MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	**102011901961859**
Data Deposito	**08/07/2011**
Data Pubblicazione	**08/01/2013**

Classifiche IPC

Titolo

POLIMERI RAMIFICATI DI ACIDO LATTICO AD ALTA VISCOSITA' NEL FUSO E ALTA SHEAR SENSITIVITY E LORO NANO COMPOSITI

9383 M Descrizione del brevetto per invenzione industriale avente per titolo:

FM/mc **"POLIMERI RAMIFICATI DI ACIDO LATTICO AD ALTA VISCOSITÀ NEL FUSO E ALTA SHEAR SENSITIVITY E LORO NANO COMPOSITI"**

a nome : **1. UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO;**

2. FONDAZIONE CARIPLO

con sede in: 1. e 2. Milano

* * *

La presente invenzione ha per oggetto polimeri di acido lattico ottenibili per polimerizzazione di lattide o acido lattico o copolimeri di acido lattico ottenibili per copolimerizzazione di lattide o acido lattico con glicolide, acido glicolico e/o α-ω idrossiacidi in forma aperta o chiusa (ciclica) in presenza di almeno due regolatori di catena.

Stato della tecnica

L'acido polilattico o PLA è attualmente usato per la sua derivazione da fonti rinnovabili e per il facile attacco demolitivo sia nell'organismo umano (fili di sutura) sia di compostaggio. A parte gli usi biomedicali, il PLA da usare, ad esempio nel packaging, necessita di avere migliori proprietà reologiche, più elevata stabilità termica e più efficiente effetto barriera. In altre applicazioni, si richiede anche una maggiore resistenza all'attacco idrolitico per aumentare la vita degli oggetti prodotti.

Attualmente i produttori di PLA sono pochi ed operano pressoché in regime di monopolio; le modifiche al materiale proposte in letteratura vengono perlopiù eseguite per miscelazione meccanica nel fuso polimerico (compounding), introducendo gli additivi durante lavorazioni successive alla

sintesi del polimero. Questo processo, eseguito con estrusori, ha sempre una intrinseca minore efficienza rispetto alla stessa modifica eseguita in fase di polimerizzazione a causa dei tempi di contatto estremamente ridotti (pochi minuti). Le due più importanti soluzioni si riferiscono all'uso di nanocariche o alla modifica strutturale del PLA mediante comonomeri.

PLA lineari o ramificati sono descritti in letteratura; i PLA ramificati descritti in letteratura sono a struttura dendrimerica con sintesi strettamente controllate e con polidispersità dei pesi molecolari vicina a 1. È pure descritto l'uso di nano cariche, anche superficialmente modificate, usate sia in compounding che con sintesi in situ.

È noto in particolare l'impiego di nano compositi ottenuti per miscelazione in condizioni opportune di PLA con grafite o montmorillonite e altri silicati.

La preparazione e le proprietà di tali nanocompositi sono descritte ad esempio da Kim, Il-Hwan et al., Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics (2010), 48(8), 850-858; Yu, Tao et al., Transactions of Nonferrous Metals Society of China (2009), 19(Spec. 3), s651-s655; Chen, Nali et al., Advanced Polymer Processing), 422-426; W. S. Chow et al., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 95 (2009) 2, 627-632.

E' inoltre noto che miscele meccaniche 1/1 di PLLA/PDLA presentano punti di fusione superiore a quello del PLLA o PDLA in quanto formano una differente e più stabile fase cristallina; questa nuova fase cristallina è identificata come addotto PLLA/PDLA.

Descrizione dell'invenzione

Si è ora trovato che è possibile ottenere nuovi materiali a base PLA non

per additivazione e/o compounding ma direttamente in fase di polimerizzazione con migliorate proprietà termiche, reologiche, meccaniche e di permeabilità ai gas.

I polimeri di acido lattico oggetto dell'invenzione hanno struttura ramificata realizzata con differenti combinazioni di comonomeri multifunzionali di natura organica o mista inorganica-organica. I polimeri dell'invenzione possono avere masse molecolari più elevate rispetto ai PLA ad oggi noti e le viscosità nel fuso possono arrivare ad essere più un ordine di grandezza superiori a quelle dei PLA ora disponibili sul mercato. I polimeri dell'invenzione possono presentare inoltre una elevata shear sensitivity che permette applicazioni tecnologiche avanzate mentre la presenza di nanocariche fortemente interagenti con la matrice polimerica contribuisce ad una sensibile diminuzione della permeabilità dei gas attraverso i films di PLA.

È poi possibile modificare la cristallizzabilità e le proprietà meccaniche del PLA in vari tipi di applicazioni diverse dal packaging, selezionando opportunamente struttura e proprietà dei comonomeri. E' anche possibile variare la idrofilia ed i moduli elastici dei PLA.

I polimeri dell'invenzione risultano particolarmente vantaggiosi anche quando impiegati nella preparazione di addotti PLLA/PDLA per i quali è stato individuato un rapporto economicamente più vantaggioso rispetto alla composizione stechiometrica.

Nel suo aspetto più generale, l'invenzione fornisce polimeri di acido lattico ottenibili per polimerizzazione di lattide o acido lattico o copolimeri di acido lattico ottenibili per copolimerizzazione di lattide o acido lattico con glicolide, acido glicolico e/o α-ω idrossiacidi in forma aperta o chiusa

(ciclica) in presenza di almeno due regolatori di catena organici e/o organico/inorganici o di una nano particella funzionalizzata (nanosilice, montmorillonite).

Il regolatore di catena organico o organico-inorganico presenta almeno un gruppo funzionale in grado di reagire con i gruppi terminali di un altro regolatore di catena e/o del monomero. Un regolatore di catena organico-inorganico è una nano particella minerale funzionalizzata con molecole organiche, come di seguito definito.

I regolatori di catena sono scelti preferibilmente fra:

a) almeno due regolatori di catena, uno dei quali dotato di almeno due gruppi funzionali in grado di reagire con gruppi funzionali dell'altro regolatore e/o del monomero;

b) una silice o montmorillonite funzionalizzata con silani e almeno un regolatore di catena, dotato di almeno un gruppo funzionale in grado di reagire con gruppi funzionali del monomero e/o della silice o montmorillonite funzionalizzata con silani;

c) una silice o montmorillonite funzionalizzata con silani contenenti gruppi reattivi che possano reagire con il monomero e/o il polimero in crescita.

Secondo un primo aspetto preferito dell'invenzione, il lattide o l'acido lattico è polimerizzato o copolimerizzato con glicolide, acido glicolico e/o α-ω idrossiacidi in presenza di due regolatori di catena uno dei quali dotato di almeno due gruppi funzionali in grado di reagire con gruppi funzionali dell'altro regolatore e/o del monomero. Esempi di tali gruppi funzionali comprendono i gruppi idrossi, carbossi, ammino, isocianato o i loro derivati

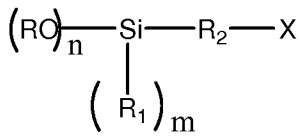
quali esteri, epossidi, ammidi, isocianati bloccati.

I regolatori sono preferibilmente scelti tra polioli, idrossiacidi, poliacidi, anidridi di acidi policarbossilici, poliammine, amminoacidi, poliisocianati, poliepossidi. Tipicamente, uno dei due regolatori è un diolo, polietilenglicol, perfluoropolietere con gruppi terminali idrossilici, acidi, esterei, ammidici o un poliolo e l'altro è un diacido o un poliacido o anidridi corrispondenti.

Preferibilmente, uno dei regolatori di catena è etilenglicole, 1,4-butandiolo, 1,6-esandiolo, 1,8-ottandiolo e più in generale un diolo derivato da oligomerizzazione/polimerizzazione/copolimerizzazione di ossido di etilene, ossido di propilene e THF oppure trimetilolpropano, pentaeritrolo, di-pentaeritrolo, 1,4-, 1,2-, 1,3-benzenedimetanolo, 1,4-, 1,2- 1,3-cicloesandimetanolo, perfluoropolietere con gruppi terminali idrossilici, acidi, esterei, ammidici e l'altro regolatore di catena è anidride mellitica, anidride fumarica, anidride succinica, anidride ftalica, anidride maleica, di-anidride dell'acido 1,2,4,5-benzenetetracarbossilico (anidride piromellitica).

Secondo un altro aspetto preferito dell'invenzione, il lattide o l'acido lattico è polimerizzato o copolimerizzato con glicolide, acido glicolico e/o α-ω idrossiacidi in presenza di una silice o montmorillonite funzionalizzata con silani e almeno un regolatore di catena, dotato di almeno un gruppo funzionale in grado di reagire con gruppi funzionali del monomero e/o della silice o montmorillonite funzionalizzata con silani. I gruppi funzionali e il regolatore di catena sono identici a quelli descritti sopra.

La silice o montmorillonite è preferibilmente funzionalizzata con uno o più silani secondo la formula generica qui sotto



in cui R e R_1=-CH_3, -CH_2CH_3 o i-Propile, n =1-3, m=3-n, R_2= -CH_2-, -$(CH_2)_2$-, -$(CH_2)_3$- e X = epossido, -NH_2, catena alifatica C1-C15, -NCO, -NH-$(CH_2)_x$-NH_2, gruppi arilici, eventualmente in miscela con silani di formula $(CH_3)_x$-Si-$(OR)_{4-x}$, dove x è pari al massimo a 4 in quantità fino al 50% in moli rispetto al silano funzionalizzato.

Alternativamente, è anche possibile effettuare la copolimerizzazione solo con la silice o montmorillonite funzionalizzata con silani, in assenza di un secondo regolatore di catena.

Silici funzionalizzate con silani sono note e sono disponibili in commercio e contengono al massimo il 5% in peso di agente silanizzante.

È preferito l'uso di silice o montmorillonite con dimensioni nanometriche delle particelle ed in tal caso, le quantità in peso di silano possono variare da 0,01% fino a 80% in peso rispetto al minerale. Le nano particelle possono essere introdotte in quantità in peso variabili dallo 0,01% al 10% rispetto al monomero, preferibilmente tra lo 0,2% e il 5% e ancora più preferibilmente tra lo 0,3% e il 4%.

I polimeri ottenibili secondo l'invenzione presentano un intervallo di peso molecolare (Mn, peso molecolare medio numerale) da 5000 a 1.000.000 Dalton, preferibilmente da 10.000 a 500.000 Dalton e ancora più preferibilmente da 30.000 a 400.000 Dalton espressi da SEC (Size Exclusion Chromatography) in polistirene lineare equivalenti.

A seconda dell'agente modificante utilizzato si possono modulare le proprietà del polimero PLA.

Ad esempio, la viscosità del fuso e la permeabilità possono essere migliorate utilizzando i regolatori di catena sopra descritti al punto a), eventualmente in associazione a montmorilloniti. L'impiego di comonomeri fluorurati consente di aumentare l'idrofobia, misurata sulla base dell'angolo di contatto.

Secondo l'alternativa definita al punto c), per esempio con l'uso di silice funzionalizzata con silani, è possibile migliorare cristallizzabilità, permeabilità e aumentare la viscosità del fuso.

I polimeri riportati negli esempi da 1 a 5 sono stati ottenuti con la seguente metodologia; ROP (Ring Opening Polymerisation) in presenza di Sn ottanoato come catalizzatore. La scelta del catalizzatore non è selettiva. Il monomero (lattide) e i comonomeri vengono portati, in atmosfera inerte, a 180°C sotto agitazione per 1.5 h. Il polimero, dopo raffreddamento a temperatura ambiente sempre sotto azoto, viene ricuperato. Il lattide presente all'equilibrio viene eliminato per trattamento a 150°C sotto vuoto meccanico (10^{-1} Torr) per una notte (Solid State Polymerisation-SSP). Alternativamente il polimero può essere estruso allo stato fuso dalla filiera posta alla base del reattore impiegato e successivamente trattato con SSP. Ancora alternativamente il polimero ricuperato può essere escluso dal trattamento di SSP.

Potendo usare una vasta gamma di combinazioni tra poliolo (preferibilmente diolo) e poliacido sia per la struttura dei comonomeri che per il loro rapporto stechiometrico, è possibile ottenere un numero elevatissimo di PLA a strutture concettualmente simili ma differenti nel comportamento SEC, reologico, nella cinetica di cristallizzazione, nella stabilità termica e

nell'angolo di contatto all'interfaccia PLA modificato/acqua. Le quantità di regolatori di catena vanno dallo 0,01% molare al 3% molare, preferibilmente dallo 0,02% al 2% molare e ancora più preferibilmente dallo 0,03% all'1,5% molare.

Gli esempi 6 e 7 sono stati ottenuti per policondensazione a partire da acido lattico in presenza di una miscela di catalizzatori. La soluzione di acido lattico viene anidrificata a 130°C in vuoto meccanico, quindi il monomero, i comonomeri e i catalizzatori vengono portati, in atmosfera inerte a 180°C, sotto agitazione meccanica. Si applica gradatamente il vuoto meccanico. La reazione viene condotta per 7 h sotto vuoto. Al termine della polimerizzazione il polimero viene trattato come già descritto in precedenza per il PLA sintetizzato a partire da lattide.

L'invenzione è descritta in maggior dettaglio nei seguenti esempi.

ESEMPIO 1

50 g LL Lattide

0.3% w/w $Sn(Oct)_2$

0.125% molare 1,6 Esandiolo

0.0625% molare 1,2,4,5- Di-anidride Benzenetetracarbossilica

Reazione condotta a 180°C in pallone di vetro da 250 mL, agitazione meccanica, flusso di azoto per 1h 30'.

MODIFICA COMPORTAMENTO REOLOGICO (Figura)

Comportamento reologico; la viscosità del fuso (a zero shear rate) a 190°C di un PLA standard industriale è di 2500 Pa*s, di uno nostro sintetizzato in laboratorio è di 2200 Pa*s, mentre per il campione dell'esempio 1 è di 13500 Pa*s. Inoltre il campione ha un'elevata shear

sensitivity, poiché ad alte deformazioni risulta più fluido del campione industriale e di quello standard (a 30 s^{-1} il campione dell'esempio 1 ha viscosità di circa 300 Pa*s, il PLA industriale e quello da laboratorio di circa 600 Pa*s).

ESEMPIO 2

50 g LL Lattide

0.3% w/w $Sn(Oct)_2$

0.125% molare 1,6 Esandiolo

0.0625% molare 1,2,4,5- Di-anidride Benzenetetracarbossilica

1% w/w nanosilice

Reazione condotta a 180°C in pallone di vetro da 250 mL, agitazione meccanica, flusso di azoto per 1h 30'.

AUMENTO STABILITA' TERMICA, MODIFICA COMPORTAMENTO REOLOGICO, AUMENTO PROPRIETA' BARRIERA.

Stabilità Termica; in TGA (Analisi Termogravimetrica) il PLA standard (sintesi di laboratorio, senza aggiunta di stabilizzanti), perde l'1% del peso a 238°C e il 95% a 313°C.

Questo PLA perde l'1% a 313°C e il 95% a 390°C.

Comportamento reologico; la viscosità del fuso (a zero shear rate) a 190°C di un PLA standard industriale è di 2500 Pa*s, di uno nostro sintetizzato in laboratorio è di 2200 Pa*s, mentre per il campione dell'esempio 2 è di 5200 Pa*s.

Proprietà barriera; il terzo campione nella tabella seguente è il polimero dell'esempio 2. I dati sono ottenuti su film prodotti per casting da soluzione.

Campione	O_2 TR (ccmicrom/m2 24h bar)	H_2O TR (gmicrom/m2 24h bar)	CO_2 TR (ccmicrom/m2 24h bar)
PLA commerciale	188,27	9,48	236,66
PLA lineare - da laboratorio	114,34	3,50	208,52
1% Silice	64,16	2,06	187,46

ESEMPIO 3

50 g LL Lattide

0.1% w/w $Sn(Oct)_2$

1% w/w nanosilice modificata superficialmente con il 15% di Silano epossidico (GENIOSIL GF80).

Reazione condotta a 180°C in pallone di vetro da 250 mL, agitazione meccanica, flusso di azoto per 1h30'.

AUMENTO STABILITA' TERMICA.

Stabilità Termica; in TGA (Analisi Termogravimetrica) il PLA standard (sintesi di laboratorio, senza aggiunta di stabilizzanti), perde l'1% del peso a 238°C e il 95% a 313°C.

Questo PLA perde l'1% a 264°C e il 95% a 381°C.

ESEMPIO 4

50 g LL Lattide

0.3% w/w $Sn(Oct)_2$

0.125% molare 1,6 Esandiolo

0.0625% molare 1,2,4,5- Di-anidride Benzenetetracarbossilica

1% w/w CLOISITE 15A

Reazione condotta a 180°C in pallone di vetro da 250 mL, agitazione

meccanica, flusso di azoto per 1h 30'.

AUMENTO PROPRIETA' BARRIERA.

Proprietà barriera; il terzo campione nella tabella seguente è il polimero dell'esempio 4. I dati sono ottenuti su film prodotti per casting da soluzione.

Campione	**O_2 TR (ccmicrom/m2 24h bar)**	**H_2O TR (gmicrom/m2 24h bar)**	**CO_2 TR (ccmicrom/m2 24h bar)**
PLA commerciale	188,27	9,48	236,66
PLA lineare	114,34	3,50	208,52
1% CLO 15A	92,63	2,08	173,42

ESEMPIO 5

50 g LL Lattide

0.1% w/w Sn(Oct)2

0.1% molare FLUOROLINK E10H –gli oligomeri FLUOROLINK sono PFPE prodotti da SOLVAY SOLEXIS: potrebbero essere presi come esempi commerciali di PFPE, poiché ne esistono in commercio tipi diversi, che si differenziano sostanzialmente per i gruppi terminali (ad esempio -COOH, CF_2-OH, CF_2-CH_2-OH, gruppi ammidici come -CF_2-CONH-$C_{18}H_{37}$ o altre catene alifatiche).

0.05% molare 1,2,4,5- Di-anidride Benzenetetracarbossilica

Reazione condotta a 180°C in pallone di vetro da 250 mL, agitazione meccanica, flusso di azoto per 1h30'.

AUMENTO IDROFOBICITÀ.

Angolo di contatto; su un film di PLA standard ottenuto per casting è stato ottenuto un angolo di contatto di circa 85°, mentre il campione

dell'esempio 5 dà un angolo di contatto di circa 125°.

ESEMPIO 6 - ESEMPIO COMPARATIVO

100 g di soluzione acquosa di acido lattico all'85% w/w

Elimino l'acqua a 130°C in vuoto meccanico

0.3% w/w $SnCl_2$

0.3% w/w acido p-toluensolfonico

0.3% w/w Sb_2O_3

Reazione condotta a 180°C in pallone di vetro da 250 mL, agitazione meccanica e vuoto per 7h.

Proprietà: Il polimero è paragonabile ad un PLA standard ottenuto da lattide.

ESEMPIO 7

100 g di soluzione acquosa di acido lattico all'85% w/w

Elimino l'acqua a 130°C in vuoto meccanico

0.3% w/w $SnCl_2$

0.3% w/w acido p-toluensolfonico

0.3% w/w Sb_2O_3

0.125% molare 1,6 Esandiolo

0.0625% molare 1,2,4,5- Di-anidride Benzenetetracarbossilica

Reazione condotta a 180°C in pallone di vetro da 250 mL, agitazione meccanica e vuoto per 7h.

Proprietà: il polimero presenta architettura complessa, grazie all'agente multifunzionale.

RIVENDICAZIONI

1. Un polimero ottenibile per polimerizzazione in massa di lattide o acido lattico o un copolimero di acido lattico ottenibile per copolimerizzazione di lattide o acido lattico con glicolide, acido glicolico e/o α-ω idrossiacidi in forma aperta o chiusa (ciclica) in presenza di almeno due regolatori di catena organici e/o organico/inorganici o di una nanoparticella funzionalizzata.

2. Un polimero o copolimero secondo la rivendicazione 1 in cui il regolatore di catena è scelto fra:

a) almeno due regolatori di catena dotati di gruppi funzionali, uno dei quali dotato di almeno due gruppi funzionali in grado di reagire con gruppi funzionali dell'altro regolatore e/o del monomero;

b) una silice o montmorillonite funzionalizzata con silani e almeno un regolatore di catena, dotato di almeno un gruppo funzionale in grado di reagire con gruppi funzionali del monomero e/o della silice o montmorillonite funzionalizzata con silani;

c) una silice o montmorillonite funzionalizzata con silani contenenti gruppi reattivi che possano reagire con il polimero in crescita.

3. Un polimero/copolimero secondo la rivendicazione 1, in cui il/i monomero/i è/sono polimerizzato/i con due regolatori di catena dotati di gruppi funzionali uno dei quali dotato di almeno due gruppi funzionali in grado di reagire con gruppi funzionali dell'altro regolatore e/o del monomero.

4. Un polimero/copolimero secondo la rivendicazione 1, in cui il/i monomero/i è/sono polimerizzato/i in presenza di una silice o montmorillonite funzionalizzata con silani e almeno un regolatore di catena, dotato di almeno un gruppo funzionale in grado di reagire con gruppi funzionali del monomero

e/o della silice o montmorillonite funzionalizzata con silani.

5. Un polimero/copolimero secondo la rivendicazione 1, in cui il/i monomero/i è/sono polimerizzato/i in presenza di una silice o montmorillonite funzionalizzata con silani contenenti gruppi reattivi che possano reagire con il polimero in crescita.

6. Un polimero/copolimero secondo la rivendicazione 1 o 2, 3 o 4 in cui i gruppi funzionali del/dei regolatore/i di catena sono gruppi idrossi, carbossi, ammino, isocianato o i loro derivati quali esteri, epossidi, ammidi, isocianati bloccati.

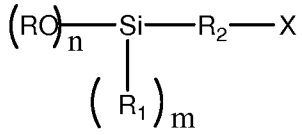
7. Un polimero/copolimero secondo la rivendicazione 6 in cui i regolatori sono scelti fra polioli, idrossiacidi, poliacidi, anidridi di acidi policarbossilici, poliammine, amminoacidi, poliisocianati, poliepossidi.

8. Un polimero/copolimero secondo la rivendicazione 6 in cui uno dei regolatori è un diolo, polietilenglicol, perfluoropolietere con gruppi terminali idrossilici, acidi, esterei, ammidici o un poliolo e l'altro è un diacido o un poliacido o anidridi corrispondenti.

9. Un polimero secondo la rivendicazione 8 in cui uno dei regolatori di catena è etilenglicole, 1,3 o 1,2 propilenglicole, 1,4-butandiolo, 1,6-esandiolo, 1,8-ottandiolo e più in generale un diolo derivato da oligomerizzazione/copolimerizzazione di ossido di etilene, ossido di propilene e THF, trimetilolpropano, pentaeritrolo, di-pentaeritrolo, 1,4-, 1,2- oppure 1,3-benzenedimetanolo, 1,4-, 1,2- oppure 1,3-cicloesandimetanolo, polietilenglicol, perfluoropolietere con gruppi terminali idrossilici, acidi, esterei, ammidici e l'altro è anidride mellitica, anidride fumarica, anidride succinica o anidride ftalica, anidride maleica, di-anidride dell'acido

1,2,4,5-benzenetetracarbossilico (anidride piromellitica).

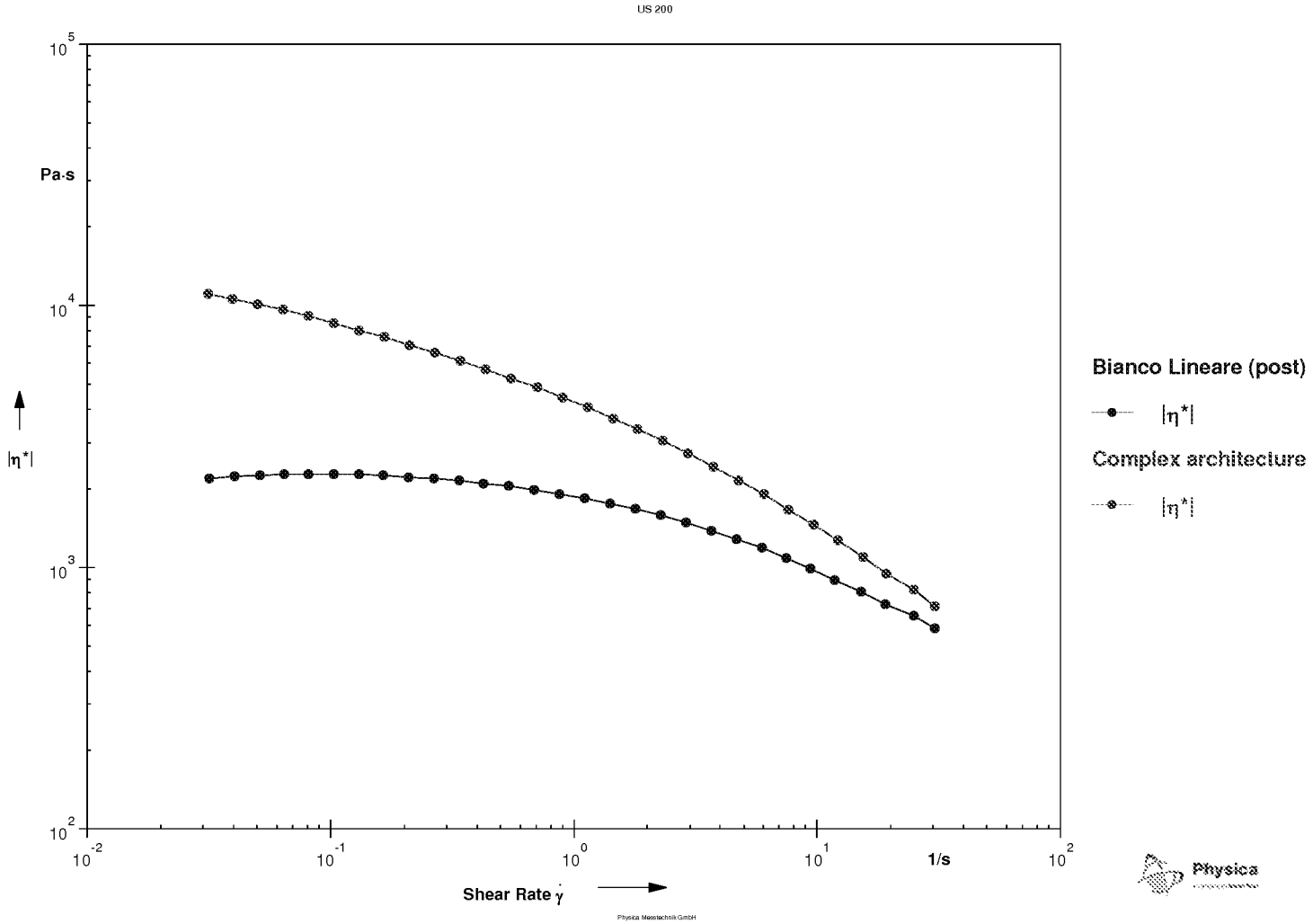
10. Un polimero secondo la rivendicazione 4 in cui la silice o montmorillonite è funzionalizzata con uno o più silani di formula



in cui R e R_1=-CH_3, -CH_2CH_3 o i-Propile, n =1-3, m=3-n, R_2= -CH_2-, -$(CH_2)_2$-, -$(CH_2)_3$- e X = epossido, -NH_2, catena alifatica C5-C15, -NCO, -NH-$(CH_2)_x$-NH_2, gruppi arilici, eventualmente in miscela con silani di formula $(CH_3)_x$-Si-$(OR)_{4-x}$, dove x è pari al massimo a 4 in quantità fino al 50% in moli rispetto al silano funzionalizzato.

Milano, 8 luglio 2011

FIGURA


US 200
Pa·s
|η*|
Shear Rate γ̇
1/s
Bianco Lineare (post)
|η*|
Complex architecture
|η*|
Physica
Physica Messtechnik GmbH