(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 645 747**

(51) Int. CI.:

C08G 63/08 (2006.01)
C08G 63/66 (2006.01)
C08G 63/82 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2012 PCT/KR2012/004484**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12169791**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2012 E 12796320 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2719714**

(54) Título: **Copolímero de lactida, método para prepararlo, y composición de resina que lo incluye**

(30) Prioridad:

07.06.2011 KR 20110054752
07.06.2012 KR 20120060883

(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%)
128 Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721, KR

(72) Inventor/es:

YOON, SUNG-CHEOL;
PARK, SEUNG-YOUNG;
SHIM, DO-YONG y
SOHN, JUNG-MIN

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Copolímero de lactida, método para prepararlo, y composición de resina que lo incluye

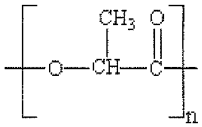
[Campo técnico]

La presente invención se relaciona con un copolímero de lactida, un método de preparación del mismo, y una composición de resina que lo incluye. Más específicamente, la presente invención se relaciona con un copolímero de lactida que tiene buena flexibilidad, además de excelentes propiedades tales como propiedades mecánicas y capacidad de procesamiento y que es aplicable preferiblemente como un material de empaque, un método de preparación del mismo, y una composición de resina que lo incluye.

[Base de la invención]

La polilactida (o ácido poliláctico) es una clase de resina que incluye las unidades repetitivas representadas por la siguiente fórmula general. Tal resina de polilactida es un material que tiene adecuada fortaleza mecánica, cercana a las resinas previas a base de petróleo junto con características amigables con el medio ambiente, tales como capacidad para ser reciclada como un recurso reproductivo, menor generación de CO_2 (un gas de efecto invernadero) durante la producción, comparada con las resinas previas, y capacidad para degradarse biológicamente por la humedad y microorganismos en relleno sanitario, porque se basa en una biomasa, a diferencia de las resinas previas a base de petróleo:

[Fórmula general]



Como el método de preparación de la resina de polilactida, se ha conocido el método de llevar a cabo una policondensación directa de ácido láctico o una polimerización con apertura de anillo de monómero de lactida, en presencia de catalizador metálico orgánico. Entre ellos, el método de policondensación directa es muy difícil para eliminar efectivamente la humedad que es un subproducto, dado que la viscosidad aumenta rápidamente en el proceso de policondensación. Por ello, es difícil obtener el polímero que tenga elevado promedio ponderado de peso molecular, de 100,000 o más, y así es difícil asegurar propiedades físicas y mecánicas suficientes de la resina de polilactida. Entre tanto, el método de polimerización con apertura de anillo de monómero de lactida es más complicado en el proceso de preparación y requiere mayor costo que la policondensación, porque el monómero de lactida es preparado previamente a partir de un ácido láctico, pero ha sido usado comercialmente dado que la resina que tiene peso molecular relativamente alto puede ser obtenida de forma relativamente fácil a través de la polimerización con apertura de anillo de lactida, usando un catalizador metálico orgánico y el control de la velocidad de polimerización es favorable.

Tal polilactida ha sido usada principalmente para empaques/contenedores desechables, cobertura, moldeado, película/lámina, y fibra, y recientemente, se está intentando de manera activa usar la resina de polilactida para usos semipermanentes, tales como cajas para teléfonos móviles o un interior de vehículo, después de mezclarla con resinas previas tales como acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato, polipropileno, y similares, para reforzar las propiedades. Sin embargo, la resina de polilactida tiene una debilidad en sus propias propiedades, hidrolizándose por el catalizador usado en la preparación o por la humedad en el aire.

En particular, cuando la resina de polilactida o un copolímero que la incluye, es procesada hasta una película y es usada como un material de empaque desechable, la debilidad en las propiedades tales como baja resistencia al impacto y mala flexibilidad es un inconveniente grande para diferentes extensiones de mercado.

Los documentos JP H11 35655A, US5,202,413A y EP 2 653 487 A2 divulgan copolímeros de bloque que comprenden monómeros de lactida, un catalizador de estaño y un poliéter poliol, que reaccionan adicionalmente con diisocianatos, en los que el promedio de equivalente de grupo isocianato por molécula es 2.

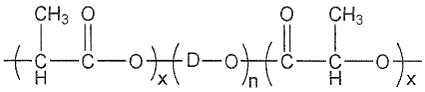
[Resumen de la invención]

La presente invención suministra un copolímero de lactida que tiene buena flexibilidad además de excelentes propiedades tales como propiedades mecánicas, y facilidad para ser procesada, y es utilizable preferiblemente como un material de empaque y similares.

Además, la presente invención suministra una composición de resina que incluye el copolímero de lactida.

La presente invención suministra un copolímero de lactida que incluye dos o más unidades repetitivas de la Fórmula Química 1 copolimerizadas en bloque, en la cual los segmentos duros de unidades repetitivas de polilactida están enlazados a ambos extremos de los segmentos blandos de unidades repetitivas de poliéter poliol, en el que las unidades repetitivas copolimerizadas en bloque están conectadas unas a otras mediante la intermediación de grupos uretano que conectan, derivados de un compuesto polivalente de isocianato, del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3:

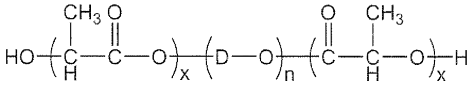
[Fórmula química 1]



en la Fórmula Química 1, D es un grupo alquileno C_2-C_{10} lineal o ramificado, x es independientemente un entero de 30 a 500, y n es un entero de 30 a 1,000.

La presente invención suministra también un método para preparar el copolímero de lactida, que incluye los pasos de: formación del copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a llevando a cabo una polimerización de apertura de anillo de un monómero de lactida en presencia de un catalizador que contiene estaño o zinc y un iniciador que incluye un polímero de poliéter poliol; y reacción del copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a con un compuesto polivalente de isocianato, del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3:

[Fórmula química 1a]



en la Fórmula Química 1a, D es un grupo alquileno C_2-C_{10} lineal o ramificado, x es independientemente un entero de 30 a 500, y n es un entero de 30 a 1,000.

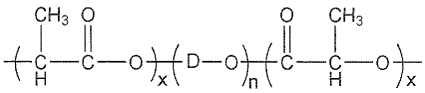
Además, la presente invención suministra una composición de resina que incluye el copolímero de lactida.

[Descripción detallada de la realización]

A continuación se explica en más detalle el copolímero de lactida de acuerdo con una realización específica de la invención, el método de preparación del mismo, y la composición de resina que lo incluye.

De acuerdo con una realización de la invención, se suministra un copolímero de lactida que incluye dos o más unidades repetitivas de la Fórmula Química 1 copolimerizadas en bloque, en el cual los segmentos duros de unidades repetitivas de polilactida están unidos a ambos extremos de los segmentos blandos de unidades repetitivas de poliéter poliol, en el que las unidades repetitivas copolimerizadas en bloque están conectadas una a otra por la intermediación de grupos conectores de uretano derivados de un compuesto polivalente de isocianato, del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3:

[Fórmula química 1]



en la Fórmula Química 1, D es un grupo alquileno C_2-C_{10} lineal o ramificado, x es independientemente un entero de 30 a 500, y n es un entero de 30 a 1,000.

Tal copolímero de lactida incluye la unidad repetitiva de la Fórmula Química 1 copolimerizada en bloque, en la cual los segmentos duros de unidades repetitivas de polilactida unidades repetitivas están unidos a ambos extremos de los segmentos blandos de unidades repetitivas de poliéter poliol derivadas de polialquilen glicol.

Y, tales unidades repetitivas copolimerizadas en bloque están incluidas de modo plural, 2 o más, en el copolímero, y estas unidades repetitivas de copolímero están conectadas unas a otras mediante la intermediación de grupo uretano conector. Más específicamente, el grupo uretano conector se deriva de un compuesto polivalente de isocianato, del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3, y puede incluir los enlaces uretano formados por la reacción de grupos hidroxilo terminales derivados de la unidad repetitiva de polilactida y los grupos isocianato derivados del compuesto polivalente de isocianato, más de 2 y

menos de 3 por un grupo uretano conector, en promedio.

En este momento, por ejemplo, que el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3, puede indicar que el compuesto de diisocianato del cual el equivalente de grupo isocianato es 2 y el compuesto polivalente de isocianato del cual el equivalente de grupo isocianato es 3 o más, están incluidos juntos en el compuesto polivalente de isocianato que tiene el equivalente mayor a 2 y menor a 3 en la forma de mezcla, y el promedio de número (es decir equivalente) de los grupos isocianato por una molécula incluidos en el total de mezcla de compuesto polivalente de isocianato es mayor a 2 y menor a 3. De acuerdo con tal origen del compuesto polivalente de isocianato, dicho grupo uretano conector puede incluir el grupo conector lineal, incluyendo 2 enlaces uretano por una molécula y el grupo conector ramificado incluyendo 3 o más enlaces uretano por una molécula, juntos.

Por ello, la pluralidad de unidades repetitivas copolimerizadas en bloque incluidas en el copolímero de lactida de una realización, puede estar conectada parcialmente una a otra mediante la intermediación del grupo uretano conector lineal, y las restantes pueden estar conectadas una a otra mediante el grupo uretano conector ramificado.

De acuerdo con la estructura de tal unidad repetitiva copolimerizada en bloque y la estructura de conexión de estas unidades repetitivas, el copolímero de lactida incluye un cierto segmento suave y puede mostrar flexibilidad superior a las resinas de polilactida o copolímeros de lactidas conocidos anteriormente. Y, puesto que tal segmento suave para mejorar la flexibilidad está unido en el copolímero de lactida por dichas estructuras de conexión, existe menor preocupación acerca de la emisión del segmento suave durante el proceso o uso. Por ello, el copolímero de lactida puede exhibir y mantener buena flexibilidad adecuada como el material para empaque de alimentos.

Y, como se respalda con los Ejemplos posteriormente, debido a la estructura en que las unidades copolimerizadas en bloque están conectadas mediante la intermediación de ciertos grupos uretano conectores, es decir los grupos conectores derivados del compuesto polivalente de isocianato de los cuales el equivalente de grupo isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3, el copolímero de lactida puede tener mayor peso molecular incluso bajo la misma condición de polimerización y así la película de empaque de una realización puede tener excelentes propiedades mecánicas. Además, debido a tal estructura conectora, puede ser fácil controlar el peso molecular del copolímero de lactida y las propiedades de acuerdo al mismo.

Y, tanto el grupo uretano conector lineal que incluye 2 enlaces uretano como el grupo uretano conector ramificado que incluye 3 o más enlaces uretano, están incluidos en el copolímero de lactida de una realización, y las unidades repetitivas copolimerizadas en bloque están enlazadas mediante la intermediación de tales grupos uretano conectores. Debido a tal estructura conectora, el copolímero de lactida puede incluir juntas tanto la cadena de copolímero lineal y la cadena de copolímero ramificado, con una relación apropiada. Como resultado, el copolímero de lactida puede mostrar mayor viscosidad en fundido con el mismo peso molecular, y así puede exhibir una mucho mejor facilidad para ser procesado en fundido.

Si el grupo uretano conector se deriva del compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es 3 o más, la unidad repetitiva copolimerizada en bloque puede tener la estructura conectada principalmente por el grupo uretano conector ramificado. En este caso, el peso molecular del copolímero de lactida puede aumentar excesivamente, y puede ser difícil un procesamiento efectivo debido a la formación de gel. Por el contrario, si el grupo uretano conector se deriva del compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es 2 o menos, la unidad repetitiva copolimerizada en bloque puede tener la estructura conectada principalmente por el grupo uretano conector lineal. En este caso, el peso molecular o las propiedades mecánicas del copolímero de lactida pueden ser insuficientes y puede disminuir la facilidad para ser procesado, porque la viscosidad en fundido es excesivamente baja.

Entre tanto, el copolímero de lactida que incluye los grupos uretano conectores, que tiene el equivalente mayor a 2 y menor a 3 puede exhibir excelente flexibilidad, suficiente para ser usado como un material de empaque, tal como la película de empaque, mientras tiene excelentes propiedades tales como propiedades mecánicas y facilidad para ser procesado.

A continuación se explican en más detalle el copolímero de lactida y el método de preparación del mismo.

En el copolímero de lactida de una realización, cada unidad repetitiva copolimerizada en bloque de la Fórmula Química 1 puede tener el promedio ponderado de peso molecular de aproximadamente 50,000 a 200,000, o aproximadamente 70,000 a 180,000, y el copolímero de lactida en el cual tales unidades repetitivas copolimerizadas están conectadas de modo plural, puede tener el promedio ponderado de peso molecular de aproximadamente 100,000 a 1,000,000, o aproximadamente 100,000 a 500,000. Tal copolímero de lactida puede exhibir y mantener las excelentes propiedades mecánicas, tales como buena fortaleza y similares, debido a que puede tener tal peso molecular elevado, y así puede ser usado muy preferiblemente como diferentes materiales de empaque.

Y, el copolímero de lactida incluye una pluralidad de la unidad repetitiva de la Fórmula Química 1 copolimerizada en bloque, que incluye el segmento blando de unidad repetitiva de poliéter poliol en compañía del segmento duro de unidad repetitiva de polilactida. En tal unidad repetitiva copolimerizada en bloque, el segmento blando de unidad repetitiva de poliéter poliol puede ser una unidad repetitiva derivada de un polímero de poliéter poliol, por ejemplo un polialquilen C_2-C_8 glicol. Más específicamente, la unidad repetitiva de poliéter poliol puede ser una unidad repetitiva de polialquilen glicol, seleccionada de entre el grupo que consiste en unidad repetitiva de polietilenglicol (PEG), unidad repetitiva de poli(1,2-propilenglicol), unidad repetitiva de poli(1,3-propanodiol), unidad repetitiva de politetrametilenglicol y unidad repetitiva de polibutilenglicol.

Y, tal unidad repetitiva de poliéter poliol puede tener el promedio aritmético de peso molecular de aproximadamente 1,000 a 15,000, aproximadamente 2,000 a 13,000, o aproximadamente 3,000 a 10,000. Debido a la inclusión de la unidad repetitiva de poliéter poliol que tiene elevado peso molecular de tal intervalo como el segmento suave, el copolímero de lactida de una realización puede exhibir y mantener más excelente flexibilidad, y así puede mostrar propiedades mecánicas mejoradas adicionalmente, debido al elevado peso molecular.

Además, en el copolímero de una realización, cada unidad repetitiva copolimerizada en bloque puede incluir aproximadamente 50 a 95 % en peso o aproximadamente 60 a 90 % en peso de los segmentos duros, y el remanente de los segmentos blandos, por ejemplo aproximadamente 5 a 50 % en peso o aproximadamente 10 a 40 % en peso de los segmentos blandos. Si el contenido de los segmentos duros es muy bajo, las propiedades mecánicas tales como la fortaleza del copolímero de lactida pueden caer, si por el contrario, el contenido de los segmentos duros es excesivamente alto o el contenido de los segmentos blandos es muy bajo, la flexibilidad del copolímero de lactida se deteriora y la película de empaque que los incluye es rasgada fácilmente o es difícil su uso. Adicionalmente, si el contenido del segmento suave es excesivamente alto, el copolímero de lactida puede degradarse y puede surgir como problema que las propiedades mecánicas caigan más. Esto parece deberse a que el segmento blando actúa como una clase de iniciador y puede promover la despolimerización o degradación del copolímero de lactida, particularmente del segmento duro de la unidad repetitiva de polilactida.

Y, el copolímero de una realización incluye dos o más unidades de la Fórmula Química 1 repetitivas copolimerizadas en bloque, y tales unidades repetitivas copolimerizadas en bloque están conectados con los grupos uretano conectores derivados del compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3, aproximadamente 2.1 a 2.9, o aproximadamente 2.2 a 2.8. De modo más concreto, tal grupo uretano conector puede incluir un enlace uretano formado por la reacción de grupos hidroxilo terminales derivados de la unidad repetitiva de polilactida y los grupos isocianato derivados del compuesto polivalente de isocianato, y en promedio más de 2 y menos de 3 enlaces uretano están incluidos en un grupo uretano conector, y las unidades repetitivas copolimerizadas en bloque están conectadas una a otra por los enlaces.

Por ejemplo, el compuesto polivalente de isocianato para la formación de tal grupo uretano conector puede incluir juntos el compuesto de diisocianato del cual el equivalente de grupo isocianato es 2 y el compuesto polivalente de isocianato del cual el equivalente de grupo isocianato es 3 o more, por ejemplo en forma de una mezcla, de modo que se satisfaga el intervalo de equivalente de más de 2 y menos de 3 divulgado anteriormente.

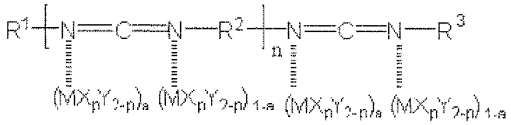
En ese momento, como ejemplo del compuesto de diisocianato, pueden usarse etilen diisocianato, 1,4-tetrametilen diisocianato, 1,6-hexametilen diisocianato (HDI), 1,2-dodecano diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, 2,4-hexahidrotolueno diisocianato, 2,6-hexahidrotolueno diisocianato, hexahidro-1,3-fenilen diisocianato, hexahidro-1,4-fenilen diisocianato, perhidro-2,4-difenilmetano diisocianato, perhidro-4,4'-difenilmetano diisocianato, 1,3-fenilen diisocianato, 1,4-fenilen diisocianato, 1,4-estilben diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilen diisocianato, tolueno 2,4-diisocianato (TDI), tolueno 2,6-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato (MDI), difenilmetano-2,2'-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, o naftaleno-1,5-diisocianato, y como el ejemplo del compuesto polivalente de isocianato del cual el equivalente de grupo isocianato es 3 o más, puede usarse un compuesto seleccionado del grupo consistente en un oligómero de los compuestos de diisocianato anteriores, un polímero de los compuestos de diisocianato anteriores, un multímero de tipo anillo de compuestos de diisocianato anteriores, hexametilen diisocianato isocianurato, un compuesto de triisocianato, y un isómero de ellos.

El compuesto polivalente de isocianato que satisface el intervalo de promedio equivalente de más de 2 y menos de 3, puede ser obtenido incluyendo el compuesto de diisocianato y el compuesto polivalente de isocianato que tiene el equivalente de 3 o más, en una relación apropiada, y el grupo uretano conector para conectar las unidades repetitivas copolimerizadas en bloque, puede ser formado usando las mismas. Como resultado, como se divulgó anteriormente, de acuerdo con esto el copolímero de lactida de una realización puede mostrar mayor peso molecular y excelentes propiedades mecánicas, adicionalmente a una viscosidad apropiada en fundido y mejor facilidad para ser procesado.

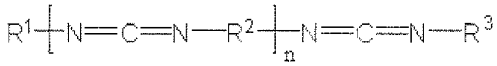
Adicionalmente, aunque será explicado en más detalle posteriormente, el copolímero de lactida puede ser obtenido mediante una polimerización con apertura de anillo de un monómero de lactida, usando un catalizador específico en

presencia de un macro-iniciador de un polímero, formando la unidad repetitiva de poliéter poliol. Tal catalizador específico puede ser un catalizador que incluye el complejo metálico orgánico de la siguiente Fórmula Química 2 o una mezcla de los compuestos de las siguientes Fórmulas Químicas 3 y 4:

[Fórmula química 2]



[Fórmula química 3]



MX_pY_{2-p} [Fórmula química 4]

en las Fórmulas Químicas 2 a 4, n es un entero de 0 a 15, p es un entero de 0 a 2, M es Sn o Zn, R^1 y R^3 son iguales o diferentes uno de otro y son hidrógeno, un alquilo C_3-C_{10} sustituido o no sustituido, un cicloalquilo C_3-C_{10} sustituido o no sustituido, o un arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido, R^2 es un alquileno C_3-C_{10} sustituido o no sustituido, un cicloalquileno C_3-C_{10} sustituido o no sustituido, o un arileno C_6-C_{10} sustituido o no sustituido, y X y son independientemente alcoxi o grupo carboxilo.

Mediante tal catalizador, es posible llevar a cabo la polimerización con apertura de anillo del monómero de lactida, para formar los segmentos duros, y las unidades repetitivas copolimerizadas en bloque pueden ser obtenidas a través del proceso en el que tales segmentos duros son copolimerizados con los segmentos suaves derivados del macroiniciador, y el copolímero de lactida puede ser preparado conectando una a otra tales unidades repetitivas copolimerizadas en bloque.

A propósito, tal catalizador específico tiene actividad de polimerización muy superior frente a los catalizadores conocidos anteriormente, y hace posible preparar la unidad repetitiva de polilactida de alto peso molecular, incluso con una cantidad pequeña. Por ello, el copolímero de lactida puede tener el elevado promedio ponderado de peso molecular divulgado aquí, debido al elevado peso molecular del segmento duro y el segmento blando y la estructura conectora de las unidades de la Fórmula Química 1 repetitivas copolimerizadas en bloque. Por esa razón, el copolímero de lactida puede exhibir excelentes propiedades mecánicas.

Además, debido a la excelente actividad del catalizador, el copolímero de lactida puede ser preparado con menor cantidad de catalizador, y la cantidad de metal residual en el copolímero de lactida, es decir la cantidad residual de estaño o zinc proveniente del catalizador, puede ser reducida a aproximadamente 20ppm o menos o aproximadamente 4 a 20ppm. Como un resultado, hay menor preocupación en torno a que el catalizador residual (metal) cause despolimerización o degradación del copolímero de lactida o la película de empaque y empeore sus propiedades mecánicas, y sustancialmente no hay preocupación en torno a que el metal residual cause un problema de polución o toxicidad.

Además, en el caso de usar el catalizador complejo de la Fórmula Química 2, el contenido del componente residual a base de carbodiimida proveniente de tal catalizador, es decir el contenido residual de todos los componentes excepto MX_pY_{2-p}, puede ser aproximadamente menor de 0.2 % en peso o aproximadamente menor de 0.15 % en peso sobre el total del copolímero, y el contenido del componente residual a base de carbodiimida de la Fórmula Química 3 puede ser aproximadamente menor a 0.2 % en peso o aproximadamente menor a 0.15 % en peso incluso en el caso de usar la mezcla de catalizador de las Fórmulas Químicas 3 y 4.

Y, el copolímero de lactida puede incluir el monómero residual de lactida de aproximadamente 1.0 % en peso o menos, por ejemplo aproximadamente 0.8 % en peso o menos, con base en el peso del mismo.

De modo similar, dado que el copolímero de lactida tiene elevado peso molecular y excelentes propiedades mecánicas mientras tiene bajo contenido de catalizador residual (metal y similares) o monómero residual de lactida, puede suprimirse la degradación o despolimerización durante el proceso o uso y se hace posible exhibir y mantener excelentes propiedades mecánicas, como resistencia. Y puede minimizarse el problema de polución o toxicidad debido a catalizador o monómero residual. Como resultado, el copolímero de lactida puede ser usado como diferentes materiales de empaque.

Y, el copolímero de lactida puede incluir el metal residual de estaño o zinc proveniente del catalizador en forma del catalizador en sí mismo, es decir, en una forma de catalizador residual que incluye el complejo metálico orgánico de la siguiente Fórmula Química 2 o la mezcla de los compuestos de las siguientes Fórmulas Químicas 3 y 4. En este momento, MX_pY_{2-p} unido en la Fórmula Química 2 o MXpY2-p de la Fórmula Química 4 puede ser estaño (II) 2-etilhexanoato ($Sn(Oct)_2$).

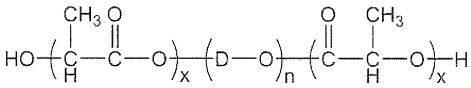
Dado que el copolímero de lactida divulgado anteriormente incluye dos o más unidades repetitivas copolimerizadas en bloque incluyendo segmento duro-segmento blando-segmento duro consistente en unidad repetitiva de polilactida-unidad repetitiva de poliéter poliol-unidad repetitiva de polilactida, puede mostrar capacidad de degradación biológica única frente a la resina basada en una biomasa. Además, es fácil controlar el peso molecular de la resina, porque tiene la estructura en que las unidades repetitivas copolimerizadas en bloque están conectadas a través de la intermediación de conectores específicos de grupo uretano. Por ello, el copolímero de lactida puede exhibir propiedades mecánicas mejoradas adicionalmente, y puede ser mejorado adicionalmente debido a un elevado peso molecular. Además, dado que el copolímero de lactida tiene como intermedio a la estructura que conecta, los conectores específicos de grupo uretano, puede satisfacer la apropiada de viscosidad en fundido y excelente facilidad para ser procesada al mismo tiempo.

Adicionalmente, dado que el copolímero de lactida incluye el segmento blando de la unidad repetitiva de poliéter poliol, puede mostrar al mismo tiempo las características de flexibilidad aparentemente mejorada (por ejemplo elevada elongación y bajo módulo) y excelente transparencia.

Por ello, la película de empaque que incluye el copolímero de lactida divulgado anteriormente, puede ser usada muy preferiblemente como materiales de empaque de diferentes campos, incluyendo el material de empaque para alimentos.

Entre tanto, de acuerdo con otra realización de la invención, se suministra el método de preparación del copolímero de lactida divulgado anteriormente. Tal método de preparación puede incluir los pasos de: formación del copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a llevando a cabo una polimerización con apertura de anillo de un monómero de lactida en presencia de un catalizador que contiene estaño o zinc y un iniciador que incluye un polímero de poliéter poliol; y reacción del copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a con un compuesto polivalente de isocianato, del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3:

[Fórmula química 1a]



en la Fórmula Química 1a, D es un grupo alquileno C_2-C_{10} lineal o ramificado, x es independientemente un entero de 30 a 500, y n es un entero de 30 a 1,000.

De acuerdo con tal método de preparación, dicho copolímero de lactida puede ser preparado mediante formación del segmento duro de la unidad repetitiva de polilactida y enlace de la misma al segmento blando derivado del iniciador de polímero de poliéter poliol, de modo que en el primer paso se prepara el copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a, y nuevamente en el segundo paso se enlaza la misma a un cierto compuesto polivalente de compuesto de diisocianato.

En este momento, el polímero de poliéter poliol actúa como una clase de microiniciador cuando se forma la unidad repetitiva de polilactida, el segmento duro. Es decir, tal macroiniciador inicia la reacción uniéndose al monómero de lactida en compañía del catalizador metálico orgánico, mientras abre el anillo, y la cadena es extendida de manera continua para formar el segmento duro y el copolímero de bloque incluyendo el mismo. Es decir, dado que los grupos hidroxilo de ambos extremos del polímero de poliéter poliol inician la polimerización por apertura de anillo y extienden la cadena, el copolímero de bloque formado por este puede tener la estructura en la cual los segmentos duros están unidos a ambos extremos del polímero de poliéter poliol, es decir el segmento blando.

Por ello, dicho copolímero de lactida puede ser preparado mediante reacción del copolímero de bloque formado como éste, con el compuesto polivalente de isocianato.

En tal método de preparación, el catalizador que contiene estaño o zinc puede ser un catalizador que contiene el complejo metálico orgánico de la Fórmula Química 2 o una mezcla de los compuestos de las Fórmulas Químicas 3 y 4 divulgadas anteriormente. Usando tal catalizador específico, el copolímero de lactida preparado por otra realización, puede satisfacer el bajo contenido de metal residual e intervalo de elevado peso molecular, y puede satisfacer las excelentes propiedades de acuerdo con una realización. Como resultado, el copolímero de lactida puede exhibir resistencias aún mejoradas a la hidrólisis y al calor, mientras tiene un peso molecular mayor que los polímeros conocidos con anterioridad y excelentes propiedades mecánicas debido a esto, porque se suprime la

degradación en uso debido al bajo contenido de metal residual. Esto es porque dicho catalizador muestra actividad de polimerización superior a los catalizadores usados anteriormente y hace posible preparar el segmento duro y el copolímero de lactida que tiene elevado peso molecular, incluso con pequeña cantidad.

Es decir, debido a la excelente actividad del catalizador, el copolímero de lactida que tiene mayor peso molecular puede ser preparado en presencia de pequeñas cantidades de catalizador, y puede suprimirse la despolimerización o degradación durante o después de la polimerización. Por ello, el copolímero puede exhibir más propiedades mecánicas excelentes y resistencia superior la hidrólisis en condición de altas temperaturas y humedad, porque puede minimizarse el contenido de monómero residual y catalizador remanente en el copolímero de lactida después de la polimerización.

Y, el copolímero de lactida nuestra acidez más baja que los conocidos. De acuerdo con ello, puede prevenirse que el copolímero de lactida o un producto preparado a partir del mismo, se degrade o se reduzca su peso molecular en uso, y así pueden mostrar resistencias aún mejoradas a la hidrólisis y al calor. Además, pueden mantenerse de manera más excelente las propiedades mecánica y física (flexibilidad y demás) del copolímero de lactida.

El principio ilimitado y causa de esto son explicados como sigue.

En el proceso de preparación del (co)polímero de lactida, por ejemplo, para la polimerización con apertura de anillo se usa un catalizador que contiene estaño o zinc, y partes de tal catalizador permanecen de manera inevitable en el (co)polímero final preparado. Sin embargo, tal catalizador residual puede combinarse con el extremo del (co)polímero, y tal combinación puede generar una reacción de transesterificación con ácido carboxílico y similares, y causar degradación del (co)polímero o descenso de su peso molecular. Además, el monómero residual de lactida es hidrolizado fácilmente en condición de altas temperaturas y humedad y genera ácido carboxílico, y puede promover hidrólisis del (co)polímero y reducir el proceso molecular.

Pero, como se divulgó anteriormente, el copolímero de lactida preparado por dicho método puede tener elevado peso molecular, incluso mientras tiene bajo contenido del residual proveniente del catalizador y bajo contenido del monómero de lactida residual. Debido a esto, pueden minimizarse la degradación o descenso del peso molecular causado por el metal residual o el monómero de lactida residual, y pueden exhibirse y mantenerse excelentes propiedades mecánicas debido elevado peso molecular.

Entre tanto, en el método de preparación del copolímero de lactida, el monómero de lactida puede ser L-lactida o D-lactida, que es un monómero cíclico obtenido de ácido L-láctico o ácido D-láctico. Más preferiblemente, considerando la temperatura de fusión y la resistencia al calor del copolímero de lactida, es preferible usar L-lactida o D-lactida que tiene una pureza óptica de 98% o más como el monómero de lactida.

Y, la polimerización con apertura de anillo puede ser llevada a cabo a la temperatura de aproximadamente 120 a 200°C o aproximadamente 120 a 190°C, por aproximadamente 0.5 a 8 horas o aproximadamente 1 a 7 horas.

Además, en la polimerización con apertura de anillo, el complejo de la Fórmula Química 2 o la mezcla de los compuestos de las Fórmulas Químicas 3 y 4 pueden ser usados como el catalizador. En este momento, el catalizador puede ser usado con una relación molar (relación mol/mol) de aproximadamente 1:10,000~1:200,000 al monómero de lactida. Si la rata de adición del catalizador es demasiado baja, no se prefiere porque la actividad de polimerización de insuficiente, por el contrario, si la rata de adición de catalizador es excesivamente grande, el contenido de catalizador residual en el copolímero de lactida se torna alto y puede causar degradación del copolímero o descenso del peso molecular.

Y, es preferible llevar a cabo la polimerización con apertura de anillo, de acuerdo con una polimerización a granel sustancialmente libre de solvente. En este momento, el significado de “sustancialmente libre de solvente” puede incluir el caso en que se usa una pequeña cantidad de solvente para disolver el catalizador, por ejemplo, menor a aproximadamente 1 ml de solvente como máximo por 1 kg de monómero de lactida usado.

Dado que la polimerización con apertura de anillo es llevada a cabo de acuerdo con una polimerización a granel, se torna posible omitir el proceso de eliminación del solvente después de la polimerización, y puede suprimirse la degradación o pérdida del copolímero en el proceso de eliminación de solvente. Y, el copolímero de lactida puede ser preparado por la polimerización a granel, con elevada rata de conversión y elevado rendimiento.

Y, en el paso de reacción del copolímero de bloque con el compuesto polivalente de isocianato después de la polimerización con apertura de anillo, el compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo de isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3, puede ser usado como el compuesto polivalente de isocianato, y se omite aquí la explicación sobre esto, porque es la misma divulgada anteriormente.

Además, el compuesto polivalente de isocianato puede ser usado en una cantidad de aproximadamente 0.05 a 5 partes en peso, aproximadamente 0.1 a 4 partes en peso, o aproximadamente 0.2 a 2 partes en peso, por 100

partes en peso del copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a. Si la cantidad usada del compuesto polivalente de isocianato es demasiado baja, el peso molecular, viscosidad o propiedades mecánicas del copolímero de lactida pueden ser insuficientes, por otro lado, si la cantidad usada es excesivamente alta, el peso molecular del copolímero de lactida se torna demasiado alta y él puede formar gel.

Y, la reacción con el compuesto polivalente de isocianato puede ser llevada a cabo a la temperatura de aproximadamente 100 a 190°C por aproximadamente 0.001 a 1 horas. Sin embargo, el intervalo no está limitado particularmente si es una condición común de reacción, para formar un enlace uretano.

Y, la reacción con el compuesto polivalente de isocianato puede ser llevada a cabo en presencia de un catalizador a base de estaño. Como el ejemplo de tal catalizador a base de estaño, pueden usarse octoato estannoso, dibutilestaño dilaurato, dioctilestaño dilaurato, y similares.

De acuerdo con el método de preparación divulgado anteriormente, es posible preparar el copolímero de lactida que tenga excelentes propiedades mecánicas, flexibilidad, facilidad para ser procesado, y así sucesivamente, con elevada rata de conversión, debido a su característica estructural, elevado peso molecular, y adecuada viscosidad en fundido.

Entre tanto, de acuerdo con todavía otra realización de la invención, se suministra la composición de resina que incluye el copolímero de lactida divulgada anteriormente.

Tal composición de resina incluye el copolímero de lactida que muestra excelentes propiedades mecánicas, flexibilidad, resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor, también muestra buenas propiedades físicas y mecánicas y puede ser usado preferiblemente para usos semipermanentes, tales como una película para empaque de alimentos, una lámina, un piso, un empaque para electrónicos, o un interior de vehículo.

Además, la composición de resina puede incluir adicionalmente diferentes aditivos que han sido incluidos por adelantado en diferentes composiciones de resina.

Y, la composición de resina puede ser llevada a una fase líquida o una composición de resina en fase sólida, antes de formar un artículo final, o a un plástico o una estructura de un artículo final. En este momento, pueden prepararse un plástico final o artículo de estructura, mediante un método tradicional de acuerdo con la clase de artículo.

En particular, la composición de resina divulgada anteriormente puede ser usada de manera útil para una película de empaque para alimentos, porque tiene transparencia superior a la antigua, y en particular, han bajado el contenido de metal residual y la toxicidad, y la flexibilidad ha mejorado notablemente. Por ello, la película de empaque puede ser aplicada preferiblemente a diferentes campos de empaque. Por ejemplo, la película de empaque puede ser aplicada a materiales de empaque industrial, incluyendo multipelículas agrícolas, láminas para proteger pintura en automóviles, envolturas para basura, y envolturas para compost, aparte de que son usadas como, por ejemplo, envolturas y sobres para elementos de consumo diario o alimentos, y alimentos refrigerados/congelados, películas encogibles de envoltura, paquetes de películas, películas sanitarias, tales como toallas sanitarias o pañales, y películas para el empate de confites.

[Efectos de la invención]

El copolímero de lactida de la presente invención exhibe excelente flexibilidad, transparencia, resistencia al calor y facilidad para ser procesado, mientras muestra y mantiene propiedades mecánicas superiores, y casi no existe preocupación sobre polución o toxicidad debida a catalizador y monómero. Por ello, el copolímero de lactida puede ser aplicado muy preferiblemente como diferentes materiales de empaque, tales como un material de empaque para alimentos.

De modo particular, la película que incluye el copolímero de lactida puede ser aplicada preferiblemente a un producto de empaque para alimentos, y puede ser usada no sólo para los productos desechables tales como una película o una lámina para uso doméstico, sino también como el material para diferentes campos tales como el empaque de electrónicos o un interior de vehículo, que requiere usos semipermanentes.

[Breve descripción de los dibujos]

La Fig. 1 es el espectro ^{1}H RMN del copolímero de lactida del Ejemplo 1.

[Ejemplos]

La presente invención será explicada en detalle, con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos están sólo para ilustración de la invención, y el alcance de la invención no está limitado a ellos.

[Métodos experimentales]

En los siguientes ejemplos y ejemplos de comparación, se aplicó la técnica estándar de Schlenk o una técnica de caja seca, para tratar con un compuesto sensible al aire o al agua.

Y, en los siguientes ejemplos, las definiciones y métodos de medición de cada propiedad son como sigue.

(1) Contenido de unidades repetitivas de polilactida y poliéter poliol (% en peso): mediante el uso de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de 600Mhz, se midió el contenido de cada unidad repetitiva en la unidad repetitiva copolimerizada en bloque incluida en el copolímero de lactida preparado, mediante ^{1}H RMN.

(2) Tg y Tm (°C): medidos con un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por TA Instruments) mientras se aumentaba la temperatura de la muestra a la rata de 10 °C/minuto, después de fundir y apagar la muestra. La Tg fue determinada del valor medio de la línea tangencial de una curva endotérmica y una línea base, y Tm fue determinada a partir del valor máximo del pico endotérmico de fusión del cristal.

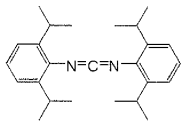
(3) Peso molecular y distribución de peso molecular: medidos usando una cromatografía de permeación en gel (GPC), en este momento, como estándar se usó una muestra de poliestireno.

(4) contenido de lactida residual (% en peso): mediante el uso de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de 600Mhz, se midió el contenido de lactida residual en el copolímero de lactida, basado en el copolímero de lactida, mediante ^{1}H RMN.

[Ejemplo de síntesis 1]

Después de colocar cada uno de $Sn(Oct)_2$ (Aldrich Co., Ltd.) (0.2g, 0.49 mmol) y el compuesto de la siguiente Fórmula Química 5 (TCI Co., Ltd.) (0.36g, 1.0 mmol) en un matraz de 100mL, se le añadieron 30 mL de tolueno y se agitó la mezcla a 100°C por 1 hora, y entonces se eliminó el solvente de allí al vacío y se lavó el remanente con solvente heptano y se secó, y se obtuvieron 0.36g de complejo A metálico orgánico.

[Fórmula química 5]

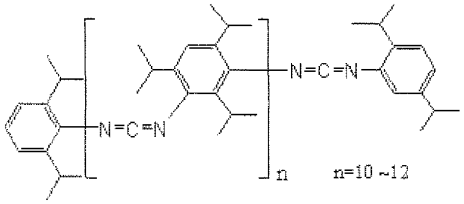


[Ejemplo de síntesis 2]

Después de colocar cada uno de $Sn(Oct)_2$ (Aldrich Co., Ltd.) (0.2g, 0.49 mmol) y el compuesto de la siguiente Fórmula Química 6 (Rhein Chemie Co., Ltd.) (0.36g) en un matraz de 100mL, se obtuvieron 0.4 g de complejo B metálico orgánico, de acuerdo con el mismo método del Ejemplo de síntesis 1.

Refiriéndose al espectro ^{13}C RMN del complejo B metálico orgánico, se muestran tres picos carbonilo a δ 188, 183, y 182 ppm en la reacción de catalizador $Sn(OCt)_2$ y el compuesto de la Fórmula Química 6. El pico muy agudo δ 183 es el pico correspondiente al compuesto ácido Oct-H unido al compuesto de la Fórmula Química 6, el pico amplio mostrado δ 188 ppm es el pico correspondiente a $Sn(Oct)_2$ libre, y es pico amplio mostrado a δ 182 ppm es el pico correspondiente al complejo metálico orgánico al cual está coordinado el compuesto de la Fórmula Química 6.

[Fórmula química 6]



[Ejemplo 1]

Después de alimentar monómero de L-lactida (100 kg, 693.82 mol) y complejo A metálico orgánico de Ejemplo de síntesis 1 (102.81 g) dentro de un reactor de 150L equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador y un sistema de vacío, se preparó el copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a, mediante la adición allí de polipropilenglicol (promedio aritmético de peso molecular: 6000 g/mol, 17.65kg) y realización de la

polimerización con apertura de anillo, a la temperatura de 180°C por 3 horas. Después de tomar la muestra de la resina polimerizada del reactor, se midió el promedio ponderado de peso molecular de la muestra, usando una cromatografía de permeación en gel (GPC) y la muestra mostró el promedio ponderado de peso molecular de 95,000.

A continuación, después de alimentar 0.59kg del compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula fue de aproximadamente 2.7 (mezcla de MDI del cual el equivalente de grupo isocianato fue 2.0 y hexametilen diisocianato isocianurato del cual el equivalente de grupo isocianato fue 3.0) en el reactor de polimerización, se llevó a cabo la polimerización por adición con el copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a a la temperatura de 180°C por 30 minutos, para formar el grupo uretano conector.

Una vez estuvo completa la reacción, se obtuvo el copolímero de lactida incluyendo dos o más unidades repetitivas copolimerizadas en bloque de la Fórmula Química 1, mediante eliminación de la lactida residual a través de un proceso común de volatilización. Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea, y temperatura de fusión del copolímero de lactida preparado y en la Tabla 1 se listan los resultados. Y, el espectro ^{1}H RMN del copolímero de lactida de Ejemplo 1 es como se ilustra en la Fig. 1.

[Ejemplo 2]

El copolímero de lactida de Ejemplo 2 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que se alimentó polipropilenglicol (promedio aritmético de peso molecular: 6,000g/mol, 25kg), y se alimentaron 1.25kg del compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era aproximadamente 2.7 (mezcla de MDI del cual el equivalente de grupo isocianato era 2.0 y hexametilen diisocianato isocianurato del cual el equivalente de grupo isocianato era 3.0) y reaccionaron con el copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a. Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y punto de fusión del mismo y en la tabla 1 se listan los resultados.

[Ejemplo 3]

El copolímero de lactida de Ejemplo 3 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que se alimentó polipropilenglicol (promedio aritmético de peso molecular: 6,000g/mol, 33.33kg), y se alimentaron 1.66kg del compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era aproximadamente 2.7 (mezcla de MDI del cual el equivalente de grupo isocianato era 2.0 y hexametilen diisocianato isocianurato del cual el equivalente de grupo isocianato era 3.0) y reaccionaron con el copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a. Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y punto de fusión del mismo y en la tabla 1 se listan los resultados.

[Ejemplo 4]

El copolímero de lactida de Ejemplo 4 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que en lugar de polipropilen glicol se alimentó polietilenglicol (promedio aritmético de peso molecular: 6,000g/mol, 11.11 kg). Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y punto de fusión del mismo y en la tabla 1 se listan los resultados.

[Ejemplo 5]

El copolímero de lactida de Ejemplo 5 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo 2, excepto que en lugar de polipropilen glicol se alimentó polietilenglicol (promedio aritmético de peso molecular: 6,000g/mol, 25kg). Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y punto de fusión del mismo y en la tabla 1 se listan los resultados.

[Ejemplo 6]

El copolímero de lactida de Ejemplo 6 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que como el compuesto polivalente de isocianato se usó el compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era aproximadamente 2.5 (mezcla de MDI del cual el equivalente de grupo isocianato era 2.0 y hexametilen diisocianato isocianurato del cual el equivalente de grupo isocianato era 3.0). Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión del mismo y en la tabla 1 se listan los resultados.

[Ejemplo 7]

El copolímero de lactida de Ejemplo 7 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo 2, excepto que como el compuesto polivalente de isocianato se usó el compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era aproximadamente 2.5 (mezcla de MDI del cual el equivalente de grupo isocianato era 2.0 y hexametilen diisocianato isocianurato del cual el equivalente de grupo isocianato era 3.0). Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión del mismo y en la tabla 1 se listan los resultados.

[Ejemplo 8]

El copolímero de lactida de Ejemplo 8 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo 3, excepto que como el compuesto polivalente de isocianato se usó el compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era aproximadamente 2.5 (mezcla de MDI del cual el equivalente de grupo isocianato era 2.0 y hexametilen diisocianato isocianurato del cual el equivalente de grupo isocianato era 3.0). Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión del mismo y en la tabla 1 se listan los resultados.

[Ejemplo 9]

El copolímero de lactida de Ejemplo 9 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo 4, excepto que como el compuesto polivalente de isocianato se usó el compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era aproximadamente 2.5 (mezcla de MDI del cual el equivalente de grupo isocianato era 2.0 y hexametilen diisocianato isocianurato del cual el equivalente de grupo isocianato era 3.0). Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y punto de fusión del mismo y en la tabla 1 se listan los resultados.

[Ejemplo 10]

El copolímero de lactida de Ejemplo 10 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo 5, excepto que como el compuesto polivalente de isocianato se usó el compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era aproximadamente 2.5 (mezcla de MDI del cual el equivalente de grupo isocianato era 2.0 y hexametilen diisocianato isocianurato del cual el equivalente de grupo isocianato era 3.0). Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión del mismo y en la tabla 1 se listan los resultados.

[Ejemplo comparativo 1]

El copolímero de lactida del Ejemplo comparativo 1 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que como el compuesto polivalente de isocianato se usó 0.3kg del compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era 2 (difenilmetano-2,4'-diisocianato (MDI)) y reaccionaron con el copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a. Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y punto de fusión del mismo y en la tabla 2 se listan los resultados.

[Ejemplo comparativo 2]

El copolímero de lactida del Ejemplo comparativo 2 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo comparativo 1, excepto que como el compuesto polivalente de isocianato se usó 0.59kg del compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era 2 (difenilmetano-2,4'-diisocianato (MDI)) y reaccionaron con el copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a. Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y punto de fusión del mismo y en la tabla 2 se listan los resultados.

[Ejemplo comparativo 3]

El copolímero de lactida del Ejemplo comparativo 3 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo comparativo 1, excepto que como el compuesto polivalente de isocianato se usó 1.25kg del compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era 2 (1,6-hexametilen diisocianato (HDI)) y reaccionaron con el copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a. Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y punto de fusión del mismo y en la tabla 2 se listan los resultados.

[Ejemplo comparativo 4]

El copolímero de lactida del Ejemplo comparativo 4 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo comparativo 1, excepto que como el compuesto polivalente de isocianato se usó el compuesto

polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era 3 (hexametilen diisocianato isocianurato). Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y punto de fusión del mismo y en la tabla 2 se listan los resultados.

[Ejemplo comparativo 5]

El copolímero de lactida del Ejemplo comparativo 5 fue preparado de manera sustancialmente acorde con el mismo método del Ejemplo 4, excepto que no se alimentó polietilenglicol. Se midieron el contenido de lactida residual, promedio ponderado de peso molecular, temperatura de transición vítrea y punto de fusión del mismo y en la tabla 2 se listan los resultados.

[Tabla 1]

	Ejemplo									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mw (g/mol)	244,000	235,000	231,000	245,000	229,000	236,000	232,000	224,000	243,000	222,000
Mn (g/mol)	95,000	87,000	84,000	107,000	88,000	95,000	88,000	81,000	107,000	87,000
PDI* (Mw/Mn)	2.57	2.70	2.75	2.29	2.60	2.48	2.64	2.77	2.27	2.55
Tg (°C)	48	51	47	47	49	48	48	50	49	46
Tm (°C)	169	171	171	168	167	168	172	171	171	169
Contenido de unidad repetitiva de polilactida	85	80	75	90	80	85	80	75	90	80
(% en peso)										
Contenido de unidad repetitiva de poliéter poliol (% en peso)	15	20	25	10	20	15	20	25	10	20
Lactida residual (% en peso)	0.5	0.6	0.5	0.5	0.4	0.5	0.6	0.7	0.5	0.6
* PDI : indica índice de polidispersidad										

[Tabla 2]

	Ejemplo comparativo				
	1	2	3	4	5
Mw (g/mol)	171,000	145,000	212,000	No medible	434,000
Mn (g/mol)	90,000	85,000	101,000	No medible	275,000
PDI* (Mw/Mn)	1.90	1.71	2.10	No medible	1.58
Tg (°C)	50	51	51	50	55

	1	2	3	4	5
Tm (°C)	169	169	170	172	173
Contenido de unidad repetitiva de polilactida (% en peso)	90	90	90	90	100
Contenido de unidad repetitiva de poliéter poliol (% en peso)	10	10	10	10	0
Lactida residual	0.8	0.8	0.5	No medible	0.2
(% en peso)					

Refiriéndose a la Tabla 1, se reconoce que los copolímeros de lactida de los Ejemplos 1 a 10 tienen mayor peso molecular que los Ejemplos comparativos 1 a 3, y en particular cuando se comparan los Ejemplos y los Ejemplos comparativos, se reconoce que los copolímeros de lactida de los Ejemplos obtenidos usando el compuesto polivalente de isocianato del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3, tienen mayor peso molecular que los del Ejemplo comparativo obtenidos usando compuesto de diisocianato, incluso en la misma condición de polimerización. Se espera que tales copolímeros de lactida de los Ejemplos tengan propiedades mecánicas superiores, de acuerdo con un mayor peso molecular frente a los ejemplos comparativos.

Y, en el caso del Ejemplo comparativo 4 que usa compuesto del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula era 3 o más, se reconoce que el peso molecular no fue medible debido a la intensa formación de gel y el procesamiento posterior fue imposible después de la reacción.

[Ejemplo experimental 1] Medición de propiedades mecánicas

Se prepararon especímenes de la resina de polilactida Ejemplos 1 a 10, Ejemplos comparativos 1 a 5, y NatureWorks 4032D disponible comercialmente, usando un moldeo por inyección de HAAKE Minijet II para medir la resistencia a la tracción. Los especímenes fueron preparados a 200 °C y se midieron las propiedades mecánicas de cada espécimen. En las Tablas 3 y 4 se listan los resultados de evaluación.

Las propiedades mecánicas del espécimen fueron medidas y evaluadas por los siguientes métodos.

(1) Resistencia a la tracción (kg/cm^2): se midió la resistencia a la tracción del espécimen preparado, usando la máquina de prueba Universal de INSTRON Co., Ltd. de acuerdo con ASTM D 882. Como resultado se expresó un valor promedio de cinco mediciones.

(2) Elongación (%): la elongación fue determinada en el punto cuando la película se rasgó bajo la misma condición que en la prueba de resistencia a la tracción de (1) y como el resultado se expresó un valor promedio de cinco mediciones.

(3) Módulo (GPa): se calculó la pendiente inicial entre el intervalo de tensión de 0 a 1%, en la curva de esfuerzo-tensión obtenida en las mediciones de resistencia a la tracción usando la máquina de prueba Universal de INSTRON Co., Ltd. Como el resultado se expresó un valor promedio de cinco mediciones.

[Tabla 3]

	Ejemplo									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Resistencia a la tracción (kg/cm^2)	458	390	424	446	376	418	413	348	395	425
Elongación (%)	44	49	51	48	55	45	60	50	52	40
Módulo E (GPa)	1.75	1.66	1.79	1.63	1.73	1.72	1.77	1.65	1.68	1.71

[Tabla 4]

	Ejemplo comparativo					
	1	2	3	4	5	4032D
Resistencia a la tracción (kg/cm^2)	467	457	454	480	545	702
Elongación (%)	18	31	12	15	13	8
Módulo E (GPa)	1.8	1.83	1.8	2	2.3	2.43

Refiriéndose a las Tablas 3 y 4, se reconoce que los polímeros de lactida preparados en los Ejemplos muestran una resistencia a la tracción similar o superior a la de los Ejemplos comparativos y muestran mejorada flexibilidad comparada con los Ejemplos comparativos, debido a la alta elongación y bajo módulo. En comparación, los copolímeros de los Ejemplos comparativos 1 a 5 y 4032D muestran pobre flexibilidad porque ellos muestran muy baja elongación y elevado módulo E, comparados con los Ejemplos.

A partir de esto, se reconoce que los copolímeros de lactida de los Ejemplos tienen excelente flexibilidad, adecuada para ser usados como un material de empaque.

[Ejemplo experimental 2] medición del índice de fusión (MI; g/min)

El índice de fusión fue medido utilizando un equipo de análisis MI. Después de alimentar aproximadamente 5 g del copolímero de lactida dentro de un recinto y calentarlo a 190°C por aproximadamente 4 minutos hasta que estuviera fundido, se midió el peso del copolímero de lactida descargado durante 60 segundos desde la salida, mediante compresión del mismo con el peso de 2.16kg y el resultado fue convertido en la unidad de g/10min.

[Tabla 5]

	Ejemplo									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Indice de fusión (g/min)	15.2	11.5	10.8	16.1	12.5	19.6	20.1	15.6	18.6	13.4

[Tabla 6]

	Ejemplo comparativo				
	1	2	3	4	5
Indice de fusión (g/min)	86.3	89.5	41.2	1.3	0,9

Haciendo referencia a las Tablas 5 y 6, se reconoce que los copolímeros de lactida preparados en los ejemplos muestran índice de fusión y viscosidad en fundido apropiados y son adecuados para el procesamiento en fundido, pero los copolímeros de los Ejemplos comparativos 1 a 3 muestran índice de fusión excesivamente alto y baja viscosidad en fundido y muestran pobre facilidad para ser procesados. En particular, en el caso del uso del compuesto del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es 2 como en los Ejemplos comparativos 1 a 3, se reconoce que es difícil reducir adecuadamente el índice de fusión, incluso aunque se use un exceso del compuesto.

Se reconoce que el Ejemplo comparativo 4 no puede evitar el problema de la formación de gel mostrado en las Tablas 1 y 2 y su facilidad para ser procesado es pobre también.

[Ejemplo experimental 3] medición de la cantidad de catalizador residual

Se midió la cantidad de catalizador residual en el copolímero de lactida, de acuerdo con una espectroscopía de

emisión de plasma acoplado por inducción. En la tabla 7 se listan los resultados (la cantidad de catalizador residual) de los copolímeros de los ejemplos 1 a 3.

[Tabla 7]

	Cantidad de catalizador residual (ppm)
Ejemplo 1	5
Ejemplo 2	8
Ejemplo 3	5

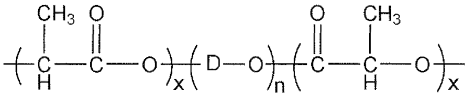
Haciendo referencia a la Tabla 7, se reconoce que el copolímero de lactida preparado en los Ejemplos muestra pequeña cantidad de catalizador residual (metal), inferior a 10 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de lactida, incluyendo dos o más unidades repetitivas copolimerizadas en bloque de Fórmula Química 1 en la cual los segmentos duros de unidades repetitivas de polilactida están conectados a ambos extremos de los segmentos blandos de unidades repetitivas de poliéter poliol,

en el que las unidades repetitivas copolimerizadas en bloque están conectadas unas a otras mediante la intermediación de grupos uretano conectores, derivados de un compuesto polivalente de isocianato, del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3:

[Fórmula química 1]



en la Fórmula Química 1, D es un grupo alquileno C_2-C_{10} lineal o ramificado, x es independientemente un entero de 30 a 500, y n es un entero de 30 a 1,000.

2. El copolímero de lactida de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene el promedio ponderado de peso molecular de 100,000 a 1,000,000.

3. El copolímero de lactida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada una de las unidades repetitivas copolimerizadas en bloque tiene el promedio ponderado de peso molecular de 50,000 a 200,000.

4. El copolímero de lactida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la unidad repetitiva de poliéter poliol es seleccionada de entre el grupo consistente en unidad repetitiva de polietilenglicol (PEG), unidad repetitiva de poli(1,2-propilenglicol), unidad repetitiva de poli(1,3-propanodiol), unidad repetitiva de politetrametilenglicol, y unidad repetitiva de polibutilenglicol.

5. El copolímero de lactida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la unidad repetitiva de poliéter poliol tiene el promedio aritmético de peso molecular de 1,000 a 15,000.

6. El copolímero de lactida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto polivalente de isocianato incluye un compuesto de diisocianato y un compuesto polivalente de isocianato, del cual el equivalente de grupo isocianato es 3 o más.

7. El copolímero de lactida de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el compuesto de diisocianato es seleccionado del grupo que consiste en etilen diisocianato, 1,4-tetrametilen diisocianato, 1,6-hexametilen diisocianato (HDI), 1,2-dodecano diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, 2,4-hexahidrotolueno diisocianato, 2,6-hexahidrotolueno diisocianato, hexahidro-1,3-fenilen diisocianato, hexahidro-1,4-fenilen diisocianato, perhidro-2,4-difenilmetano diisocianato, perhidro-4,4'-difenilmetano diisocianato, 1,3-fenilen diisocianato, 1,4-fenilen diisocianato, 1,4-estilben diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilen diisocianato, tolueno 2,4-diisocianato (TDI), tolueno 2,6-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato (MDI), difenilmetano-2,2'-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, o naftaleno-1,5-diisocianato, y el compuesto polivalente de isocianato del cual el equivalente de grupo isocianato es 3 o más, es seleccionado de entre el grupo consistente en un oligómero de los compuestos de diisocianato anteriores, un polímero de los compuestos de diisocianato anteriores, un multímero de tipo anillo de compuestos de diisocianato anteriores, hexametilen diisocianato isocianurato, un compuesto de triisocianato, y un isómero de ellos.

8. El copolímero de lactida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido residual de estaño o zinc proveniente del catalizador es 20ppm o menor, con base en el peso del copolímero de lactida.

9. El copolímero de lactida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de monómero residual de lactida es 1.0 % en peso o menor, basado en el peso del copolímero de lactida.

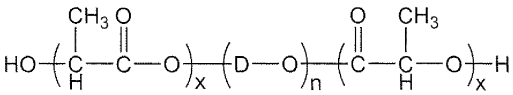
10. El copolímero de lactida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grupo uretano conector incluye un enlace formado por la reacción de grupos hidroxilo terminales derivados de la unidad repetitiva de polilactida y los grupos isocianato derivados del compuesto polivalente de isocianato.

11. El copolímero de lactida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las dos o más unidades repetitivas copolimerizadas en bloque incluyen 50 a 95 % en peso de los segmentos duros y 5 a 50 % en peso de los segmentos blandos, sobre el peso total de las mismas.

12. Un método para la preparación del copolímero de lactida de la reivindicación 1, que incluye los pasos de: formación del copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a llevando a cabo una polimerización de apertura de

anillo de un monómero de lactida en presencia de un catalizador que contiene estaño o zinc y un iniciador que incluye un polímero de poliéter poliol; y reacción del copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a con un compuesto polivalente de isocianato, del cual el promedio equivalente de grupo isocianato por una molécula es mayor a 2 y menor a 3:

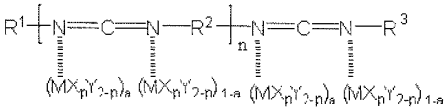
[Fórmula química 1a]



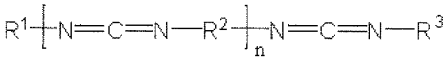
en la Fórmula Química 1a, D es un grupo alquileno C_2-C_{10} lineal o ramificado, x es independientemente un entero de 30 a 500, y n es un entero de 30 a 1,000.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el catalizador que contiene estaño o zinc incluye el complejo metálico orgánico de la siguiente Fórmula Química 2 o una mezcla de los compuestos de las siguientes Fórmulas Químicas 3 y 4:

[Fórmula química 2]



[Fórmula química 3]



[Fórmula Química 4] MX_pY_{2-p}

en las Fórmulas Químicas 2 a 4, n es un entero de 0 a 15, p es un entero de 0 a 2, M es Sn o Zn, R^1 y R^3 son iguales o diferentes uno de otro y son respectivamente hidrógeno, un alquilo C_3-C_{10} sustituido o no sustituido, un cicloalquilo C_3-C_{10} sustituido o no sustituido, o un arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido, R^2 es un alquileno C_3-C_{10} sustituido o no sustituido, un cicloalquileno C_3-C_{10} sustituido o no sustituido, o un arileno C_6-C_{10} sustituido o no sustituido, y X y Y son independientemente alcoxi o grupo carboxilo.

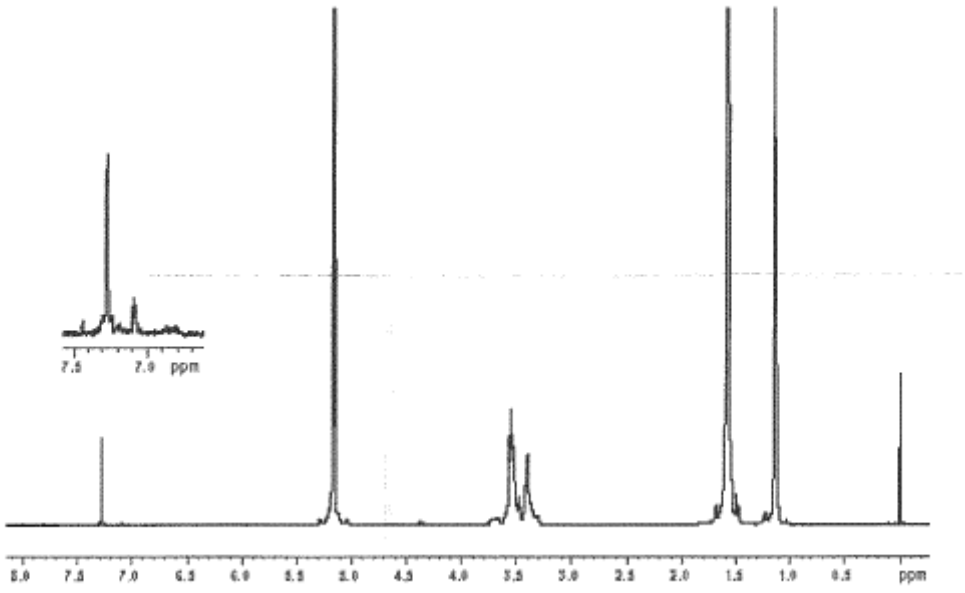
14. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la polimerización con apertura de anillo es llevada a cabo a la temperatura de 120 a 200°C por 0.5 a 8 horas.

15. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el catalizador es usado con una relación molar (relación mol/mol) de 1:10,000 a 1:200,000 comparada con el monómero de lactida.

16. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el compuesto polivalente de isocianato es usado en la cantidad de 0.05 a 5 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloque de la Fórmula Química 1a.

17. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la reacción con el compuesto polivalente de isocianato es llevada a cabo a la temperatura de 100 a 190°C por 0.001 a 1 hora.

18. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la reacción con el compuesto polivalente de isocianato es llevada a cabo en presencia de un catalizador a base de estaño.

19. Una composición de resina, que incluye el copolímero de lactida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

【Fig. 1】