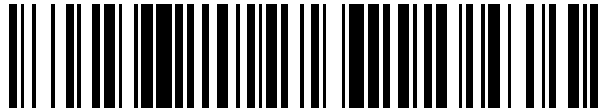


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 716**

51 Int. Cl.:

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08G 63/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2011 PCT/KR2011/004525**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11162534**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011 E 11798369 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2583990**

54 Título: **Resina poliláctida excepcionalmente resistente al calor y método para su producción**

30 Prioridad:

21.06.2010 KR 20100058639

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

07.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 645 716 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

Resina poliláctida excepcionalmente resistente al calor y método para su producción

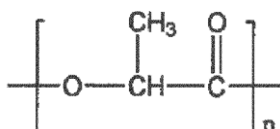
Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una resina poliláctida que tiene una excelente resistencia al calor, un método de preparación de la misma, y una composición de resina poliláctida que incluye la misma.

Estado de la técnica

10 Los poliláctidos (o ácidos polilácticos) son un tipo de resina que incluye una unidad de repetición de la siguiente Fórmula General. A diferencia de las resinas convencionales a base de petróleo, las resinas poliláctidas, que se basan en la biomasa, pueden utilizar recursos renovables, y su preparación genera menos gases de efecto invernadero, CO₂, que la preparación de otras resinas convencionales. Además, no solo tienen atributos ecológicos como la biodegradabilidad por el agua y los microorganismos al ser enterrados, sino que también poseen una resistencia mecánica adecuada comparable a las resinas convencionales basadas en petróleo.

Fórmula General



15 Las resinas poliláctidas se han usado principalmente para envases/recipientes desechables, recubrimientos, espumas, películas/láminas y fibras. Recientemente, se han hecho más esfuerzos para mejorar las propiedades de las resinas poliláctidas mezclándolas con resinas convencionales tales como ABS, policarbonato o polipropileno, y luego utilizándolas en un uso semipermanente tal como para materiales exteriores de teléfonos celulares o materiales interiores de vehículos. Sin embargo, las resinas poliláctidas tienden a biodegradarse en sí mismas debido a factores tales como el catalizador usado en su preparación, humedad en el aire, y similares, y hasta ahora tales desventajas de sus propias propiedades han limitado su aplicación.

20 Mientras tanto, los procedimientos previamente conocidos para preparar las resinas poliláctidas implican someter directamente el ácido láctico a polimerización por condensación o llevar a cabo la polimerización por apertura del anillo con los monómeros láctidos en presencia de un catalizador organometálico. A este respecto, la polimerización por condensación directa puede producir el polímero a bajo costo, pero es difícil obtener los polímeros que tienen un alto peso molecular en términos de un peso molecular promedio en peso de 100.000 o más, lo que dificulta asegurar suficientemente las propiedades físicas y mecánicas de las resinas poliláctidas. Además, la polimerización por apertura del anillo de los monómeros láctidos conlleva un costo mayor que la polimerización por condensación, ya que los monómeros láctidos deben prepararse a partir de ácido láctico, pero pueden producir un polímero que tiene un peso molecular relativamente alto y es ventajoso para controlar la polimerización, y por lo tanto se usa comercialmente.

30 Ejemplos representativos del catalizador tal como se usa en dicha polimerización por apertura de anillo incluyen un catalizador que contiene Sn tal como Sn(Oct)₂ (Oct = 2-etilhexanoato). Sin embargo, este catalizador no solo promueve la polimerización por apertura del anillo, sino que también tiende a acelerar la despolimerización a una velocidad de conversión superior a un cierto nivel (véase la patente de Estados Unidos No. 5.142.023; Leenslag et al., Makromol. Chem. 1987, 88, 1809-1814; Witzke et al. Macromolecules 1997, 30, 7075-7085). De acuerdo con esto, la resina poliláctida preparada a partir de la polimerización por apertura de anillo tiende a tener un menor peso molecular, una distribución de peso molecular más amplia y una mayor cantidad de monómeros remanentes, todos los cuales pueden tener un efecto indeseable sobre las propiedades del polímero.

40 En otras palabras, la polimerización por apertura de anillo del láctido como se describió anteriormente es una reacción que implica un equilibrio termodinámico entre los monómeros y el polímero, en la que la velocidad de conversión a la resina poliláctida aumenta al principio a medida que pasa el tiempo de polimerización, pero la reacción alcanza cierto grado de equilibrio cuando la tasa de conversión ya no aumenta. Esto también significa que la resina poliláctida resultante después de la polimerización contiene esencialmente una cierta cantidad de monómero en la misma. En general, se ha sabido que a medida que la temperatura de reacción se hace más alta, la cantidad de monómero en el estado de equilibrio aumenta, mientras que lo contrario es verdadero a medida que se reduce la temperatura de reacción. No solo hace que los monómeros que quedan en la resina poliláctida después de la polimerización tengan efectos perjudiciales sobre las propiedades mecánicas de la resina, sino que también tienden a hidratarse, causando corrosión en el momento del procesamiento, y pueden acelerar la descomposición mediante la despolimerización de la resina. En consecuencia, es muy importante controlar la cantidad de monómero que queda después de la polimerización.

Debido a las desventajas anteriores, aunque se aplica la polimerización por apertura del anillo previamente conocida en la técnica, es difícil obtener una resina poliláctida con un peso molecular suficientemente alto y excelentes propiedades mecánicas a una alta tasa de conversión debido a la despolimerización. Además, en su uso, las resinas poliláctidas sufrieron la descomposición causada por los monómeros y el catalizador que quedaba en el mismo, lo que a su vez provocó serios problemas en sus propiedades, tales como resistencia a la hidrólisis, resistencia al calor y similares. Dichos problemas han obstaculizado los esfuerzos para aplicar las resinas poliláctidas para un uso semipermanente, como para los materiales exteriores de los teléfonos celulares y los materiales interiores de los vehículos.

Mientras tanto, se han hecho intentos para suprimir la despolimerización o la descomposición de la resina poliláctida y para obtener resinas poliláctidas que tienen un peso molecular más alto y excelentes propiedades mecánicas a una alta tasa de conversión.

En primer lugar, se intentó llevar a cabo la polimerización por apertura de anillo usando un catalizador que contiene Sn, en el que se añadió un agente de captura de protones basado en amina para evitar la despolimerización. Sin embargo, incluso con este método, que podría evitar que el ácido disminuya la actividad catalítica o cause una hidrólisis de la resina hasta cierto punto, se descubrió que la despolimerización por el catalizador o similar todavía procedía y era difícil obtener resinas poliláctidas con un alto peso molecular y excelentes propiedades mecánicas (Majerska et al. *Macromol Rapid Commun* 2000, 21, 1327-1332; Kowalski et al. *Macromolecules* 2005, 38, 8170-8176).

Además, se ha considerado el uso de un catalizador que contiene Zn en lugar de Sn, pero este método también tiene el inconveniente de la baja actividad de polimerización (Nijenhuis et al. *Macromolecules* 1992, 25, 419-6424).

Por otro lado, algunos informes recientes revelaron que la actividad de polimerización y el peso molecular aumentan cuando los láctidos se polimerizan usando un compuesto $\text{Sn}(\text{Oct})_2\text{P}(\text{Ph})_3$ coordinado por un compuesto de fosfina. De manera esperada, esto se debió al hecho de que los electrones en el catalizador que contenía Sn fueron localizados por la fosfina y, posteriormente, la coordinación de los monómeros láctidos se indujo más rápidamente (véase la patente de Estados Unidos No. 6.166.169; Degee et al. *Journal Polymer Science, Parte A; Polymer Chemistry* 1999, 37, 2413-2420; Degee et al. *Macromol. Symp.* 1999, 144, 289-302). Además, la patente de Estados Unidos No. 5.338.822 describe un método para evitar la despolimerización, en el que la masa fundida de resina obtenida a partir de la polimerización láctida se sometió a un postratamiento mediante la adición a la misma de un antioxidante basado en fosfito.

Mientras tanto, hay un informe de que la resistencia a la hidrólisis de la resina poliláctida se mejora amasando la resina poliláctida con un compuesto de carbodiimida que se sabe se utiliza como un depurador de ácido en el procesamiento de poliéster (publicación de patente japonesa No. 2008-248162). El documento US 5770682 A divulga un método para producir ácido poliláctico mediante polimerización por apertura de anillo del láctido en presencia de un catalizador de estaño, añadiendo ácido fosfórico, ácido fosforoso o compuestos de aluminio para inactivar el catalizador al completarse la reacción y eliminar el láctido inalterado del producto de ácido poliláctico. El ácido poliláctico obtenido tiene alto peso molecular, alta estabilidad térmica, está libre de coloración y no contiene sustancialmente ningún producto de descomposición o láctido. Sin embargo, aunque la resistencia a la hidrólisis se puede mejorar manteniendo la acidez de la resina poliláctida en un nivel bajo mediante esos métodos, es difícil evitar de manera suficiente la generación de residuos de monómeros mediante la despolimerización o la descomposición de la resina. Otro problema es que la resina se vuelve amarilla o marrón después del amasado debido al uso de carbodiimida que contiene cromóforos.

Divulgación

Problema técnico

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una resina poliláctida que tenga una resistencia al calor muy mejorada.

En particular, otro objeto de la presente invención es proporcionar un método de preparación de la resina poliláctida que tenga una resistencia al calor muy mejorada controlando el contenido de catalizador de Sn en la resina y su acidez en un nivel bajo, y una composición que incluye la resina poliláctida preparada de ese modo.

Además, otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un método de preparación de una resina poliláctida que tenga excelentes propiedades mecánicas, en la que se reduce el contenido de monómeros residuales generados durante la preparación y el procesamiento de la resina, evitando en gran medida la despolimerización de la resina, mientras se logra el objeto anterior, y una composición que incluye la resina poliláctida preparada de ese modo.

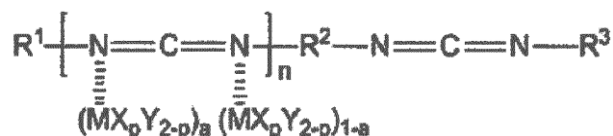
Además, otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un método de preparación de la resina poliláctida que tenga un color favorable, mientras se logra el objeto anterior, y una composición del mismo.

Solución técnica

La presente invención proporciona una resina poliláctida que tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 ~ 1.000.000, un contenido de monómeros láctidos generados después del tratamiento térmico a 220°C durante 1 hora en una cantidad menor a 0,5% en peso, un índice de amarillamiento de 30 o menos y un contenido de monómero láctido residual en la resina antes del tratamiento térmico en una cantidad inferior al 2% en peso.

- 5 Además, la presente invención proporciona un método de preparación de la resina poliláctida, que incluye la etapa de llevar a cabo la polimerización por apertura de anillo con monómeros láctidos en presencia de un complejo organometálico de la siguiente Fórmula Química 1:

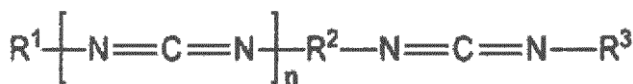
Fórmula Química 1



- 10 en la que n es un número entero de 0 a 15, p es un número entero de 0 ~ 2, a es 0 o 1, M es Sn, R¹ y R³ son iguales o diferentes entre sí, y cada uno de ellos es hidrógeno, alquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arilo C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, R² es alquileno C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquileno C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arileno C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, y cada uno de X y Y es independientemente un grupo alcoxi o un grupo carboxilo.

- 15 Además, la presente invención proporciona un método de preparación de la resina poliláctida, que incluye la etapa de llevar a cabo la polimerización por apertura de anillo con monómeros láctidos en presencia de un catalizador de polimerización que incluye una mezcla de un compuesto de la siguiente Fórmula Química 2 y un compuesto de la siguiente Fórmula Química 3:

Fórmula Química 2



20

Fórmula química 3 MX_pY_{2-p}

- 25 en la que n es un número entero de 0~15, M es Sn, R¹ y R³ son iguales o diferentes entre sí, y cada uno de ellos es hidrógeno, alquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido o arilo C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, R² es alquileno C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquileno C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arileno C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, y cada uno de X y Y es independientemente un grupo alcoxi o un grupo carboxilo.

Además, la presente invención proporciona una composición de resina poliláctida que incluye la resina poliláctida.

Mejor modo

- 30 En lo sucesivo, se describirá una resina poliláctida, un método de preparación de la misma, y una composición de resina poliláctida que incluye la misma de acuerdo con realizaciones específicas de la presente invención.

A menos que se establezca lo contrario explícitamente, varios términos como se usan en este documento se definen como sigue.

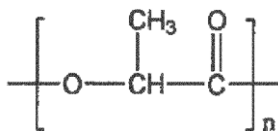
- 35 A menos que se mencione particularmente en el presente documento, el término "que incluye" o "que contiene" se refiere a la inclusión de algún elemento (o componente) sin ninguna limitación, y no debe interpretarse como que excluye la adición de otros elementos (o componentes).

- 40 Además, en la especificación completa, el término "monómero láctido" se puede definir como sigue. Típicamente, los láctidos se pueden clasificar en L-láctido que consiste en ácido L-láctico, D-láctido que consiste en ácido D-láctico y meso-láctido que consiste en un tipo L y un tipo D. Además, una mezcla de L-láctido y D-láctido (aproximadamente 50:50) se denomina D,L-láctido o láctido racémico. Entre estos láctidos, se sabe que la polimerización que se desarrolla solo con L-láctido y D-láctido que tienen un alto nivel de pureza óptica produce un L- o D-poliláctido (PLLA o PDLA) con un alto nivel de estereorregularidad. Tales poliláctidos tienen una velocidad de cristalización más rápida y un grado de cristalización mayor que un poliláctido que tiene un bajo nivel de pureza óptica. Sin embargo, como se usa en este documento, el término "monómero láctido" se define para incluir todos los tipos de láctidos independientemente de las diferencias características de los láctidos dependiendo de sus tipos y las diferencias características de los poliláctidos que se obtienen a partir de ellos.
- 45

En la especificación completa, el término "resina poliláctida" se define para referirse exhaustivamente a un homopolímero o copolímero que incluye una unidad de repetición representada por la siguiente Fórmula General.

5 Tal "resina poliláctida" se puede preparar mediante un proceso que incluye una etapa de formación de la siguiente unidad de repetición mediante la polimerización por apertura de anillo del "monómero láctido" como se describió anteriormente. El polímero obtenido después de la terminación de dicha polimerización por apertura del anillo y la formación de la siguiente unidad de repetición se puede denominar como la "resina poliláctida". Como se indicó anteriormente, la categoría del "monómero láctido" incluye cualquier tipo de láctido.

Fórmula General



10 En la categoría del polímero a la que se puede hacer referencia como la "resina poliláctida", todos los polímeros se incluyen en cualquier estado después de completarse la polimerización por apertura del anillo y la formación de la unidad de repetición, por ejemplo, polímeros sin purificar o purificados después de completar la polimerización por apertura de anillo, los polímeros contenidos en la composición de resina líquida o sólida antes de ser moldeados en un artículo, o los polímeros contenidos en plásticos o materiales tejidos después de ser moldeados en un artículo. De acuerdo con esto, en la especificación completa, las propiedades de la "resina poliláctida" (tal como la acidez, el peso molecular promedio en peso, la cantidad del residuo del catalizador, o similares) pueden definirse por las propiedades del polímero en cualquier estado después de completarse la polimerización por apertura del anillo y la formación de la unidad de repetición.

15 Los presentes inventores descubrieron que mediante o en el método de preparación mencionado posteriormente que usa un catalizador particular, la despolimerización o descomposición térmica durante su uso se suprime mediante la variación de la proporción de composición y, por lo tanto, la resina poliláctida preparada tiene una resistencia al calor más mejorada, completando así la presente invención.

20 De acuerdo con la presente invención, la resina poliláctida tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 ~ 1.000.000, incluye monómeros generados después del tratamiento térmico a 220°C durante 1 hora en una cantidad menor a 0,5% en peso, tiene un contenido de monómero láctido residual en la resina antes del tratamiento térmico en una cantidad inferior al 2% en peso y un índice de amarillamiento de 30 o menos. Más preferiblemente, la resina poliláctida puede tener un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 1.000.000, incluye monómeros láctidos generados después del tratamiento térmico a 220°C durante 1 hora en una cantidad inferior al 0,5% en peso, y tiene un índice de amarillamiento de 25 o menos.

25 Dicha resina poliláctida tiene un peso molecular mayor que las resinas poliláctidas conocidas anteriormente, una cantidad mínima de monómeros láctidos generados debido a la despolimerización, y un índice de amarillamiento bajo para minimizar el amarillamiento, que nunca se han satisfecho con ninguna resina poliláctida previamente conocida. En lo sucesivo, se describirá con más detalle, pero se encontró que la resina poliláctida que tiene las propiedades anteriores se prepara usando un catalizador particular que tiene una actividad de polimerización notablemente excelente y un rendimiento de eliminación de factores de descomposición o despolimerización, produciendo de ese modo la resina poliláctida de acuerdo con una realización.

30 Es decir, durante el proceso de preparación de la resina poliláctida, por ejemplo, se puede usar un catalizador que contiene Sn para la polimerización por apertura de anillo, algunos de los cuales permanecerán inevitablemente en la resina resultante como se preparó. Dicho catalizador residual puede acoplarse al extremo de la resina poliláctida y el producto acoplado resultante provoca una reacción de hidrólisis o una reacción de transesterificación por humedad o ácido carboxílico, conduciendo posiblemente a la descomposición de la resina poliláctida o a una disminución del peso molecular de la misma.

35 La reacción mediada por el catalizador es una reacción que implica un equilibrio termodinámico entre los monómeros y el polímero. Por lo tanto, si una pequeña cantidad de los monómeros láctidos y el catalizador permanecen en la resina poliláctida, la reacción entre los monómeros láctidos restantes y la resina poliláctida puede medirse con el catalizador restante, lo que puede causar la despolimerización de la resina poliláctida y una reducción en su peso molecular debido al equilibrio termodinámico. Dicha descomposición o despolimerización de la resina poliláctida puede reducir en gran medida el peso molecular y las propiedades mecánicas de la resina, lo que dificulta la utilización de la resina poliláctida en un uso semipermanente.

40 Sin embargo, la resina poliláctida de acuerdo con una realización de la presente invención puede proporcionarse para tener un alto peso molecular debido al catalizador particular que tiene una excelente actividad de polimerización, a pesar de que el contenido del catalizador que contiene Sn con respecto al monómero láctido es más pequeño que el uso anterior. Por lo tanto, la resina poliláctida muestra un contenido más bajo del catalizador residual que cualquier otra resina conocida anteriormente, y también muestra una cantidad mínima de monómeros láctidos generados debido a la despolimerización, y un amarillamiento mínimo. Por consiguiente, debido al uso del catalizador particular, se puede reducir en gran medida una reducción de las propiedades mecánicas debido a la despolimerización o la descomposición de la resina poliláctida durante su uso.

5 Dicha resina poliláctida tiene un peso molecular más alto que las resinas poliláctidas conocidas anteriormente y, más específicamente, un peso molecular promedio en peso de hasta 1.000.000, mostrando de este modo excelentes propiedades físicas y mecánicas tales como la resistencia a la tracción en comparación con las resinas poliláctidas previamente conocidas. Más específicamente, la resina poliláctida tiene un peso molecular medio de alto peso de 100.000 ~ 1.000.000, preferiblemente 150.000 ~ 1.000.000, mostrando de este modo excelentes propiedades físicas y mecánicas.

10 Debido a la excelente actividad de polimerización del catalizador particular mencionado más adelante, la resina poliláctida se puede preparar en presencia de una cantidad menor del catalizador para tener un peso molecular más alto. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, aunque el contenido del catalizador de Sn con respecto al monómero láctido es menor que el de cualquier resina poliláctida conocida anteriormente, esto es, aunque el catalizador se usa en una pequeña cantidad de 1:200.000 ~ 1:100.000 (relación mol/mol), se puede preparar la resina poliláctida que tiene un peso molecular promedio en peso de hasta 100.000 ~ 1.000.000 (g/mol), y su descomposición térmica causada por el catalizador residual durante o después de la polimerización también se puede minimizar. Por consiguiente, la cantidad de catalizador restante en la resina poliláctida puede reducirse al mínimo, y la estabilidad térmica a alta temperatura puede mejorarse en gran medida.

15 Los resultados experimentales de los presentes inventores revelaron que la resina poliláctida mantuvo el 95% o más de su peso molecular promedio en peso a 220°C durante 5 minutos sin la adición de ningún otro antioxidante, y por lo tanto tiene una excelente resistencia al calor.

20 La resina poliláctida de acuerdo con una realización de la presente invención puede tener una tasa de reducción del peso molecular promedio en peso de -2500 g/mol.h o menos, después del tratamiento térmico a 220°C durante 40 minutos.

Además, una constante de velocidad de pérdida de masa k de la resina poliláctida, calculada mediante la siguiente Ecuación 1, puede ser de 10 h^{-1} o menos, y más preferiblemente de 2 a 8 h^{-1} , cuando se calienta isotérmicamente a 260°C durante 30 minutos de acuerdo con el análisis gravimétrico térmico (TGA).

25 Ecuación 1

$$M(t) = m(o) - kt$$

en donde m(o) representa la masa de la resina poliláctida inicial, m(t) representa la masa de la resina poliláctida en el tiempo de calentamiento isotérmico (t), t representa el tiempo y k representa una constante de velocidad.

Además, la masa significa la masa pura de la resina poliláctida en cada condición.

30 En este documento, la constante de velocidad de pérdida de masa k es un valor específico resultante de la cuantificación de una reducción en el peso molecular promedio en peso de la resina poliláctida a lo largo del tiempo en las condiciones predeterminadas.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, la resina poliláctida satisface todas las propiedades debido a la excelente actividad del catalizador particular mencionado más adelante y, por lo tanto, el uso del catalizador que contiene Sn que causa la decoloración se reduce al mínimo para suprimir en gran medida la decoloración durante o después de la polimerización. En consecuencia, se puede proporcionar la resina que tiene el color mejorado.

40 La resina poliláctida conocida anteriormente tiene un problema de color amarillento después del amasamiento debido al uso de carbodiimida que contiene cromóforos, que ha limitado la cantidad de adición de carbodiimida. Por lo tanto, la presente invención mejora en gran medida el color de la resina reduciendo el contenido de Sn del catalizador particular mencionado posteriormente.

45 Los resultados experimentales de los presentes inventores revelaron que el contenido de catalizador de Sn se puede reducir a 4 ppm debido a la alta actividad de polimerización del catalizador particular, y por lo tanto el índice de amarillamiento se puede reducir a 30 o menos, preferiblemente 25 o menos incluso si se incluye una cantidad predeterminada o mayor del compuesto de carbodiimida, para mejorar en gran medida el color de la resina poliláctida.

De acuerdo con una realización de la presente invención, debido a la excelente actividad del catalizador particular mencionado posteriormente, la resina poliláctida se controla para que tenga baja acidez mientras se satisfacen las propiedades anteriores, de modo que la generación de monómeros residuales debido a la despolimerización durante o después de la polimerización se puede minimizar.

50 Además, la resina poliláctida de acuerdo con una realización de la presente invención puede tener una acidez de 20 meq/kg o menos, preferiblemente 10 meq/kg o menos, y más preferiblemente de 3 a 15 meq/kg o menos, debido a que el componente de carbodiimida contenido en el catalizador particular para la preparación de la resina poliláctida puede acoplarse con humedad o un ácido para eliminarlo. En consecuencia, la resina poliláctida puede tener una acidez más baja que las resinas previamente conocidas. Específicamente, el componente de carbodiimida contenido

en el catalizador particular funciona como un depurador de ácido para grupos ácidos en la solución de polimerización o ácido carboxílico en el extremo de la cadena de la molécula de poliláctida, reduciendo así la acidez de la resina.

5 Como se describió anteriormente, la humedad o el ácido pueden causar una reacción de transesterificación de la resina poliláctida que es mediada por el catalizador que permanece en la resina, lo que posiblemente conduzca a una disminución en el peso molecular y las propiedades mecánicas de la resina poliláctida. Sin embargo, la resina poliláctida de acuerdo con la realización de la presente invención muestra una acidez más baja como se menciona anteriormente, de modo que la descomposición o despolimerización de la resina poliláctida o la disminución del peso molecular de la misma pueden suprimirse durante su uso y, por lo tanto, la disminución de las propiedades mecánicas durante su uso puede reducirse en gran medida, permitiendo el uso semipermanente de la resina poliláctida.

10 Además, la presente invención proporciona una resina poliláctida que tiene una estabilidad térmica muy mejorada a alta temperatura y al mismo tiempo minimiza la cantidad de adición de un desactivador metálico. Dicha resina poliláctida muestra una excelente propiedad de generar 0,5% en peso o menos de monómeros por despolimerización cuando se trata térmicamente a 220°C durante 1 hora sin la adición del desactivador metálico. Por lo tanto, se reveló que la producción rentable de la resina poliláctida es posible sin usar el costoso desactivador metálico.

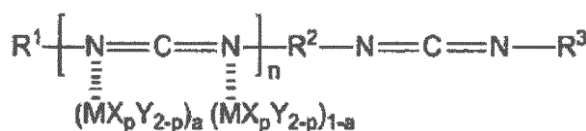
15 La resina poliláctida también minimiza la cantidad de residuo metálico, es decir, la cantidad de catalizador residual que permanece en la resina después de la polimerización. Más particularmente, la resina poliláctida puede tener una cantidad menor del catalizador residual que las preparadas por los métodos conocidos anteriormente, es decir, puede contener el residuo metálico Sn derivado del catalizador en una cantidad de 15 ppm o menos, preferiblemente 10 ppm o menos, más preferiblemente 7 ppm o menos, y más preferiblemente de 3 a 7 ppm o menos, con base en el peso de la resina poliláctida. El catalizador residual está presente en una cantidad tan pequeña que puede suprimirse la unión del catalizador residual al extremo de la resina poliláctida y su activación de una reacción de retroceso o una reacción de transesterificación y, por lo tanto, la descomposición de la resina poliláctida o se puede reducir la disminución en el peso molecular de la misma o su decoloración. Por lo tanto, la resina poliláctida con la cantidad menor de catalizador residual puede mostrar una resistencia al calor superior.

20 Durante la utilización de la resina poliláctida que contiene la pequeña cantidad del residuo metálico, a saber, la pequeña cantidad del catalizador residual, se puede minimizar la despolimerización o descomposición y, por lo tanto, la reducción de las propiedades mecánicas se puede minimizar de modo que las resinas poliláctidas pueden mantener sus propiedades físicas o mecánicas tal como la resistencia a la tracción a un nivel excelente, y por lo tanto pueden aplicarse para un uso semipermanente.

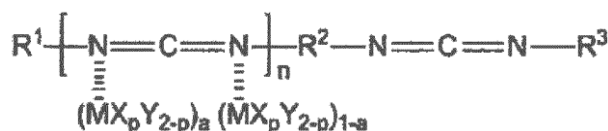
25 Por el contrario, si la cantidad del residuo metálico sobrepasa 15 ppm, la despolimerización o descomposición durante su uso se produce en gran medida, reduciendo así las propiedades mecánicas. Por lo tanto, es difícil aplicar la resina para un uso semipermanente, como las resinas poliláctidas previamente conocidas.

30 Mientras tanto, la resina poliláctida descrita anteriormente de acuerdo con una realización de la presente invención puede obtenerse usando un nuevo catalizador particular que tiene una excelente actividad de polimerización. Dicho catalizador particular es el catalizador residual, y puede ser una composición catalítica que incluye un complejo organometálico de la siguiente Fórmula Química 1 y una mezcla de los compuestos de las siguientes Fórmulas Químicas 2 y 3:

Fórmula Química 1



Fórmula Química 2



45 Fórmula Química 3 MX_pY_{2-p}

en la que n es un número entero de 0 ~ 15, p es un número entero de 0 ~ 2, a es 0 o 1, M es Sn, R¹ y R³ son iguales o diferentes entre sí, y cada uno de ellos es hidrógeno, alquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arilo C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, R² es alquileno C₃ a C₁₀ sustituido o no

sustituido, cicloalquileo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arileno C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, y cada uno de X y Y es independientemente un grupo alcoxi o un grupo carboxilo.

El nuevo catalizador de la presente invención es un complejo orgánico de carbodiimida-Sn, y se prefiere carbodiimida- (Sn(Oct)₂) (carbodiimida-estaño(II) 2-etilhexanoato).

5 Es decir, si el catalizador de polimerización es el complejo organometálico de Fórmula Química 1 o la mezcla de Fórmulas Químicas 2 y 3, puede estar en forma de un complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ durante la polimerización.

El complejo organometálico de la Fórmula Química 1 o la mezcla de los compuestos de las Fórmulas Químicas 2 y 3 puede tener 10 o más de una actividad catalítica representada por la siguiente Ecuación 1.

10

Ecuación 2

$$\text{Actividad catalítica} = \text{kg (polímero)} / \text{g (cat)} \cdot \text{h}$$

El nuevo catalizador muestra la excelente actividad de polimerización, y, por lo tanto, la resina poliláctida que tiene alto peso molecular se puede obtener en presencia de una cantidad menor del catalizador.

15

A continuación, se dará una descripción más detallada, pero el nuevo catalizador, en particular, el componente de carbodiimida correspondiente a la Fórmula Química 2 puede reaccionar con la humedad (H₂O) o el ácido carboxílico que permanece en la resina, o humedad o grupos funcionales -COOH tales como o ácido octanoico que permanece en el catalizador, eliminándolos de ese modo.

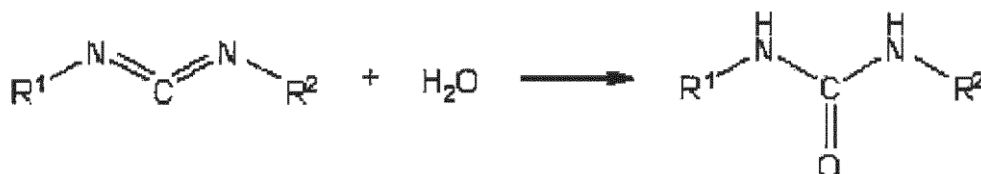
20

La hidrólisis de la resina poliláctida es más acelerada por los ácidos, y en la presente invención, la humedad o el grupo ácido que queda en la resina se puede eliminar usando el catalizador particular. En otras palabras, debido a que el ácido puede funcionar como un catalizador en la hidrólisis de la resina poliláctida, la resina poliláctida que contiene una pequeña cantidad de humedad o ácido puede exhibir un excelente rendimiento de resistencia a la hidrólisis.

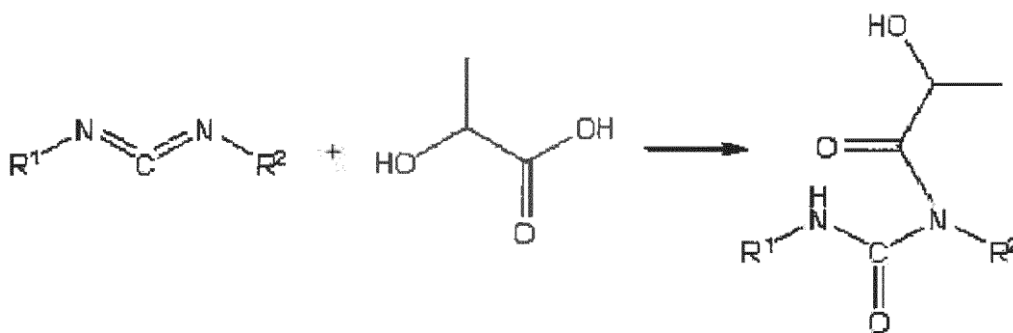
A este respecto, la reacción química general de la carbodiimida y la humedad, el ácido carboxílico puede representarse mediante los siguientes Esquemas de Reacción 1 y 2:

25

Esquema de Reacción 1



Esquema de Reacción 2



30

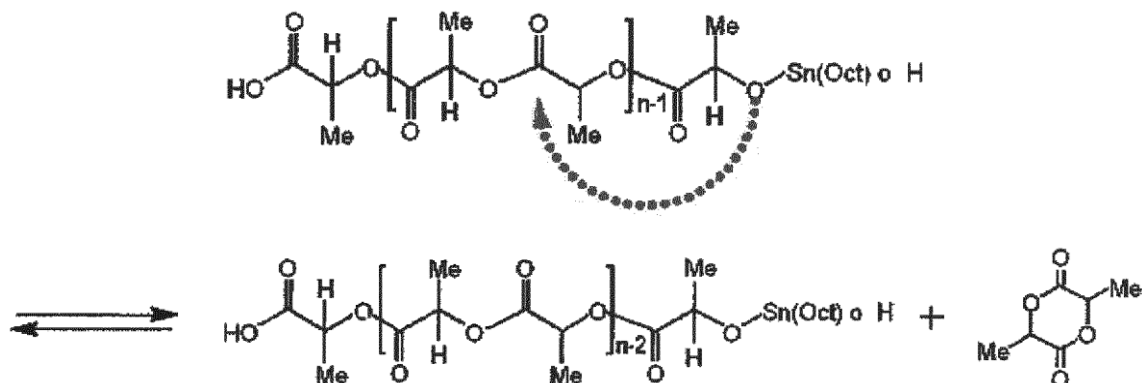
en donde R¹ y R² son iguales o diferentes entre sí, y cada uno de ellos es hidrógeno, alquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arilo C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido.

35

A continuación, se dará una descripción más detallada, pero el nuevo catalizador, en particular, el componente de carbodiimida correspondiente a la Fórmula Química 2 reacciona con un grupo hidroxilo (grupo funcional OH) que permanece en la resina, para reducir la concentración del grupo hidroxilo en la resina. Por lo tanto, la resina poliláctida que tiene la concentración reducida del grupo hidroxilo se puede proporcionar en un estado suprimido de despolimerización del monómero.

Como se muestra en el siguiente Esquema de Reacción 3, un mecanismo de la despolimerización de monómeros de la resina poliláctida muestra que el grupo hidroxilo terminal de la resina poliláctida ataca al grupo carbonilo vecino. Por lo tanto, pueden existir monómeros láctidos después de la polimerización de la resina poliláctida.

Esquema de Reacción 3



Sin embargo, si los monómeros láctidos permanecen en la resina poliláctida, el láctido restante se desnaturaliza fácilmente a ácido láctico a una temperatura elevada de 180°C o superior. El ácido carboxílico terminal del ácido láctico puede funcionar como un catalizador en la hidrólisis, como se describió anteriormente. Además, durante el procesamiento de la resina poliláctida que contiene una gran cantidad de monómero láctido, se genera humo debido a la evaporación del láctido, lo que genera problemas de deterioro del entorno de trabajo y la corrosión de las máquinas de procesamiento. En la preparación de la resina poliláctida o en el procesamiento de la resina preparada, por lo tanto, es muy importante mantener el contenido del monómero láctido restante en la resina a un nivel bajo, y el contenido preferido es inferior al 2% en peso, más preferiblemente inferior al 0,5% en peso, y mucho más preferiblemente inferior al 0,2% en peso. En la presente invención, el contenido del monómero láctido generado después del tratamiento térmico a 220°C durante 1 hora es inferior al 0,5% en peso, más preferiblemente inferior al 0,1 a 0,3% en peso sin usar el desactivador metálico que se ha usado previamente para suprimir la descomposición de la resina debido a la despolimerización de los monómeros. Por lo tanto, la despolimerización se puede suprimir en gran medida después de la preparación de la resina poliláctida. A este respecto, el contenido del monómero láctido residual puede basarse en el peso total de la resina poliláctida y el monómero láctido residual.

Como tal, la presente invención proporciona la resina que tiene una baja concentración de grupo hidroxilo usando el nuevo catalizador que tiene una excelente actividad de polimerización para maximizar la supresión de la despolimerización. En consecuencia, la resina poliláctida puede mostrar una excelente resistencia al calor debido a que la despolimerización del monómero se suprime debido a la baja concentración del grupo hidroxilo.

En general, se sabe que una causa principal de decoloración de la resina poliláctida es debida a varias impurezas que incluyen Sn. En lo sucesivo, se dará una descripción más detallada, pero se puede usar una pequeña cantidad del catalizador de Sn en la preparación de la resina poliláctida debido a la alta actividad del catalizador de carbodiimida-Sn antes descrito, reduciendo de este modo la decoloración de la resina poliláctida durante polimerización o en el procesamiento posterior a alta temperatura. Por lo tanto, la resina poliláctida que muestra bajo contenido de Sn puede proporcionarse con una decoloración mínima.

Mientras tanto, de acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un método de preparación de la resina poliláctida descrita anteriormente. Según un ejemplo de la presente invención, el método de preparación puede incluir la etapa de llevar a cabo la polimerización por apertura de anillo con monómeros láctidos en presencia del catalizador de polimerización del complejo organometálico de Fórmula Química 1. Además, de acuerdo con otro ejemplo de la presente invención, el método de preparación puede incluir la etapa de llevar a cabo la polimerización por apertura de anillo con monómeros láctidos en presencia del catalizador de polimerización que incluye la mezcla de los compuestos de las Fórmulas Químicas 2 y 3.

En el método de preparación, la resina poliláctida se prepara llevando a cabo la polimerización por apertura de anillo con monómeros láctidos en presencia del complejo organometálico de Fórmula Química 1 que incluye un componente de carbodiimida unido en presencia del catalizador metálico, o la mezcla de el compuesto a base de carbodiimida de Fórmula Química 2 y el catalizador metálico de Fórmula Química 3.

Tal y como se demuestra en los siguientes ejemplos, estos nuevos catalizadores, es decir, el complejo organometálico de la Fórmula Química 1 o la mezcla de los compuestos de las Fórmulas Químicas 2 y 3 exhiben una excelente actividad de polimerización como un catalizador de carbodiimida-Sn. Por lo tanto, a pesar de que el catalizador se usa en una pequeña cantidad, se puede obtener la resina poliláctida que tiene un alto peso molecular.

Mientras tanto, se sabía que en la polimerización por apertura de anillo de los monómeros láctidos, el catalizador reacciona con un iniciador que tiene un grupo hidroxilo o humedad para formar un compuesto hidroxilo o alcóxido metálico, que se usa realmente como una especie catalíticamente activa. En otras palabras, la polimerización por apertura de anillo es promovida por el compuesto hidroxilo o alcóxido metálico para producir una resina poliláctida. En el proceso de formación del compuesto hidroxilo o alcóxido metálico, algunos compuestos que tienen un grupo ácido carboxílico o un grupo hidroxilo se dejan atrás, implicando la despolimerización o la descomposición de la resina poliláctida (véase Kowalski et al., *Macromolecules* 2000, 33, 7359-7370).

Más específicamente, se espera que la despolimerización o la descomposición que ocurre como una reacción de equilibrio para la polimerización de la resina poliláctida se desencadene por una reacción de hidrólisis causada por el ácido carboxílico o por la humedad y el ácido láctico contenidos en el monómero láctido, una reacción de retroceso causada por el catalizador unido al extremo de la cadena de polímero, o una reacción de transesterificación entre las cadenas de polímero con el catalizador unido en su extremo y el ácido carboxílico.

A este respecto, el componente de carbodiimida específico contenido en el complejo organometálico de Fórmula Química 1 o el nuevo catalizador de Fórmulas Químicas 2 y 3 puede acoplarse con la humedad o el ácido carboxílico para eliminarlo, mostrando de este modo excelente actividad de polimerización. Por lo tanto, cuando la polimerización por apertura de anillo del monómero láctido se lleva a cabo usando el nuevo catalizador, la carbodiimida actúa como un depurador de ácido carboxílico en la solución de polimerización para suprimir la reacción de hidrólisis o la reacción de transesterificación que es causada por la humedad o el ácido carboxílico, y, por lo tanto, la despolimerización o la descomposición de la resina poliláctida se puede reducir considerablemente.

Según el método de preparación que usa el nuevo catalizador de otra realización de la presente invención, el catalizador muestra una excelente actividad de polimerización y un efecto de inhibición contra la despolimerización, haciendo posible producir resinas poliláctidas de alto peso molecular con una alta tasa de conversión.

El nuevo catalizador también actúa para eliminar la humedad o los ácidos, y de acuerdo con el método de preparación anterior, puede producir una resina poliláctida que tiene un nivel de acidez más bajo y, por lo tanto, la descomposición de la resina poliláctida después de la polimerización o durante su uso puede también suprimirse en gran medida.

Además, debido a que el nuevo catalizador muestra una excelente actividad de polimerización, el uso de una cantidad relativamente pequeña hace posible producir resinas poliláctidas de alto peso molecular mientras se frena la cantidad de catalizador residual hasta un nivel bajo. Se sabe que la resina poliláctida tiende a decolorarse fácilmente durante la polimerización o el procesamiento a alta temperatura, y esta decoloración se produce principalmente por el contenido del catalizador que contiene Sn, la formación de doble enlace dentro de la cadena principal del polímero por descomposición térmica, o la producción de compuestos a base de cetona. Además, el compuesto de carbodiimida orgánico del nuevo catalizador tiene un problema de decoloración a alta temperatura. Por lo tanto, como se describió anteriormente, cuando se usa carbodiimida como depurador de ácido carboxílico, su contenido y aplicación han sido limitados. Debido a la excelente actividad de polimerización del nuevo catalizador, pueden producirse resinas poliláctidas de alto peso molecular incluso cuando el catalizador que contiene Sn se usa en una cantidad menor que el de la resina poliláctida conocida anteriormente y, por lo tanto, la decoloración de la resina puede ser muy inhibida durante la polimerización o el procesamiento de la misma.

De acuerdo con esto, el método de preparación de acuerdo con otra realización de la presente invención puede usarse para producir una resina poliláctida adecuada para un uso semipermanente, es decir, una resina poliláctida que tiene un peso molecular promedio de alto peso y una baja acidez en una alta tasa de conversión.

Mientras tanto, en el método de preparación anterior, el compuesto de Fórmula Química 1 o 2 tiene una estructura de carbodiimida específica sustituida con un grupo alquilo C₃ a C₁₀, un grupo cicloalquilo, un grupo alquileo o un grupo cicloalquileo, o un grupo arilo C₆ a C₁₀ o grupo arileno. Tal como se sustenta en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, dicha estructura de carbodiimida específica del compuesto muestra una excelente actividad de polimerización mientras se elimina eficazmente la humedad o los ácidos contenidos en la resina, produciendo de ese modo la resina poliláctida con alto peso molecular y baja acidez. Más específicamente, como compuesto de Fórmula Química 1 o 2, un compuesto en el que R¹ y R³ son grupos fenilo monovalentes sustituidos con un grupo alquilo C₁ a C₁₀ o un grupo alquilo C₃ a C₁₀ o un grupo cicloalquilo y R² es un grupo fenileno divalente sustituido con un grupo alquilo C₁ a C₁₀ o un grupo alquileo C₃ a C₁₀ o un grupo cicloalquileo.

También, el MX_pY_{2-p} unido a la Fórmula Química 1 o el compuesto de la Fórmula Química 3 puede ser un compuesto que contiene Sn, o cualquier mezcla de al menos dos de los compuestos anteriores, y los ejemplos representativos de dicho compuesto incluyen el 2-etilhexanoato de estaño (II) (Sn(Oct)₂).

El catalizador de polimerización de acuerdo con una realización de la presente invención puede ser un complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ que tiene el componente de carbodiimida de menos de 0,5% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,2% en peso. El catalizador de polimerización puede ser también un complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ que tiene el catalizador de Sn de 4~50 ppm. El catalizador de polimerización puede ser también un complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ que tiene el catalizador de Sn de 4 a 8 ppm, y lo más

preferiblemente menos de 4 a 6 ppm. A este respecto, si el contenido del catalizador de Sn es de 4 a 8 ppm, el índice de amarillamiento puede ser de 30 o menos, y si el contenido del catalizador de Sn es inferior a 4 a 6 ppm, el índice de amarillamiento puede ser de 25 o menos. Por lo tanto, el amarillamiento se puede reducir en gran medida, en comparación con el anterior.

- 5 El complejo organometálico de la Fórmula Química 1 se puede preparar mediante un proceso que incluye una etapa de reacción de los compuestos de la Fórmula Química 2 y la Fórmula Química 3, como se justifica mediante los siguientes ejemplos.

Además, en el método de preparación de acuerdo con otras realizaciones de la presente invención, la polimerización por apertura del anillo se puede llevar a cabo mediante la adición del complejo organometálico de Fórmula Química 1 en una relación de 1:200.000 ~ 1:100.000 (relación mol/mol) con respecto a los monómeros láctidos, que es más pequeño que el de la resina.

Si se usa el catalizador de polimerización que incluye los compuestos de Fórmulas Químicas 2 y 3, el compuesto de Fórmula Química 3 en el catalizador de polimerización se puede agregar en una relación de 1:200.000 ~ 1:100.000 (relación mol/mol) con respecto a los monómeros láctidos. En este caso, el componente de carbodiimida de la Fórmula Química 2 en el catalizador de polimerización se puede agregar en una cantidad de menos de 0,5% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,2% en peso, basado en el peso de los monómeros láctidos.

Si la relación de adición del catalizador llega a ser extremadamente baja, la actividad de polimerización sería indeseablemente insuficiente. Por el contrario, si la relación de adición del catalizador llega a ser extremadamente alta, la cantidad de catalizador que permanece en la resina poliláctida tal como se produce aumentaría de manera que se produzca la descomposición o la disminución del peso molecular. En el método de preparación de la resina poliláctida, se puede usar el complejo organometálico de Fórmula Química 1 como un solo catalizador o la composición de catalizador que incluye los compuestos de Fórmula Química 2 y de Fórmula Química 3 como un catalizador. En términos de un alto peso molecular de la resina como se obtiene a partir de la polimerización, la actividad de polimerización o la tasa de conversión a la resina, es más preferible usar el complejo organometálico de Fórmula Química 1 como un solo catalizador.

Además, cuando se usa la composición catalítica que incluye los compuestos de las Fórmulas Químicas 2 y 3, estos compuestos se pueden agregar ya sea simultáneamente o secuencialmente con un intervalo entre ellos. Además, pueden agregarse antes de la adición de monómeros o antes del inicio de la polimerización dentro de un tiempo determinado, o directamente antes del inicio de la polimerización. Sin embargo, para permitir que los compuestos de las Fórmulas Químicas 2 y 3 reaccionen en cierta medida y formen un complejo entre ellos, es preferible que los compuestos de las Fórmulas Químicas 2 y 3 se agreguen simultáneamente en un tiempo predeterminado antes del inicio de la polimerización y luego se agregan los monómeros para iniciar la polimerización.

Además, en el método de preparación de la resina poliláctida, la polimerización por apertura del anillo puede llevarse a cabo en presencia de un iniciador que incluye un compuesto con un grupo hidroxilo. El iniciador puede desempeñar un papel de reacción con el catalizador para formar realmente una especie catalítica e iniciar la polimerización por apertura del anillo. Adicionalmente, el iniciador puede participar en parte de la despolimerización o la descomposición de la resina para desempeñar un papel de control del peso molecular de la resina poliláctida.

Como iniciador, cualquier compuesto con un grupo hidroxilo se puede usar sin limitación. Sin embargo, un compuesto que tiene menos de 8 átomos de carbono puede vaporizarse a la temperatura de polimerización por apertura del anillo debido a su bajo peso molecular, y esto puede dificultar su participación en la reacción de polimerización. Por lo tanto, un compuesto con un grupo hidroxilo que se puede usar preferiblemente como iniciador tiene al menos 8 átomos de carbono.

Además, para llevar a cabo la polimerización por apertura de anillo, el iniciador puede agregarse en una relación de 0,001 a 1 mol, preferiblemente de 0,005 a 0,5 mol con respecto a 100 moles de los monómeros láctidos. Si la relación de adición del iniciador llega a ser extremadamente baja, el peso molecular de la resina tal como se obtiene sería tan alto que el procesamiento subsiguiente puede llegar a ser difícil. Si la razón de adición del iniciador es demasiado alta, el peso molecular y la actividad de polimerización de la resina pueden disminuir.

Además, para la polimerización por apertura de anillo del monómero láctido, es preferible que la polimerización en masa se lleve a cabo sustancialmente sin usar ningún disolvente. A este respecto, "sin usar ningún disolvente" incluye el uso de una pequeña cantidad de un disolvente para disolver el catalizador, por ejemplo, menos de 1 mL de disolvente por kilogramo de monómero láctido.

Como la polimerización por apertura de anillo se lleva a cabo mediante polimerización en masa, es posible eliminar un proceso para remover el disolvente después de la polimerización y para evitar la descomposición o pérdida de la resina en dicho proceso de eliminación de disolvente. Además, la polimerización en masa hace posible obtener la resina poliláctida con una alta tasa de conversión y con un alto rendimiento.

Además, la polimerización por apertura de anillo de los monómeros láctidos se puede realizar a una temperatura de 120 a 200°C durante 0,5 a 8 horas, preferiblemente de 0,5 a 4 horas. En el método de preparación anterior, debido a

5 que se usa el catalizador con una actividad superior, la polimerización por apertura del anillo llevada a cabo incluso por un período más corto que el conocido anteriormente puede proporcionar una resina poliláctida con un alto peso molecular a una alta tasa de conversión y alto rendimiento. Además, debido a que la polimerización transcurre durante un corto período de tiempo, la despolimerización, descomposición o decoloración de la resina se puede reducir preferiblemente.

Según el método de preparación descrito anteriormente, es posible producir la resina poliláctida que tiene un alto peso molecular, baja acidez y bajo contenido de catalizador de Sn y, por lo tanto, la resina poliláctida de acuerdo con una realización de la presente invención, por ejemplo, se puede producir la resina poliláctida que tiene propiedades mecánicas excelentes tales como resistencia al calor a una alta tasa de conversión.

10 De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona una composición de resina poliláctida que incluye la resina poliláctida descrita anteriormente.

15 La composición de resina poliláctida incluye la resina poliláctida con excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor, y por lo tanto demuestra excelentes propiedades físicas y mecánicas, de modo que se puede utilizar preferiblemente en un uso semipermanente tal como para envases para productos electrónicos o materiales interiores para vehículos.

20 La composición de resina poliláctida puede incluir la resina poliláctida sola o en combinación con una resina de policarbonato, una resina de ABS o una resina de polipropileno. Sin embargo, para exhibir propiedades únicas de la resina poliláctida, la composición de resina puede incluir la resina poliláctida en una cantidad de 40% en peso o más, preferiblemente 60% en peso o más, y más preferiblemente 80% en peso, basado en el contenido de las resinas totales contenidas en el mismo.

Además, la composición de resina poliláctida puede incluir además diversos aditivos que han estado contenidos en una amplia gama de composiciones de resina convencionales.

25 Las composiciones de resina poliláctida pueden producirse como composiciones de resina líquida o sólida antes del moldeo en el producto final o como plásticos o materiales tejidos en su estado del producto final. Los plásticos o materiales tejidos resultantes pueden prepararse mediante procesos típicos dependiendo del tipo de cada producto.

Efectos ventajosos

30 Como se describió anteriormente, la presente invención proporciona un nuevo catalizador tal como un complejo organometálico, que se puede usar para producir una resina poliláctida que tiene propiedades excelentes, tales como propiedades mecánicas, resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor a una alta tasa de conversión, y un método de preparación de la resina poliláctida.

35 Por lo tanto, para la resina poliláctida que se había utilizado previamente solo como un material desechable, la presente invención puede hacer una gran contribución para permitir que se use no solo para productos desechables tales como películas de envoltura de alimentos, películas de artículos para el hogar y láminas, sino también para diversos tipos de productos que requieren un uso semipermanente, como el embalaje para productos electrónicos o materiales interiores para vehículos.

Descripción de los dibujos

40 La Figura 1 es un gráfico que muestra la comparación de la actividad catalítica entre el Ejemplo Comparativo 1-3 y el Ejemplo 1-5 de acuerdo con los cambios en los contenidos de Sn(Oct)₂ y carbodiimida;

La Figura 2 es un gráfico que muestra la acidez de los Ejemplos Comparativos 1 a 3 y los Ejemplos 1 a 5 de acuerdo con sus contenidos de Sn;

La Figura 3 es un gráfico que muestra el índice de amarillamiento (YI) de los Ejemplos 1 a 5 de acuerdo con sus contenidos de Sn;

La Figura 4 es un gráfico que muestra la tasa de pérdida de masa del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 5;

La Figura 5 es una curva de descomposición TGA isotérmica del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 5;

45 La Figura 6 es un gráfico que muestra la generación de láctido del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 5 después del tratamiento térmico a cada temperatura durante 1 hora;

La Figura 7 muestra la comparación de la resistencia a la hidrólisis entre el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 3 y 5; y

50 La Figura 8 es el resultado de medir la resistencia a la tracción del Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 3 y 5 después de la hidrólisis.

Modo para la invención

En lo sucesivo, las acciones y los efectos de la presente invención se explicarán con más detalle a través de ejemplos específicos de la presente invención. Sin embargo, estos ejemplos son meramente ilustrativos de la presente invención y el alcance de la invención no debe interpretarse como definido por ello.

5 Método experimental

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se realizaron usando técnicas Schlenk estándar o técnicas de caja seca para todas las operaciones de manejo de compuestos sensibles al aire o al agua.

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

10 El peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular del mismo se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando una muestra de poliestireno como estándar.

Ejemplo comparativo 1

(Sn(Oct)₂ = 1:40.000)

15 Se inyectaron 2 kg (13,8 moles) de monómero L-láctido en fase sólida que se mantuvo a una acidez de 50 meq de KOH/Kg o menos y con un contenido de humedad de 200 ppm o menos en un reactor de tanque agitado de 5 L, y se eliminaron de manera suficiente la humedad y el oxígeno de los monómeros y del reactor al vacío. Posteriormente, como iniciador, se inyectaron 6,46 g (0,035 mol) de dodecanol (Sigma-Aldrich, Pm = 186,34 g/mol) y 0,141 g (0,35 mmol, 1:40.000 mol/mol de láctido) de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol) usando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante calentamiento con aceite caliente. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100 ~ 130°C, el reactor se agitó. La polimerización se realizó dentro de la 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, la agitación se detuvo. Luego, se abrió una válvula de drenaje inferior para inyectar gas N₂ en el reactor, y finalmente se obtuvo un filamento de resina poliláctida. El tiempo de polimerización fue de 3,3 horas, y la resina tuvo una tasa de conversión del 96,0%, y un peso molecular promedio en peso de 177,500 g/mol.

Ejemplo comparativo 2

(Sn(Oct)₂ = 1:60.000)

30 Se inyectaron 2 kg (13,8 moles) de monómero L-láctido en fase sólida que se mantuvo a una acidez de 50 meq de KOH/Kg o menos y con un contenido de humedad de 200 ppm o menos en un reactor de tanque agitado de 5 L, y se eliminaron de manera suficiente la humedad y el oxígeno de los monómeros y del reactor al vacío. Posteriormente, como iniciador, se inyectaron 6,46 g (0,035 mol) de dodecanol (Sigma-Aldrich, Pm = 186,34 g/mol) y 0,094 g (0,23 mmol, 1:60.000 mol/mol de láctido) de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol) usando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante calentamiento con aceite caliente. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100 ~ 130°C, el reactor se agitó. La polimerización se realizó dentro de la 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, la agitación se detuvo. Luego, se abrió una válvula de drenaje inferior para inyectar gas N₂ en el reactor, y finalmente se obtuvo un filamento de resina poliláctida. El tiempo de polimerización fue de 4,7 horas, y la resina tuvo una tasa de conversión del 96,1%, y un peso molecular promedio en peso de 168,500 g/mol.

40 Ejemplo comparativo 3

(Sn(Oct)₂ = 1:200.000)

45 Se inyectaron 2 kg (13,8 moles) de monómero L-láctido en fase sólida que se mantuvo a una acidez de 50 meq de KOH/Kg o menos y con un contenido de humedad de 200 ppm o menos en un reactor de tanque agitado de 5 L, y se eliminaron de manera suficiente la humedad y el oxígeno de los monómeros y del reactor al vacío. Posteriormente, como iniciador, se inyectaron 6,46 g (0,035 mol) de dodecanol (Sigma-Aldrich, Pm = 186,34 g/mol) y 0,028 g (0,07 mmol, 1:200.000 mol/mol de láctido) de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol) usando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante calentamiento con aceite caliente. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100 ~ 130°C, el reactor se agitó. La polimerización se realizó dentro de la 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, la agitación se detuvo. Luego, se abrió una válvula de drenaje inferior para inyectar gas N₂ en el reactor, y finalmente se obtuvo un filamento de resina poliláctida. El tiempo de polimerización fue de 8,1 horas, y la resina tuvo una tasa de conversión del 94,5%, y un peso molecular promedio en peso de 151,900 g/mol.

Ejemplo 1

Polimerización por apertura de anillo del complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ / láctido

(Catalizador de polimerización: una mezcla de carbodiimida (0,05% en peso) y Sn(Oct)₂ = 1:100.000 mol/mol de láctido)

- 5 Se inyectaron 2 kg (13,8 moles) de monómero L-láctido en fase sólida que se mantuvo a una acidez de 50 meq de KOH/Kg o menos y con un contenido de humedad de 200 ppm o menos en un reactor de tanque agitado de 5 L, y se eliminaron de manera suficiente la humedad y el oxígeno de los monómeros y del reactor al vacío. Posteriormente, como iniciador, se inyectaron 6,46 g (0,035 mol) de dodecanol (Sigma-Aldrich, Pm = 186,34 g/mol) y como catalizador de polimerización, una mezcla de 0,056 g (0,14 mmol, 1:100.000 mol/mol de láctido) de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol) y 1 g de carbodiimida (Reine Chem, Stabaxol P) usando un puerto de carga del reactor.
- 10 Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante calentamiento con aceite caliente. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100 ~ 130°C, el reactor se agitó. La polimerización se realizó dentro de la 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, la agitación se detuvo. Luego, se abrió una válvula de drenaje inferior para inyectar gas N₂ en el reactor, y finalmente se obtuvo un filamento de resina poliláctida. El tiempo de polimerización fue de 4,2 horas, y la resina tuvo una tasa de conversión del 96,3%, y un peso molecular promedio en peso de 178,900 g/mol.

Ejemplo 2

Polimerización por apertura de anillo del complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ / láctido

- 20 (Catalizador de polimerización: una mezcla de carbodiimida (0,05% en peso) y Sn(Oct)₂ = 1:200.000 mol/mol de láctido)

- Se inyectaron 2 kg (13,8 moles) de monómero L-láctido en fase sólida que se mantuvo a una acidez de 50 meq de KOH/Kg o menos y con un contenido de humedad de 200 ppm o menos en un reactor de tanque agitado de 5 L, y se eliminaron de manera suficiente la humedad y el oxígeno de los monómeros y del reactor al vacío. Posteriormente, como iniciador, se inyectaron 6,46 g (0,035 mol) de dodecanol (Sigma-Aldrich, Pm = 186,34 g/mol) y como catalizador de polimerización, una mezcla de 0,028 g (0,07 mmol, 1:200.000 mol/mol de láctido) de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol) y 1 g de carbodiimida (Reine Chem, Stabaxol P) usando un puerto de carga del reactor.
- 25 Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante calentamiento con aceite caliente. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100 ~ 130°C, el reactor se agitó. La polimerización se realizó dentro de la 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, la agitación se detuvo. Luego, se abrió una válvula de drenaje inferior para inyectar gas N₂ en el reactor, y finalmente se obtuvo un filamento de resina poliláctida. El tiempo de polimerización fue de 5,0 horas, y la resina tuvo una tasa de conversión del 95,6%, y un peso molecular promedio en peso de 164,500 g/mol.
- 30

Ejemplo 3

Polimerización por apertura de anillo del complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ / láctido

(Catalizador de polimerización: una mezcla de carbodiimida (0,05% en peso) y Sn(Oct)₂ = 1:100.000 mol/mol de láctido)

- 40 Se inyectaron 2 kg (13,8 moles) de monómero L-láctido en fase sólida que se mantuvo a una acidez de 50 meq de KOH/Kg o menos y con un contenido de humedad de 200 ppm o menos en un reactor de tanque agitado de 5 L, y se eliminaron de manera suficiente la humedad y el oxígeno de los monómeros y del reactor al vacío. Posteriormente, como iniciador, se inyectaron 6,46 g (0,035 mol) de dodecanol (Sigma-Aldrich, Pm = 186,34 g/mol) y como catalizador de polimerización, una mezcla de 0,056 g (0,14 mmol, 1:100.000 mol/mol de láctido) de Sn(Oct)₂ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol) y 1 g de carbodiimida (Reine Chem, Stabaxol P) usando un puerto de carga del reactor.
- 45 Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante calentamiento con aceite caliente. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100 ~ 130°C, el reactor se agitó. La polimerización se realizó dentro de la temperatura del reactor de 150 ~ 190°C hasta que la viscosidad del reactor se hizo constante. Cuando la viscosidad del reactor alcanzó un nivel predeterminado, la agitación se detuvo. Luego, se abrió una válvula de drenaje inferior para inyectar gas N₂ en el reactor, y finalmente se obtuvo un filamento de resina poliláctida. El tiempo de polimerización fue de 4,3 horas, y la resina tuvo una tasa de conversión del 96,2%, y un peso molecular promedio en peso de 177,200 g/mol.
- 50

Ejemplo 4

Polimerización por apertura de anillo del complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ / láctido

(Catalizador de polimerización: una mezcla de carbodiimida (0,1% en peso) y $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 1:150.000$ mol/mol de láctido)

5 Se inyectaron 2 kg (13,8 moles) de monómero L-láctido en fase sólida que se mantuvo a una acidez de 50 meq de KOH/Kg o menos y con un contenido de humedad de 200 ppm o menos en un reactor de tanque agitado de 5 L, y se eliminaron de manera suficiente la humedad y el oxígeno de los monómeros y del reactor al vacío. Posteriormente, como iniciador, se inyectaron 6,46 g (0,035 mol) de dodecanol (Sigma-Aldrich, Pm = 186,34 g/mol) y como catalizador de polimerización, una mezcla de 0,0376 g (0,09 mmol, 1:150.000 mol/mol de láctido) de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol) y 2 g de carbodiimida (Reine Chem, Stabaxol P) usando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante calentamiento con aceite caliente. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100 ~ 130°C, el reactor se agitó. La polimerización se realizó dentro de la 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, la agitación se detuvo. Luego, se abrió una válvula de drenaje inferior para inyectar gas N_2 en el reactor, y finalmente se obtuvo un filamento de resina poliláctida. El tiempo de polimerización fue de 3,8 horas, y la resina tuvo una tasa de conversión del 95,8%, y un peso molecular promedio en peso de 168,200 g/mol.

Ejemplo 5

Polimerización por apertura de anillo del complejo orgánico de carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ / láctido

(Catalizador de polimerización: una mezcla de carbodiimida (0,1% en peso) y $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 1:200.000$ mol/mol de láctido)

20 Se inyectaron 2 kg (13,8 moles) de monómero L-láctido en fase sólida que se mantuvo a una acidez de 50 meq de KOH/Kg o menos y con un contenido de humedad de 200 ppm o menos en un reactor de tanque agitado de 5 L, y se eliminaron de manera suficiente la humedad y el oxígeno de los monómeros y del reactor al vacío. Posteriormente, como iniciador, se inyectaron 6,46 g (0,035 mol) de dodecanol (Sigma-Aldrich, Pm = 186,34 g/mol) y como catalizador de polimerización, una mezcla de 0,028 g (0,07 mmol, 1:200.000 mol/mol de láctido) de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol) y 2 g de carbodiimida (Reine Chem, Stabaxol P) usando un puerto de carga del reactor. Después de completar la inyección de los materiales, el reactor se calentó mediante calentamiento con aceite caliente. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100 ~ 130°C, el reactor se agitó. La polimerización se realizó dentro de la temperatura del reactor de 150 ~ 190°C hasta que la viscosidad del reactor se hizo constante. Cuando la viscosidad del reactor alcanzó un nivel predeterminado, la agitación se detuvo. Luego, se abrió una válvula de drenaje inferior para inyectar gas N_2 en el reactor, y finalmente se obtuvo un filamento de resina poliláctida. El tiempo de polimerización fue de 4,4 horas, y la resina tuvo una tasa de conversión del 94,3%, y un peso molecular promedio en peso de 154,800 g/mol.

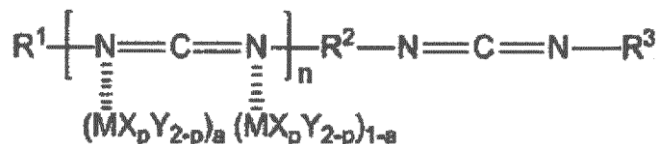
Ejemplo 6

Polimerización por apertura de anillo del complejo orgánico de carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ / láctido

35 (Catalizador de polimerización: carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 1:100.000$ mol/mol de láctido)

Se preparó una resina poliláctida de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 1,05 g (0,14 mmol, 1: 100,000 mol/mol de láctido) del complejo organometálico de Fórmula Química 1 en lugar de la mezcla de 0,056 g (0,14 mmol, 1:100.000 mol/mol de láctido) de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (Sigma-Aldrich, Pm = 405,1 g/mol) y 1 g de carbodiimida (Reine Chem, Stabaxol P) en el Ejemplo 1.

40 Fórmula Química 1



(en donde n es un número entero de 0~15, p es 0, a es 1, M es Sn, cada uno de R^1 y R^3 es un anillo de benceno sustituido monovalente, R^2 es un anillo de benceno sustituido bivalente, cada uno de X y Y es un grupo carboxilo).

45 A este respecto, el componente de carbodiimida se incluye en una cantidad de 0,1% en peso en el complejo organometálico de Fórmula Química 1.

La resina poliláctida preparada mediante el método anterior tenía una tasa de conversión del 96%, y un peso molecular promedio en peso de 295,000 g/mol.

Ejemplo Experimental 1. Actividad catalítica

5 La Tabla 1 muestra las propiedades de polimerización de las resinas poliláctidas preparadas en los Ejemplos Comparativos 1 ~ 3 y los Ejemplos 1 ~ 6. La tasa de conversión de la resina se obtuvo mediante RMN de ^1H , y el peso molecular del mismo se analizó mediante GPC usando cloroformo. El contenido del elemento Sn (ppm en masa) también se midió mediante el análisis de elementos por ICP. La Figura 1 es un gráfico que muestra la comparación de la actividad catalítica entre los Ejemplos Comparativos 1-3 y los Ejemplos 1-5 de acuerdo con los cambios en los contenidos de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ y carbodiimida.

[Tabla 1]

	Sn (ppm en masa)	Carbodiimida (Stabaxol P, % en peso)	Tiempo de polimerización (h)	Tasa de conversión (%)	Peso molecular (g/mol)	Actividad catalítica (kg · polímero/ g · cat x h)
Ejemplo Comparativo 1	21	0	3,3	96,0	177.500	4,1
Ejemplo Comparativo 2	14	0	4,7	96,1	168.500	4,4
Ejemplo Comparativo 3	4	0	8,0	94,5	151.900	8,0
Ejemplo 1	8	0,05	4,2	96,3	178.000	8,2
Ejemplo 2	4	0,05	5,0	95,6	164.500	13,7
Ejemplo 3	8	0,1	4,3	96,2	188.050	10,4
Ejemplo 4	6	0,1	3,8	95,8	214.370	13,6
Ejemplo 5	4	0,1	4,4	94,3	191.580	15,3
Ejemplo 6	6	0,1	4	96,0	295.000	12,5

10 Con referencia a la Tabla 1 y la Fig. 1, cuando se usaron los catalizadores individuales de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ sin carbodiimida como en los Ejemplos Comparativos 1 a 3, el tiempo de polimerización se incrementó, a medida que disminuía el contenido del catalizador. Es decir, a medida que disminuyó el contenido del catalizador, se requirió un tiempo más largo para la polimerización hasta que se alcanzó un esfuerzo de torsión predeterminado.

15 En contraste, el uso de los catalizadores complejos orgánicos de carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ de los Ejemplos 1 a 6 redujo en gran medida el tiempo de polimerización, en comparación con el uso de los catalizadores individuales de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ de los Ejemplos comparativos 1 a 3. Eso es, cuando se añadió carbodiimida de 0,05% en peso o 0,1% en peso, el tiempo de polimerización se redujo, en comparación con el uso de los catalizadores individuales de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

20 La actividad catalítica de cada catalizador se mostró en la Tabla 1. En este documento, la actividad catalítica se expresó como el peso (kg) de la resina poliláctida obtenida durante un período de tiempo unitario (h) por el peso unitario (g) del catalizador de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Como se muestra en la Tabla 1, el uso del catalizador del complejo orgánico de carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ aumentó en gran medida la actividad catalítica.

En resumen, se puede observar que la actividad de polimerización del poliláctido puede aumentarse en gran medida mediante el uso de un catalizador complejo orgánico de carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

25 En el uso de un catalizador del complejo orgánico de carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, la mayor actividad de polimerización en la polimerización por apertura del anillo de láctido es la mayor ventaja del complejo orgánico como catalizador para la polimerización de la resina poliláctida. La literatura anterior (Zhang, X et al, Journal of Polymer Science, Parte A: Polymer Chemistry. 1994, 32, 2965-2970) reportó que la presencia de un grupo ácido tal como ácido carboxílico en la polimerización por apertura del anillo de láctido reduce la tasa de polimerización. Por lo tanto, la mayor actividad de polimerización mediante el uso del catalizador del complejo orgánico de carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ se atribuye a la carbodiimida que se añadió como un componente del complejo orgánico para funcionar como un depurador de ácido

30

carboxílico en la solución de polimerización, conduciendo consecuentemente a una gran reducción en la acidez de la solución de polimerización.

Ejemplo experimental 2. Acidez

- 5 Se midió la acidez de las resinas poliláctidas de los Ejemplos Comparativos y los Ejemplos. La medición de la acidez se realizó utilizando fenolftaleína y una solución de KOH en etanol 0,1 N como solución de titulación. Los resultados se muestran en la Tabla 2. FIG. 2 es un gráfico que muestra la acidez de los Ejemplos Comparativos 1 a 3 y los Ejemplos 1 a 5 de acuerdo con sus contenidos de Sn.

[Tabla 2]

	Sn (ppm en masa)	Carbodiimida (Stabaxol P, % en peso)	Acidez (meq de KOH/kg · polímero)
Ejemplo Comparativo 1	21	0	53,7
Ejemplo Comparativo 2	14	0	48,6
Ejemplo Comparativo 3	4	0	29,6
Ejemplo 1	8	0,05	3,6
Ejemplo 2	4	0,05	7,3
Ejemplo 3	8	0,1	2,1
Ejemplo 4	6	0,1	4,5
Ejemplo 5	4	0,1	3,7

- 10 Con referencia a la Tabla 2, se encontró que cuando los catalizadores individuales de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ se usaron como en los Ejemplos Comparativos 1 a 3, la acidez se redujo a 53,7, 48,6 y 29,6, ya que el contenido del catalizador disminuyó a 21 ppm, 14 ppm y 4 ppm, respectivamente. Estos resultados demuestran que debido a que el catalizador de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ tiene una acidez de aproximadamente 5%, es decir, contiene ácido octanoico, el menor contenido del catalizador conduce a la disminución del contenido de ácido octanoico en la solución de polimerización.

15 En contraste, el uso del complejo orgánico de carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ de los Ejemplos redujo en gran medida la acidez de la resina poliláctida dentro del intervalo de 2,1 ~ 7,3 meq de KOH/kg, en comparación con el uso de la cantidad equivalente de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ de Ejemplos Comparativos.

- 20 Como tal, la carbodiimida del complejo del catalizador orgánico de carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ añadido durante la polimerización de la resina poliláctida funciona como un depurador de ácido para grupos ácidos en la solución de polimerización, es decir, para el ácido octanoico derivado de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ o ácido carboxílico en el extremo de la cadena de la molécula de poliláctido, reduciendo de ese modo en gran medida la acidez de la resina. Considerando que los grupos ácidos tales como el ácido carboxílico funcionan para catalizar la hidrólisis y la descomposición térmica de la resina poliláctida, se espera que la resina poliláctida que tiene una baja acidez preparada usando el catalizador del complejo orgánico de carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ muestra una excelente resistencia al calor y resistencia a la hidrólisis.

Ejemplo Experimental 3. Color

- La publicación de patente japonesa No. 2008-248162 divulga que después de la polimerización, la resina poliláctida se amasa con carbodiimida para reducir la acidez de la resina poliláctida, mejorando así su resistencia a la hidrólisis. Sin embargo, este método tiene el problema de que la resina poliláctida se vuelva amarillenta después del amasado debido al uso de carbodiimida que contiene cromóforos, que ha limitado la cantidad de adición de carbodiimida. Cuando la resina poliláctida se prepara usando el complejo orgánico de carbodiimida- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ como se propone en la presente invención, también puede producirse la decoloración de la resina mencionada anteriormente. Sin embargo, en la presente invención, el color de la resina puede mejorarse en gran medida reduciendo el contenido de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.
- 35 Para confirmar esto, se midió el índice de amarillamiento de las resinas poliláctidas preparadas en los Ejemplos 1 a 5. La medición de YI se realizó usando COLORFLEX1200, y los resultados se muestran en la Tabla 3. FIG. 3 muestra el índice de amarillamiento (YI) de los Ejemplos 1 a 5 de acuerdo con sus contenidos de Sn.

[Tabla 3]

	Sn (ppm en masa)	Carbodiimida (Stabaxol P, % en peso)	YI (Índice de Amarillamiento)
Ejemplo 1	8	0,05	23
Ejemplo 2	4	0,05	18
Ejemplo 3	8	0,1	29
Ejemplo 4	6	0,1	25
Ejemplo 5	4	0,1	21

Haciendo referencia a la Tabla 3 y a la Fig. 3, a medida que aumentaba el contenido de carbodiimida, el YI aumentó en todos los Ejemplos. Sin embargo, cuando se usó el catalizador del complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂, el YI se redujo en gran medida reduciendo el contenido de catalizador de Sn a 4 ppm (Ejemplo 5). En otras palabras, reveló que el catalizador de Sn es un factor importante en la decoloración de la resina poliláctida.

Como se mencionó anteriormente, la carbodiimida es un compuesto ampliamente utilizado para la resistencia a la hidrólisis en la composición y el procesamiento de la resina de poliéster. Sin embargo, debido a que la carbodiimida contiene un cromóforo, provoca la decoloración de la resina de poliéster, lo que limita su uso. Además, la principal causa de la decoloración de la resina de poliéster es el metal Sn del catalizador de Sn(Oct)₂, o la impureza de metal que se incluye en un aditivo o impurezas.

Como se describe en la presente invención, cuando se añade el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ durante la polimerización por apertura del anillo de láctido, el contenido del catalizador de Sn se puede reducir a 4 ppm debido a su alta actividad de polimerización. Por lo tanto, aunque el catalizador incluye el compuesto de carbodiimida en una cantidad predeterminada o más, el color de la resina poliláctida puede mejorarse en gran medida. Además, los colores de las resinas poliláctidas de los Ejemplos de la presente invención pueden mejorarse adicionalmente añadiendo un aditivo tal como antioxidante durante el procesamiento del poliláctido.

Ejemplo Experimental 4. Resistencia al calor - tasa de degradación del peso molecular

Se evaluó la resistencia al calor de la resina poliláctida preparada usando el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂.

Específicamente, se usó la resina poliláctida del Ejemplo 5 que se preparó usando 4 ppm del catalizador de Sn con un 0,1% en peso de carbodiimida para examinar el efecto del contenido reducido del catalizador de Sn sobre la resistencia al calor. La resina de Sn del Ejemplo Comparativo 1 se usó para examinar el efecto de la carbodiimida. Para la medición de la resistencia al calor, se colocaron 4 g de cada resina en un probador de MI (índice de fusión) calentado a 220°C y se dejó durante 0 minutos, 5 minutos, 20 minutos y 40 minutos para la descomposición térmica y luego se midió el peso molecular promedio en peso de cada muestra. Los resultados se muestran en la Tabla 4. En la Tabla 4, el Pm relativo es una relación obtenida dividiendo el peso molecular promedio en peso por el peso molecular promedio en peso inicial (tiempos de envejecimiento = 0 min), y la tasa de degradación del Pm representa una tasa de reducción de peso molecular (g/mol x min) en cada sección. La Figura 4 es un gráfico que muestra la tasa de pérdida de peso del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 5.

[Tabla 4]

	Tiempo de envejecimiento (min)	Pm (g/mol)	Pm/Mn	Pm relativo (Pm(t)/Pm(0))	Tasa de degradación del Pm (g/mol x min)
Ejemplo Comparativo 1	0	182.900	1,96	1	
	5	146.100	2,03	0,80	-8.315
	20	120.300	1,76	0,66	-5.056
	40	84.900	1,97	0,46	-1.002
Ejemplo 5	0	188.700	1,62	1	
	5	182.300	1,62	0,97	-1.277

	20	150.300	1,54	0,80	-2.133
	40	109.300	1,79	0,58	-2.050

5 Con referencia a la Tabla 4 y la Fig. 4, la tasa de reducción del peso molecular debido a la descomposición térmica se redujo en gran medida en la resina del Ejemplo 5 que se polimerizó usando el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂, en comparación con la resina del Ejemplo Comparativo 1 que se polimerizó usando solo el catalizador de Sn(Oct)₂. En otras palabras, la resina polimerizada usando el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ mostró una tasa de degradación del peso molecular notablemente excelente durante 0~40 min.

Aunque la resina del Ejemplo Comparativo 1 mostró una tasa de degradación de Pm baja a 40 min, su tasa de degradación promedio durante 0~40 min es mucho más alta que la del Ejemplo. Por lo tanto, la resina del Ejemplo Comparativo 1 no es la preferida.

10 Es importante destacar que la resina del Ejemplo 5 mostró una baja tasa de degradación promedio de -2.500 g/mol o menos durante 0~40 min. Por lo tanto, cuando el contenido del catalizador de Sn en el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ se reduce a 4 ppm (Ejemplo 5), la resina poliláctida preparada mostró una tasa de degradación de Pm mucho más baja.

15 Estos resultados demostraron que la resina poliláctida preparada usando el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ con un bajo contenido de Sn mostraba una resistencia al calor superior.

Ejemplo Experimental 5. Resistencia al calor - tasa de pérdida de masa

20 El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo para probar la resistencia al calor de la resina. El experimento se llevó a cabo utilizando un instrumento avanzado TGA, y las tasas de pérdida de masa de las resinas poliláctidas se compararon durante el calentamiento isotérmico en condiciones de N₂ a 260°C durante 30 min. Para eliminar el efecto de los monómeros residuales, el precipitado obtenido después de la polimerización se precipitó en cloroformo / metanol para eliminar los monómeros residuales y la muestra en polvo obtenida después de la precipitación se secó en un horno de vacío durante 24 horas y luego se usó en el experimento.

Generalmente, una tasa de pérdida de masa de una resina de polímero durante el calentamiento isotérmico en TGA es lineal con el tiempo, como en la Ecuación 1.

25 Ecuación

$$M(t) = m(o) - kt$$

en la que m(o) representa la masa de la muestra inicial de polímero, la resina poliláctida, m(t) representa la masa de la muestra de polímero, la resina poliláctida en el tiempo de calentamiento isotérmico (t), t representa el tiempo y k representa una constante de velocidad.

30 A este respecto, la masa significa la masa pura de la resina poliláctida en cada condición.

En la Ecuación, la constante k de tasa pequeña significa la baja tasa de pérdida de masa debido a la descomposición por calor, lo que indica una excelente resistencia al calor.

35 La Figura 5 es una curva de descomposición de TGA isotérmica del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 5. La constante k de tasa de pérdida de masa de la Ecuación 1 se puede obtener a partir de la pendiente de la curva. Los resultados en cada intervalo de tiempo se muestran en la Tabla 5.

[Tabla 5]

Intervalo (min)	Constante de tasa de pérdida de masa, k (% de masa%/h)		
	0~30	0~10	10~30
Ejemplo Comparativo 1	13,7	12,2	13,6
Ejemplo 5	9,9	10,3	9,9

40 Con referencia a la Tabla 5, el Ejemplo 5 que usa el catalizador del complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ con el contenido de Sn de 4 ppm mostró valores pequeños, en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, que indica que la resina poliláctida de la presente invención tiene una resistencia superior al calor.

En resumen, la resina poliláctida preparada usando el catalizador del complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ mostró una reducción en la pérdida de peso molecular debido a la descomposición térmica a alta temperatura y una baja tasa de pérdida de masa, en comparación con la preparada usando solo el catalizador de Sn(Oct)₂, que indica una mejor resistencia al calor. Además, cuando el contenido de Sn en el catalizador del complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ se reduce a 4 ppm, la resina poliláctida preparada mostró una resistencia al calor más excelente.

Ejemplo Experimental 6. Tasa de despolimerización de monómero láctido

La resistencia al calor y las propiedades mecánicas de la resina poliláctida se ven muy afectadas por los monómeros residuales que quedan en la resina. En otras palabras, los monómeros residuales que quedan en la resina están en contacto con la humedad durante o después de la polimerización para hidrolizarse fácilmente en ácido láctico, lo que facilita la descomposición térmica de la resina. Por lo tanto, es importante reducir el contenido de los monómeros residuales en la preparación de la resina poliláctida. Para evitar la descomposición por calor debida a los monómeros residuales, el contenido se reduce preferiblemente a menos de 0,5% y más preferiblemente a menos de 0,2%.

Mientras tanto, la polimerización por apertura del anillo de láctido es una reacción de equilibrio típica entre un monómero y un polímero, y una reacción directa es una reacción de propagación de la unión del monómero al polímero y una reacción inversa es una reacción de despolimerización de la generación de un monómero láctido al final del polímero. Se sabe que el catalizador de polimerización, el catalizador de Sn, funciona como un catalizador en la propagación del poliláctido, así como en la despolimerización de la generación de monómeros láctidos. Con el fin de evitar la despolimerización del monómero láctido por el catalizador de Sn, se agrega comúnmente un aditivo tal como un desactivador metálico (MD) capaz de eliminar la actividad catalítica después de completarse la polimerización. Además, un mecanismo de despolimerización muestra que el grupo hidroxilo terminal (-OH) de la resina poliláctida ataca al grupo carbonilo vecino (-COOH).

Como se describió anteriormente, cuando el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ se usa como un catalizador, la carbodiimida reacciona con el grupo hidroxilo terminal (-OH) de la resina poliláctida que está creciendo por la polimerización, para reducir la concentración del grupo hidroxilo en el sistema de polimerización. Por lo tanto, se espera que se pueda obtener una resina poliláctida que tenga una despolimerización del monómero muy inhibida.

Para confirmar esto, se examinaron las diferencias en las tasas de despolimerización de monómeros entre la resina polimerizada por el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂, la resina polimerizada por el solo catalizador de Sn(Oct)₂ y NatureWorks 4032D.

Las resinas del Ejemplo Comparativo 1 y del Ejemplo 5 se usaron como muestras en el experimento, y se precipitaron en cloroformo/metanol para eliminar los monómeros residuales, y luego se secaron suficientemente en un horno de vacío a 50°C antes de su uso.

En lo que sigue, se describirá en detalle el método experimental de despolimerización.

Se mezclaron bien 20-50 mg de la muestra con 40 mL de cloroformo por agitación durante 24 horas y luego se colocó la mezcla en un plato de aluminio y se dejó en un horno de vacío a 30°C durante 4 horas para la eliminación completa del disolvente cloroformo para obtener una película de polímero. Cada película de polímero se puso en un tubo de ensayo de RMN, y se le colocó una tapa de plástico. Luego, se selló la tapa con una película de parafina para evitar el escape de láctido del tubo de ensayo. El tubo de ensayo de RMN sellado se sumergió en un baño de aceite caliente que se calentó a una temperatura predeterminada. En este momento, téngase en cuenta que la parte inferior del tubo de ensayo donde se colocó la muestra debe sumergirse en el aceite caliente. El experimento se realizó en el baño de aceite caliente en dos condiciones de temperatura de 180°C y 220°C, y el tubo de ensayo de RMN se sacó del baño de aceite caliente una hora después de la inmersión y se enfrió en agua helada. Después de un enfriamiento suficiente, se inyectaron 2 mL de CDCl₃ en el tubo de ensayo de RMN, y se tapó y disolvió mediante agitación durante 24 horas. En este momento, el tubo de ensayo de RMN se agitó manualmente para disolver el láctido adherido a la pared del tubo de ensayo en CDCl₃. Posteriormente, el contenido del láctido residual se midió usando RMN de ¹H. Los resultados se muestran en la Tabla 6. En la Tabla 6, la cantidad de láctido residual generado se obtuvo restando el contenido inicial de láctido residual después de la precipitación del contenido de láctido residual después del calentamiento en el baño de aceite durante 1 hora. Los resultados se muestran en la Tabla 6. La Figura 6 es un gráfico que muestra la generación de láctido del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 5 después del tratamiento térmico a cada temperatura durante 1 hora.

[Tabla 6]

	Contenido inicial de lactido residual después de precipitación (%)	Cantidad de lactido residual generado después de envejecimiento en baño de aceite (%)	
		180°C x 1 h	220°C x 1 h
Ejemplo Comparativo 1	0,10	0,41	1,21
Ejemplo 5	0,51	0,12	0,32

Haciendo referencia a la Tabla 6 y a la Fig. 6, tanto en el Ejemplo Comparativo 1 como en el Ejemplo 5, se incrementaron los contenidos de lactido residual, a medida que aumentaba la temperatura del aceite caliente. Estos resultados indican que la despolimerización o descomposición del monómero ocurre más rápidamente cuando la temperatura se incrementó de 180°C a 220°C. Cuando se compararon las cantidades de lactido residual generadas a la misma temperatura, el Ejemplo 5 mostró un contenido mucho menor que el Ejemplo Comparativo 1, y la diferencia en el contenido de monómero residual entre dos muestras comenzó a aumentar a medida que la temperatura del aceite caliente se aumentó a 220°C. En otras palabras, el contenido de lactido residual en el Ejemplo 5 (0,32%) fue inferior al del Ejemplo Comparativo 1 (1,21%). Estos resultados indican que la resina polimerizada por el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ del Ejemplo 5 tiene una baja tasa de descomposición de la resina debido a la despolimerización del monómero, en comparación con la resina polimerizada por el único catalizador de Sn(Oct)₂ del Ejemplo Comparativo 1.

En resumen, la resina poliláctica polimerizada por el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ es una resina que tiene una despolimerización de monómeros muy inhibida, en comparación con la resina polimerizada por el único catalizador de Sn(Oct)₂. Además, esta resina mostró una excelente estabilidad de despolimerización sin usar ningún desactivador metálico (MD). Específicamente, la resina inhibida por la despolimerización del monómero mostró un contenido muy bajo (menos del 0,5%) de lactido generado durante 1 hora a 220°C incluso aunque no se usó MD. Por lo tanto, la resina poliláctica polimerizada por el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ muestra una resistencia superior al calor y una baja despolimerización o descomposición del monómero en el procesamiento a alta temperatura después de la polimerización, en comparación con la resina poliláctica polimerizada por el catalizador único de Sn(Oct)₂, y por lo tanto se espera que mantenga excelentes propiedades mecánicas.

Ejemplo Experimental 7. Propiedad de resistencia a la hidrólisis

Se midieron los cambios en el peso molecular y la resistencia a la tracción después de la hidrólisis con respecto al Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 3 y 5. Las resinas polimerizadas se precipitaron en cloroformo/metanol, y luego se secaron en un horno de vacío para obtener el polvo. Los especímenes para el ensayo de resistencia a la tracción se prepararon en un tipo de hueso de perro por inyección a 200°C. Las muestras preparadas se envejecieron en un autoclave a una temperatura de 121°C y a una humedad relativa del 100% durante 20 min, 40 min y 60 min, y luego se probaron el peso molecular de GPC y la resistencia a la tracción de cada muestra.

La Tabla 7 muestra un peso molecular relativo que está representado por una relación del peso molecular inicial (tiempo de hidrólisis = 0) de la muestra con respecto al peso molecular de la muestra después de la hidrólisis. La Figura 7 muestra la comparación de la resistencia a la hidrólisis entre el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 3 y 5.

[Tabla 7]

	Tiempo de hidrólisis (min) (Temperatura 121°C/humedad relativa 100%)	Peso molecular relativo
Ejemplo Comparativo 1	0	1
	20	0,932
	40	0,782
	60	0,683
Ejemplo 3	0	1
	20	0,988
	40	0,9544

	60	0,928
Ejemplo 5	0	1
	20	0,949
	40	0,850
	60	0,726

Al igual que en los resultados de la Tabla 7, las resinas polimerizadas por el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ de los Ejemplos 3 y 5 mostraron una relación de mantenimiento de alto peso molecular después de la hidrólisis y, en particular, el Ejemplo 3 mostró el valor más alto.

- 5 La Tabla 8 muestra el resultado de medir la resistencia a la tracción del Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 3 y 5 después de la hidrólisis, y la Fig. 8 muestra una gráfica de la misma.

[Tabla 8]

	Tiempo de hidrólisis (min) (Temperatura 121°C/humedad relativa 100%)	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)
Ejemplo Comparativo 1	0	750
	20	580
	40	450
	60	239
Ejemplo 3	0	789
	20	616
	40	582
	60	581
Ejemplo 5	0	755
	20	603
	40	519
	60	248

- 10 Como se muestra en la Tabla 8, la resina polimerizada por el complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ de los Ejemplos 3 y 5 mostró una resistencia excelente, en comparación con la resina polimerizada por el catalizador único de Sn(Oct)₂ del Ejemplo Comparativo 1.

REIVINDICACIONES

1. Una resina poliláctica que tiene

un peso molecular promedio en peso de 100.000 ~ 1.000.000,

5 un contenido de monómeros láctidos generados después del tratamiento térmico a 220°C durante 1 hora en una cantidad inferior al 0,5% en peso,

un índice de amarillamiento de 30 o menos, y

un contenido de monómero láctido residual en la resina antes del tratamiento térmico en una cantidad inferior al 2% en peso,

10 en donde el peso molecular promedio en peso de la resina poliláctica se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando una muestra de poliestireno como estándar, y

en donde el contenido de monómeros láctidos se midió usando RMN de ¹H una cantidad de láctido residual generada después de envejecer en baño de aceite a 220°C durante 1 hora para la película de polímero,

15 en donde la película de polímero se obtiene mediante un método que comprende etapas de mezclar 20-50 mg de la resina poliláctica con 40 mL de cloroformo agitando durante 24 horas, colocando la mezcla en un plato de aluminio y eliminando el disolvente cloroformo en un horno de vacío a 30°C durante 4 horas, y

en donde la medición del índice amarillamiento se realiza usando COLORFLEX 1200.

2. La resina poliláctica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que una tasa de reducción del peso molecular promedio en peso después del tratamiento térmico a 220°C durante 40 minutos es -2.500 g/mol.h o menos.

20 3. La resina poliláctica de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la constante k de tasa de pérdida de masa de la resina, calculada por la siguiente Ecuación 1, es de 10 h⁻¹ o menos, cuando se calienta isotérmicamente a 260°C durante 30 minutos de acuerdo con el análisis termogravimétrico (TGA):

Ecuación 1

$$M(t) = m(o) - kt$$

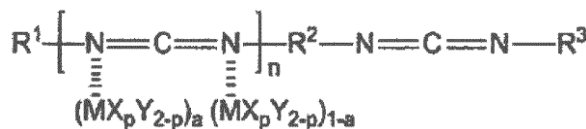
25 en donde m(o) representa la masa de la resina poliláctica inicial, m(t) representa la masa de la resina poliláctica en el tiempo de calentamiento isotérmico (t), t representa el tiempo y k representa una constante de velocidad.

4. La resina poliláctica de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una acidez de 20 meq de KOH o menos, en donde la acidez se midió usando fenolftaleína y una solución de KOH en etanol 0,1 N como solución de titulación.

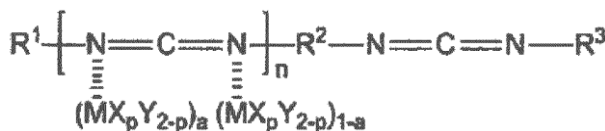
5. La resina poliláctica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina poliláctica incluye el residuo de metal Sn derivado del catalizador en una cantidad de 15 ppm o menos, con base en el peso total de la resina poliláctica.

30 6. La resina poliláctica de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el residuo metálico se incluye como un catalizador residual que contiene un complejo organometálico de la siguiente Fórmula Química 1 o una mezcla de los compuestos de las siguientes Fórmulas Químicas 2 y 3:

Fórmula Química 1



35 Fórmula Química 2



Fórmula Química 3 MX_pY_{2-p}

40 en la que n es un número entero de 0 ~ 15, p es un número entero de 0 ~ 2, a es 0 o 1, M es Sn, R¹ y R³ son iguales o diferentes entre sí, y cada uno de ellos es hidrógeno, alquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arilo C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, R² es alquileno C₃ a C₁₀ sustituido o no

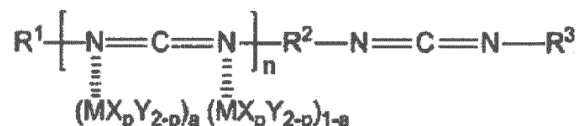
sustituido, cicloalquileo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arileno C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, y cada uno de X y Y es independientemente un grupo alcoxi o un grupo carboxilo.

7. Un método de preparación de la resina poliláctida de la reivindicación 1, que comprende la etapa de

5 llevar a cabo la polimerización por apertura de anillo con monómeros láctidos en presencia de un catalizador de complejo organometálico de la siguiente Fórmula Química 1,

en donde el complejo organometálico tiene 10 o más de una actividad catalítica representada por la siguiente Ecuación 2:

Fórmula Química 1



10

Ecuación 2

$$\text{Actividad catalítica} = \text{kg}(\text{polímero})/\text{g}(\text{cat}) \cdot \text{h}$$

en la que n es un número entero de 0 ~ 15, p es un número entero de 0 ~ 2, M es Sn, R¹ y R³ son iguales o diferentes entre sí, y cada uno de ellos es hidrógeno, alquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arilo C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, R² es alquileo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquileo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arileno C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, y cada uno de X y Y es independientemente un grupo alcoxi o un grupo carboxilo.

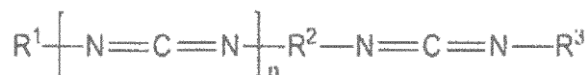
15

8. Un método de preparación de la resina poliláctida de la reivindicación 1, que comprende la etapa de

llevar a cabo la polimerización por apertura de anillo con monómeros láctidos en presencia de un catalizador de polimerización que incluye una mezcla de compuestos de las siguientes Fórmulas Química 2 y 3,

20 en donde los compuestos de las Fórmulas Químicas 2 y 3 tienen 10 o más de una actividad catalítica representada por la siguiente Ecuación 2:

Fórmula Química 2



Fórmula Química 3 MX_pY_{2-p}

25

Ecuación 2

$$\text{Actividad catalítica} = \text{kg}(\text{polímero})/\text{g}(\text{cat}) \cdot \text{h}$$

en la que n es un número entero de 0 ~ 15, M es Sn, R¹ y R³ son iguales o diferentes entre sí, y cada uno de ellos es hidrógeno, alquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arilo C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, R² es alquileo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquileo C₃ a C₁₀ sustituido o no sustituido, o arileno C₆ a C₁₀ sustituido o no sustituido, y cada uno de X y Y es independientemente un grupo alcoxi o un grupo carboxilo.

30

9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que el compuesto de la Fórmula Química 3 se agrega en el catalizador de polimerización en una relación de 1:200.000 ~ 1:100.000 (relación mol/mol) con respecto a los monómeros láctidos.

35 10. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que MX_pY_{2-p} es 2-etilhexanoato de estaño (II) (Sn(Oct)₂).

11. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que el componente de carbodiimida de la Fórmula Química 2 se incluye en el catalizador de polimerización en una cantidad inferior al 0,1% en peso.

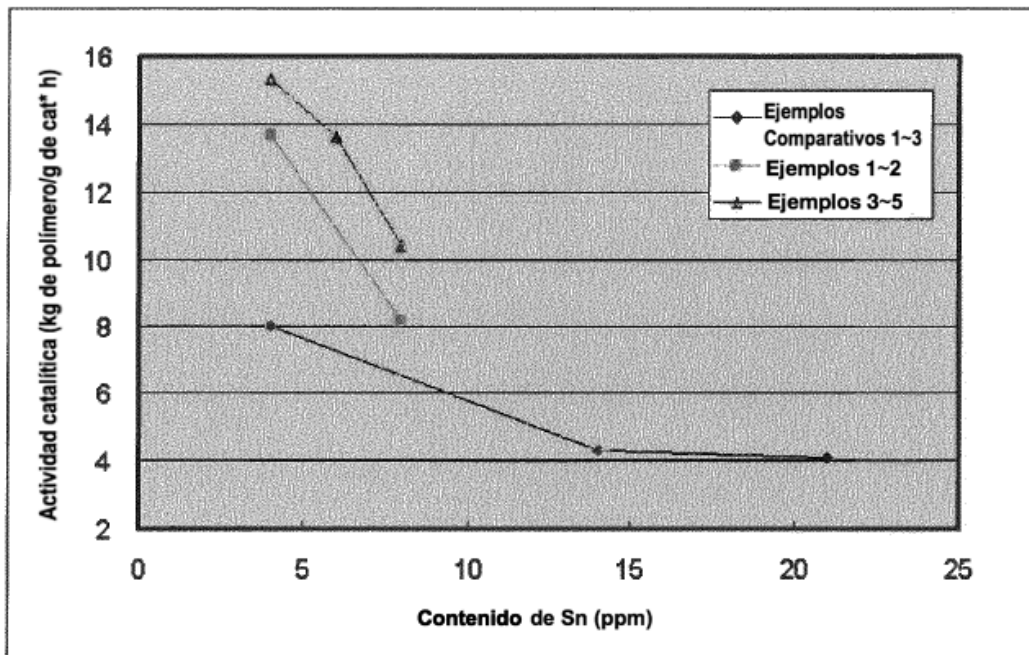
40 12. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que el catalizador de polimerización es un complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ que incluye el catalizador de Sn en una cantidad de 4~50 ppm.

13. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que el catalizador de polimerización es un complejo orgánico de carbodiimida-Sn(Oct)₂ que incluye el catalizador de Sn en una cantidad inferior a 4 a 6 ppm.

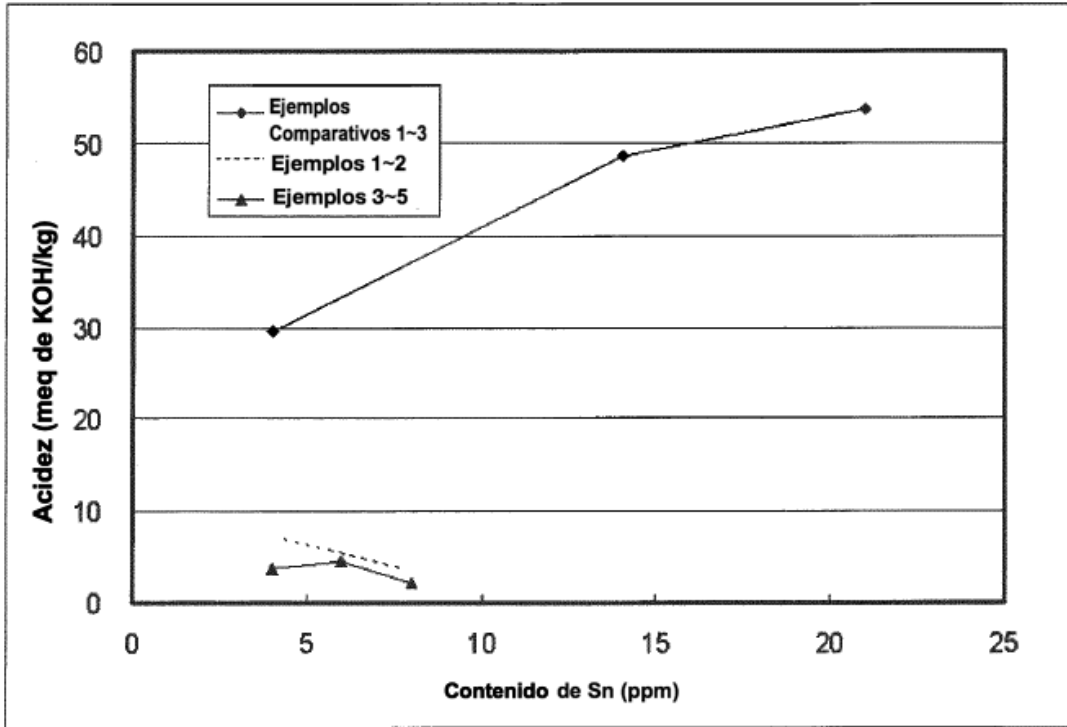
14. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que la polimerización por apertura de anillo se lleva a cabo a una temperatura de 120 a 200°C durante 0,5 a 8 horas.

15. Una composición de resina poliláctida que comprende la resina poliláctida de la reivindicación 1.

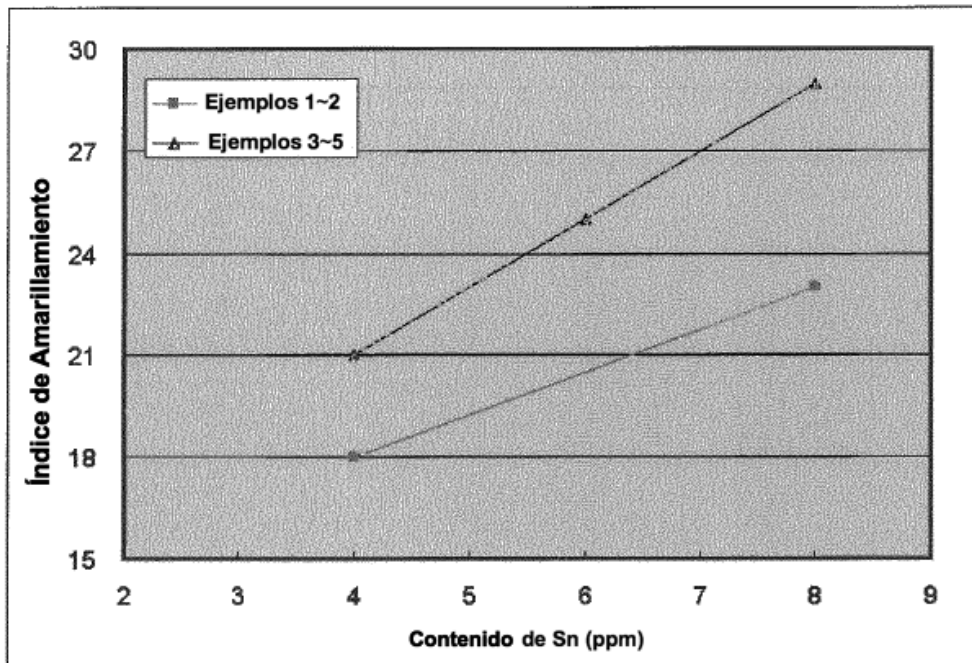
[FIG. 1]



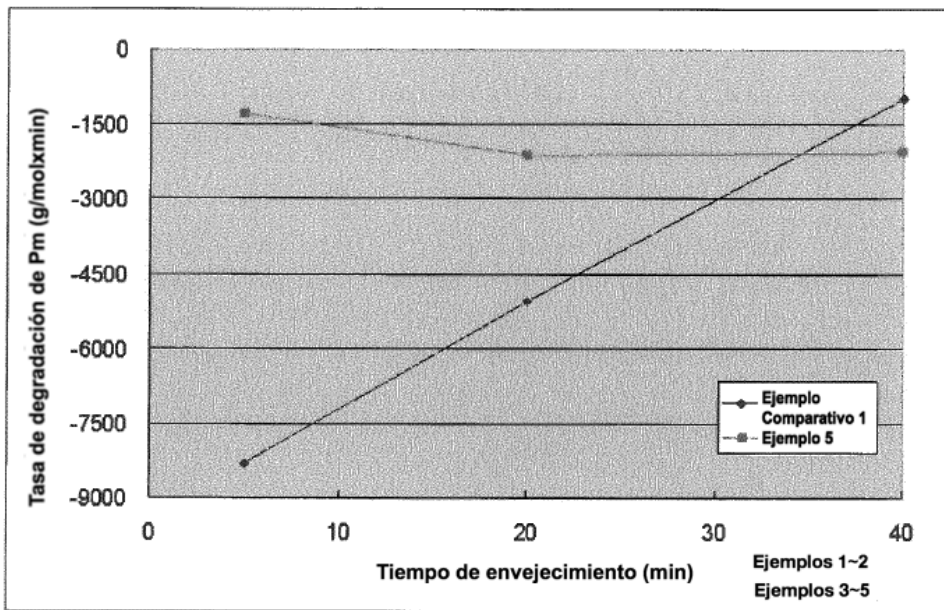
[FIG. 2]



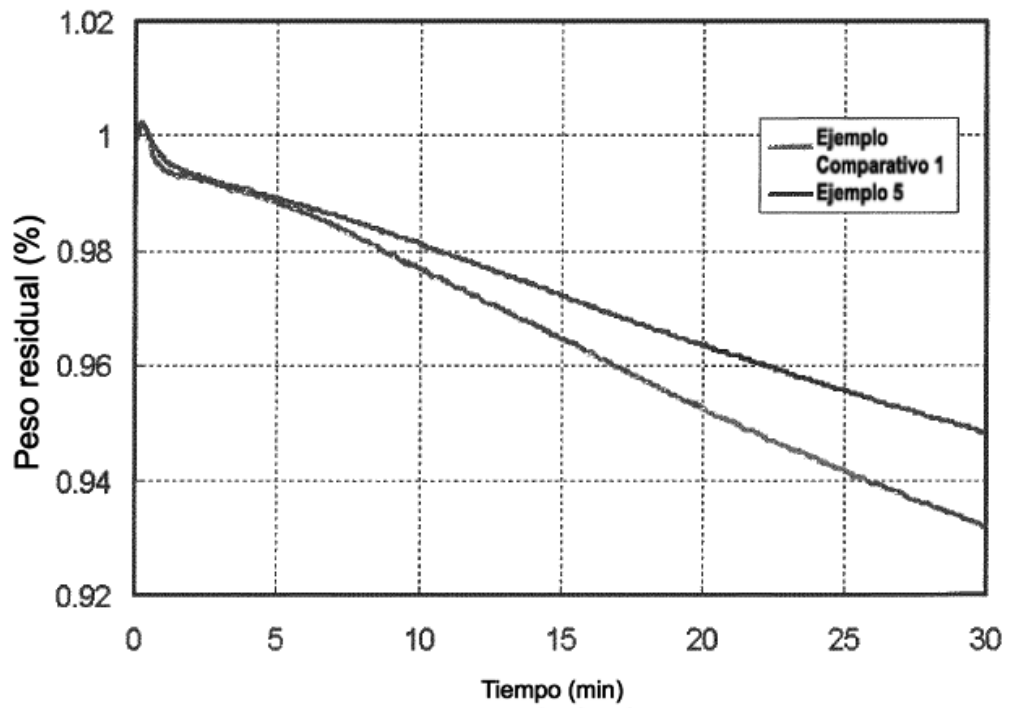
[FIG. 3]



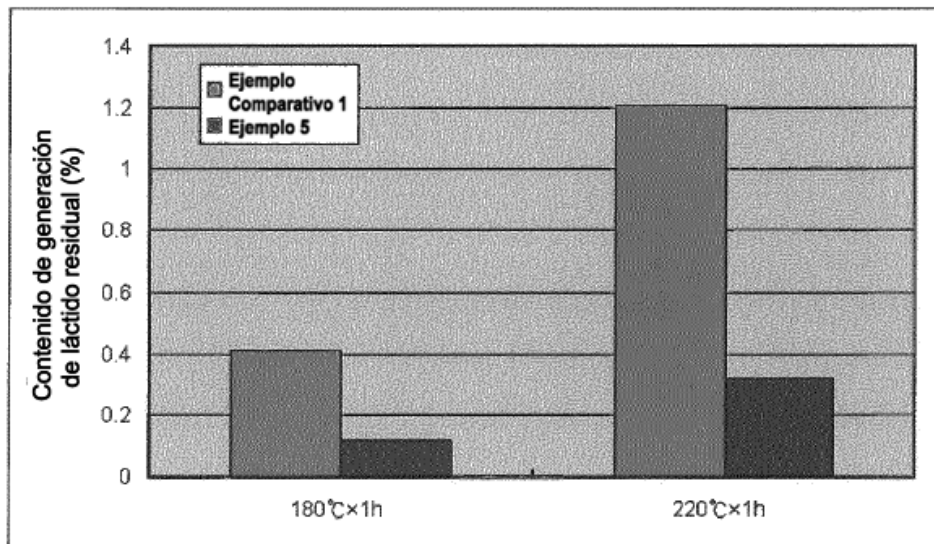
[FIG. 4]



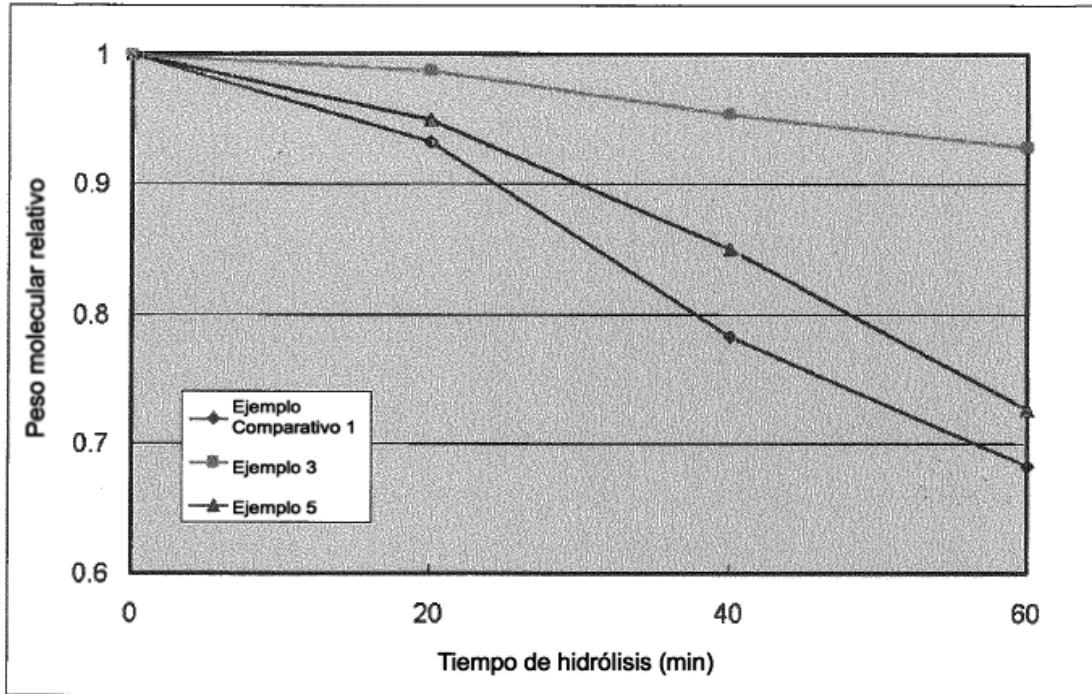
[FIG. 5]



[FIG. 6]



[FIG. 7]



[FIG. 8]

