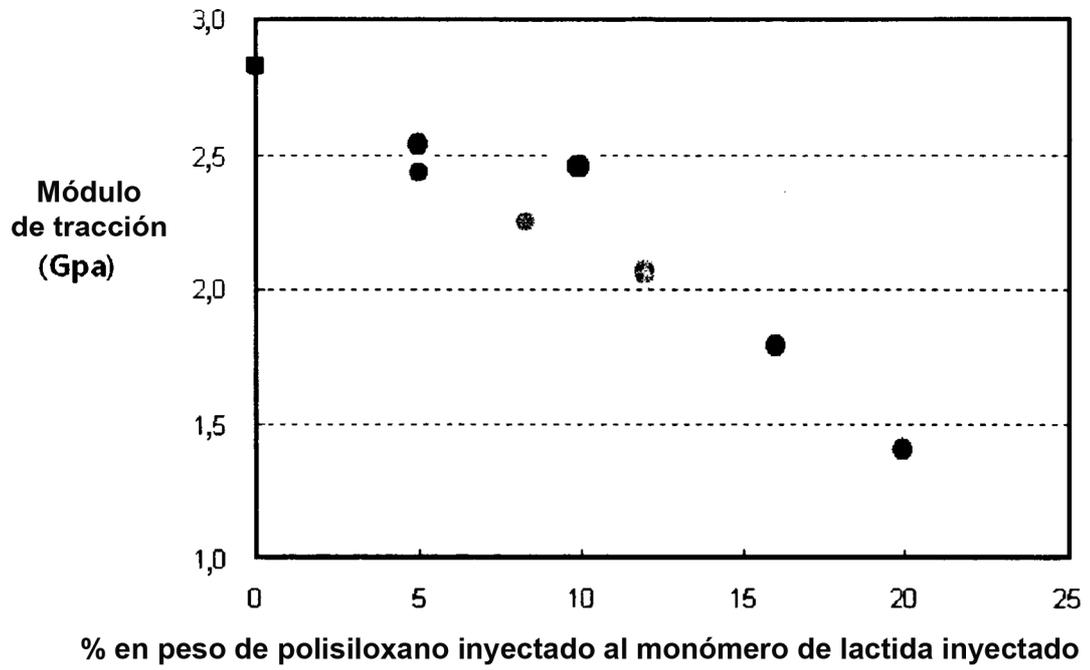
- 30 R⁴ es alquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalquileno sustituido o no sustituido de 3 a 10 átomos de carbono, o arileno sustituido o no sustituido de 6 a 10 átomos de carbono;

[Fórmula química 6] MA¹_pA²_{2-p}

en la que M es Sn o Zn, p es un número entero de 0 a 2, y A¹ y A² son cada uno independientemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo carboxilo.

- 5 2. El método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida según la reivindicación 1, en el que el compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 se añade en una cantidad de 1 a 50 partes en peso, basadas en 100 partes en peso del monómero de lactida.
3. El método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida según la reivindicación 1, en el que el compuesto de polisiloxano de fórmula química 3 tiene un peso molecular numérico medio de 300 a 30 000 g/mol.
- 10 4. El método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida según la reivindicación 1, en el que R³ y R⁵ son cada uno independientemente un grupo fenilo monovalente sustituido con un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbonos, o un grupo alquilo o cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono, y R⁴ es un grupo fenileno bivalente sustituido con un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbonos o un grupo alquileno o cicloalquileno de 3 a 10 átomos de carbono.
5. El método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida según la reivindicación 1, en el que MA¹_pA²_{2-p} es 2-etilhexanoato de estaño(II) (Sn(Oct)₂).
- 15 6. El método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida según la reivindicación 1, en el que el catalizador de complejo de metal orgánico de fórmula química 4 se añade a una proporción de 0,001 a 0,1 moles, basados en 100 moles del monómero de lactida.
- 20 7. El método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida según la reivindicación 1, en el que cada uno de los compuestos de las fórmulas químicas 5 y 6 se añade a una proporción de 0,001 a 0,1 moles, basados en 100 moles del monómero de lactida.
8. El método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida según la reivindicación 1, en el que se incluye un iniciador que incluye un compuesto que contiene hidroxilo a una proporción de 0,001 a 1 moles, basados en 100 moles del monómero de lactida, para realizar la polimerización por apertura de anillo.
- 25 9. El método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida según la reivindicación 1, en el que la polimerización por apertura de anillo se realiza mediante polimerización en masa.
10. El método de preparación del copolímero en bloque de polisiloxano-polilactida según la reivindicación 1, en el que la polimerización por apertura de anillo se realiza a una temperatura de 120 a 200 °C durante 0,5 a 8 horas.

FIG. 1



Ejemplo comparativo	■
Ejemplo 1	●
Ejemplo 2	●
Ejemplo 3	●
Ejemplo 4	●
Ejemplo 5	●
Ejemplo 6	●
Ejemplo 7	●

FIG. 2

