



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0910465-8 B1



(22) Data do Depósito: 21/04/2009

(45) Data de Concessão: 30/07/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO COMPREENDENDO POLILACTIDA, PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DA REFERIDA COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE ARTIGO MOLDADO E ARTIGO MOLDADO

(51) Int.Cl.: C08K 9/08; C08K 3/26; C08L 67/04.

(30) Prioridade Unionista: 21/04/2008 EP 08154888.5.

(73) Titular(es): PURAC BIOCHEM B.V..

(72) Inventor(es): SIEBE CORNELIS DE VOS.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009054721 de 21/04/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/130205 de 29/10/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/10/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO COMPREENDENDO POLILACTIDA, PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DA REFERIDA COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE ARTIGO MOLDADO E ARTIGO MOLDADO A presente invenção refere-se a uma composição de polímero compreendendo uma de poli-D-lactida e Poli-L-lactida ligada a um mineral de argila aniônica e a outra de poli-D-lactida e Poli-L-lactida não ligada ao mineral de argila aniônica. Em uma modalidade preferida, o mineral de argila aniônica é uma hidrotalcita ou meixnerita, a composição de polilactida de acordo com a invenção combina uma alta taxa de polimerização com uma baixa quantidade de contaminantes no sistema.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO COMPREENDENDO POLILACTIDA, PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DA REFERIDA COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE ARTIGO MOLDADO E ARTIGO MOLDADO"**.

5 A presente invenção refere-se a uma composição de polímero compreendendo polilactida, a um processo para produzir a composição de polímero, formar artigos obtidos a partir de tal composição, e um método para a fabricação dos artigos formados.

Polilactida é um polímero biodegradável que recentemente atraiu
10 a atenção como polímeros biodegradáveis de uso geral. Como a unidade de lactila a partir do qual o polímero é derivado possui um centro quiral, polilactida existe em um número de configurações estereoquímicas. Poli-L-lactida é construída a partir das Unidades de L-lactila; poli-D-lactida é construída a partir de unidades de D-lactila. Polímeros compreendendo duas
15 unidades de L-lactila e unidades de D-lactila são indicados como copolímeros de lactida.

Dependendo de sua estereoquímica, polilactida pode ser amorfa ou semicristalina. Esta última se aplica em particular a homopolímeros poli-D-lactida e Poli-L-lactida. No entanto, a taxa de cristalização desses
20 poliésteres é relativamente baixa. Isso tem uma série de inconvenientes, um dos quais é que, no caso de moldagem por injeção, leva muito tempo para a composição tornar-se suficientemente forte por cristalização para permitir a desmoldagem fácil. Cristalização rápida de polímero permite um curto tempo de resfriamento no molde, resultando em um tempo de ciclo curto, o que é
25 desejável para a produção comercial de artigos de moldagem por injeção.

Foi constatado que a taxa de cristalização de polilactida de um tipo de estereoquímica pode ser aumentada pela presença de pequenas quantidades de polilactida de outro tipo, o que leva à formação de cristais estereocomplexos através da associação estereosseletiva dos polímeros
30 enantioméricos.

O pedido de patente europeu N° 1681316 e contraparte US2007/0032631 descrevem uma composição de polilactida com uma velocidade de

cristalização aumentada que compreende um mineral de argila de polilactida lamelar ligado a um corpo constituído por um mineral de argila lamelar e um de ácido Poli-L-láctico e ácido poli-D-láctico ligados ao mineral de argila la-

Segue-se folha 2

5 melar, e outro de ácido poli-L-láctico e ácido poli-D-láctido não ligados ao mineral de argila lamelar. O polímero ligado ao mineral de argila lamelar irá combinar com a contraparte enantiomorfa não ligada ao mineral de argila para dar forma a estereocomplexos que atuam como agente nucleante na etapa de cristalização. Os minerais de argila lamelar utilizados nesta publicação são um mineral de argila catiônica tal como esmectita, montmorilonita, beidelita, caulinita, vermiculita ou mica. Os minerais de argila lamelar são combinados com compostos orgânicos de ônio que compõem um grupo hidroxila. Os compostos de ônio são introduzidos nas intercamadas entre as plaquetas de argila através de troca iônica. Os minerais de argila, assim obtidos são combinados com monômeros polimerizáveis de ácido láctico ou lactida, e polimerizados a partir do grupo hidroxila do sal de ônio orgânico.

15 Foi constatado que o processo da EP 1681316 tem uma série de desvantagens. Em primeiro lugar, o presente composto de ônio na argila lamelar irá acabar no produto final. Compostos orgânicos de ônio desse tipo são propensos à reação com a matriz polimérica, podendo assim levar à degradação da mesma. Descoloração da matriz polimérica também pode ocorrer. Além disso, a presença de compostos de ônio não é atraente quando os materiais são fabricados para fins médicos ou alimentos. Além disso, após a dessalinização elaborada do minério de argila bruta, o mineral de argila purificada deve ser modificado por um processo de duas etapas, a reação do composto de ônio seguida pela reação do ácido láctico, que por si só não é atraente.

25 O objetivo da presente invenção é proporcionar uma composição de polímero compreendendo polilactida com uma taxa de cristalização alta e propriedades melhoradas de fusão da composição, que não sofre as desvantagens do processo descrito na EP 1681316.

30 A presente invenção pertence a uma composição de polímero compreendendo um poli-D-lactida e Poli-L-lactida ligada a um mineral de argila aniônica e outro de poli-D-lactida e Poli-L-lactida não ligada ao mineral de argila aniônica.

Deve ser notado que o WO2006/000550 descreve uma compo-

sição contendo polímero obtida pelas etapas de preparação de uma mistura de uma argila inorgânica aniônica e um monômero cíclico tal como um éster cíclico, semelhante à lactida, e polimerização do monômero. Esta referência não descreve nada sobre o uso de enantiômeros.

5

US2004/0110884 descreve argilas intercaladas com um copolímero em bloco, onde o copolímero em bloco compreende um bloco hidrofílico capaz de intercamada a argila, e um bloco oleofílico tal como o ácido polilático. Esta referência não descreve nada sobre o uso de enantiômeros.

10

JP2003-128900 descreve componentes car baseados em PLA que compreendem tanto D- quanto L-lactida. O uso de um destes ligados a uma argila aniônica não é divulgado. As argilas são divulgadas como preenchedores inorgânicos, mas apenas argilas catiônicas.

15

US2008/0039579 descreve um obtido de PLA pela mistura de polímero de L-lactida e polímero de D-lactida, seguido de aquecimento.

Hidrotalcita é mencionada como um aglutinante possível. A utilização de um destes ligados a uma argila aniônica não é divulgado.

20

A. Sorrentino et al. (Trends in Food Science & Technology 18 (2007) 84-95), descrevem em geral, as várias rotas de processamento para a fabricação de minerais de argila esfoliadas ou intercaladas, indicados como nanocompósitos, e seu uso em biopolímeros como PLA. A questão da estereosseletividade não é abordada.

25

Kirk Othmer 2004 Capítulo Polylactides (P. Degrée e P. Dubois) descreve intercalação de argilas com PLA pela síntese in situ. O uso de D-versus L-PLA não é descrito.

S.S. Ray et al. New Polylactide / Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, characterisation, and Properties, Macromolecules 2002, 35, 3104-3111, descrever a fabricação de nanocompósitos fabricados por extrusão de fusão de PLA com montmorilonita.

30

A presente invenção será elucidada abaixo.

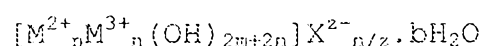
Argilas aniônicas são (hidr)óxidos inorgânicos em camada em que as camadas de (hidr)óxido inorgânico compreende deficiências de carga que são compensadas pela presença de ânions de balanceamento de carga.

Os ânions de balanceamento de carga podem ser situados na intercâmara entre as camadas de argila, na borda das camadas de argila, ou sobre a superfície externa das camadas de argila empilhadas.

5 Em argilas aniônicas semelhantes à hidrotalcita as camadas principais semelhantes à brucita são construídas de octaedros alternando com intercâmaras em que as moléculas de água e ânions, mais particularmente íons de carbonato, são distribuídas. Em geral, as intercâmaras podem conter ânions tais como nitrato, hidróxido, cloreto, brometo, iodeto, sulfato, sulfito, ou ânions orgânicos como monocarboxilatos tais como acetato, 10 dicarboxilatos tais como oxalato e sulfonatos de alquila tais como laurilsulfonato. Hidrotalcita é um exemplo de uma argila aniônica de ocorrência natural, na qual o carbonato é o ânion pré-dominante presente na intercâmara. Meixnerita é uma argila aniônica em que hidroxila é o ânion pré-dominante presente na intercâmara.

15 Deve ser notado que uma variedade de termos é usada para descrever o material que é aqui referido como uma argila aniônica. Hidróxidos semelhantes à hidrotalcita e de dupla camada são utilizados como sinônimos por aqueles versados na técnica. Aqui, os materiais são referidos como argilas aniônicas, incluindo nesse termo hidróxido semelhante à hidrotalcita e de dupla camada. Juntamente com hidróxidos de dupla camada semelhante à hidrotalcita, hidróxidos de metal bivalente e trivalente e seus sais de hidróxi são realmente argilas aniônicas constituída por camadas de hidróxido de carga positiva com ânions intercalados na região de intercâmara. Dentro 20 da presente invenção o uso da hidrotalcita e meixnerita, em particular o uso de meixnerita é o preferido. A utilização de minerais de argila sintética é geralmente preferido sobre a utilização de minerais de argila natural, porque na síntese de minerais de argila as propriedades da argila, incluindo propriedades de inchamento, capacidade de troca iônica, tamanho de partícula, e o grau de empilhamento podem ser controladas.

30 Argilas aniônicas adequadas incluem aquelas que satisfazem a fórmula geral:



Em que M^{2+} é um íon metálico divalente, tal como um íon divalente de Zn, Mn, Ni, Co, Fe e Mg, M^{3+} é um íon metálico trivalente, tal como íon trivalente de Al, Cr, Fe, Co e Ga, m e n têm um valor tal que $n / m = 1$ a 10, e b tem um valor na faixa de 0 a 10. X é um íon de balanceamento de carga, tal como o hidróxido, carbonato, bicarbonato, nitrato, cloreto, brometo, sulfonato, sulfato, bissulfato, vanadato, tungstato, borato, fosfato e ânions de pilarização, tais como os divulgados no WO2006/058846.

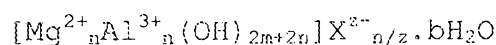
Em uma modalidade, M^{2+} é um íon metálico divalente de um metal selecionado de Zn, Fe e Mg e suas misturas.

Em uma modalidade, M^{3+} é um íon metálico trivalente de um metal selecionado a partir de Al, Fe, e suas misturas.

Argilas aniônicas adequadas para uso na presente invenção incluem hidrotalcita e argilas aniônicas semelhantes a hidrotalcita, também chamadas de hidróxidos de dupla camada (LDH).

Em uma modalidade preferida, o íon de balanceamento de carga X na argila aniônica de partida compreende hidróxido, (mono- ou bi-) carbonato, nitrato, sulfato e suas misturas.

Em uma modalidade preferida da presente invenção a argila aniônica satisfaz a seguinte fórmula geral:



Em que m e n têm um valor tal que $n / m = 1$ a 10, preferencialmente 1 a 6, mais preferivelmente 2 a 4, e mais preferivelmente um valor entre 2,5 e 3,5; b tem um valor na faixa de 0 a 10, geralmente um valor de 2 a 6, e muitas vezes um valor de entre 2,5 e 3,5, e X é um íon de balanceamento de carga selecionado a partir de hidróxido, carbonato, bicarbonato e nitrato.

A argila aniônica pode ter qualquer forma cristalina conhecida na técnica, tal como descrito por Cavani et al. (Catalysis Today, 11 (1991), pp.173-301) ou por Bookin et al. (Clays and Clay Minerals, (1993), vol. 41 (5), pp.558-564), tais como empilhamento 3H1, 3H2, 3R1, ou 3R2.

Minerais de argila aniônica são construídas de plaquetas de argila. O grau de empilhamento das plaquetas de argila pode ser uma medida

para a acessibilidade do espaço entre as camadas. Em uma modalidade da presente invenção é preferível para a argila aniônica ter um grau de empilhamento não superior a 20 folhas por pilha. Este parâmetro pode ser determinado por meio de microscopia de elétron de transmissão e difração de raio X. Em uma modalidade particularmente preferida, o grau médio de empilhamento das plaquetas de argila não é maior do que 10 plaquetas por pilha, mais preferivelmente não mais de 5 plaquetas por pilha, e mais preferivelmente não mais do que 3 plaquetas por pilha. O limite inferior, desnecessário dizer, é constituído por plaquetas de argila não empilhadas, que têm um grau de "empilhamento" de 1.

Em argilas empilhadas, a acessibilidade da intercamada dependerá também da distância entre as camadas de argila individuais. De preferência, a distância entre as camadas em uma argila aniônica de acordo com a invenção é pelo menos 1,0 nm, mais preferivelmente pelo menos 1,5 nm, e mais preferivelmente pelo menos 2 nm. A distância entre as camadas individuais pode ser determinada por difração de raio-X a partir da posição das reflexões d (001).

Na presente invenção, o uso é feito de uma Poli-L-lactida ou poli-D-lactida ligada a uma argila aniônica. Na presente especificação a palavra "ligado" se refere à poli-L-lactida ou poli-D-lactida sendo intercaladas na intercamada da argila aniônica. Nota-se que o polímero sendo intercalado na intercamada da argila aniônica tem a vantagem de que uma quantidade relativamente grande de polímero pode estar presente por grama de argila aniônica, que leva a uma utilização eficiente dos recursos. Além disso, a intercalação com macromoléculas de polilactida volumosas expande a intercamada da argila e enfraquece as forças coerentes entre as plaquetas de argila, o que resulta em fácil deslaminção e dispersão dessas plaquetas de argila organicamente modificadas em um polímero ou solvente orgânico.

Em uma modalidade, a Poli-L-lactida ou poli-D-lactida é intercalada nas intercamadas da argila aniônica, e é ligada, através de seu grupo final, aos locais de carga deficiente sobre as plaquetas de argila, por exemplo, através de troca iônica.

Embora não querendo se comprometer com qualquer teoria, acredita-se que o efeito dos resultados da presente invenção a partir da formação de cristais estereocomplexos entre a polilactida de uma estereoquímica ligada à argila aniônica organicamente modificada e a polilactida da estereoquímica oposta não ligada à argila aniônica. Como os estereocristais de PLA têm um ponto de fusão de pelo menos 190°C, a presença desses materiais resulta em uma composição de polímero com resistência térmica melhorada. Em uma modalidade, a presente invenção, assim, também se refere a uma composição compreendendo uma poli-D-lactida e Poli-L-lactida ligada a um mineral de argila aniônica e a outra poli-D-lactida e Poli-L-lactida não ligada ao mineral de argila aniônica, em que a composição compreende estereocomplexos de PLA com um ponto de fusão de pelo menos 190°C.

Para obter esse efeito o polímero ligado à argila aniônica deveria ter um certo grau de polimerização.

Um método para obter uma medida do grau de polimerização teórico do polímero ligado à argila aniônica pode ser derivado a partir da capacidade de troca iônica (AEC) da argila aniônica e a quantidade de monômero adicionado ao sistema. Assumindo a polimerização completa e assumindo que os sítios aniônicos contribuem para a polimerização e que não há outros iniciadores de polimerização no sistema, o grau médio teórico de polimerização (TADP) pode ser calculado a partir da seguinte fórmula:

$$\text{TADP} = \frac{\text{moles de monômero}}{\text{grama de argila aniônica}} \times \text{AEC (em equivalente / grama)}$$

É preferível para a Poli-L-lactida ou poli-D-lactida ligada à argila aniônica ter um TADP de pelo menos 6. Em uma modalidade, o TADP é pelo menos 8, mais em particular pelo menos 10, expresso como unidades de lactila.

A poli-D-lactida ou Poli-L-lactida ligada à argila aniônica geralmente tem um peso molecular máximo de mais de 50.000 gramas / mol. Se o peso molecular do polímero vem acima desse valor, a formação de estereocomplexos se torna menos eficiente. Expressa de outra forma, a composição tem geralmente um TADP de no máximo 700, expresso em termos de

unidades de lactida.

A argila aniônica com poli-D-lactida ou Poli-L-lactida ligada a mesma pode ser fabricada em uma série de maneiras.

5 Em uma modalidade, uma argila aniônica é misturada com o polímero, e o polímero é permitido absorver sobre a argila. Se assim o desejar, este processo pode ser realizado em uma solução para o polilactida. Também é possível realizar o processo de adsorção à temperatura aumentada para melhorar a eficiência de adsorção.

10 Em outra modalidade, uma argila aniônica é combinada com lactida e a lactida é polimerizada para formar uma Poli-L-lactida ou poli-D-lactida.

Em uma modalidade adicional, uma argila aniônica é contatada com ácido láctico e o ácido láctico é submetido a uma etapa de polimerização.

15 Composição de polímero de acordo com a invenção compreende polilactida ligada à argila aniônica e o enantiomorfo não ligado à argila aniônica.

Em uma modalidade da presente invenção, a polilactida não ligada à argila aniônica compreende uma mistura de poli-D-lactida e Poli-L-lactida. Em relação ao uso de Poli-L-lactida sozinha, ou poli-D-lactida sozinha, o uso desta mistura é vantajosa, pois tem um ponto de fusão mais elevado e uma maior taxa de cristalização, que pode ser melhorada combinando-a com argila aniônica de acordo com esta invenção. Nesta modalidade, na mistura de poli-D-lactida e Poli-L-lactida a relação entre os dois entantio-

20 morfos é geralmente entre 99:1 e 1:99, preferencialmente entre 90:10 e 10:90, mais de preferência entre 7:30 e 30:70, ainda mais preferivelmente entre 40:60 e 60:40. Quando a diferença de valores entre os dois componentes é maior, acredita-se que menos estereocomplexos serão formados, e que, portanto, os efeitos obtidos pela presente invenção serão menos acen-

25 tuados. Na modalidade onde a polilactida não ligada à argila aniônica compreende uma mistura, a polilactida ligada à argila aniônica pode ser poli-D-lactida ou Poli-L-lactida, o que é preferido.

30

Em outra modalidade, a polilactida ligada à argila aniônica é poli-D-lactida, e a polilactida não ligada à argila aniônica é Poli-L-lactida. Em contrapartida, em outra modalidade, a polilactida ligada à argila aniônica é Poli-L-lactida, e a polilactida não ligada à argila aniônica é poli-D-lactida. Destas,
5 a primeira opção é preferível.

Onde na presente especificação menção é feita à Poli-L-lactida e poli-D-lactida, um polímero de ácido láctico significa que o teor do enantiômero ácido láctico predominante (L ou D) é de pelo menos 85% em mol .
10 Mais preferivelmente, a pureza ótica é pelo menos 90 % em mol, mais preferivelmente pelo menos 95% em mol, mais preferivelmente pelo menos 98% em mol.

A composição de acordo com a invenção compreende geralmente 0,01 a 30% em peso de argila aniônica, calculada como a argila livre de polilactida, no total de minerais de argila e polilactida. Em uma modalidade, a
15 argila aniônica está presente em uma quantidade de pelo menos 0,5 % em peso, em particular, em uma quantidade de pelo menos 1% em peso. Em uma modalidade, a argila aniônica está presente em uma quantidade de mais de 15 % em peso, Em particular, em uma quantidade de mais de 10 % em peso, ainda mais em particular, no valor de no máximo 8 % em peso. A
20 quantidade exata necessária depende do efeito desejado, e sobre a quantidade de polilactida ligada ao mineral de argila.

O peso molecular médio ponderado da polilactida na composição de acordo com a invenção que não é ligada ao mineral de argila aniônica não é especialmente limitado, mas de preferência pelo menos 10.000,
25 mais de preferência pelo menos 30.000, ainda mais de preferência pelo menos 50.000. O peso molecular médio ponderado de tal polilactida é de preferência, no máximo, 400.000. Quando o peso molecular médio ponderado é inferior a 10.000, propriedades mecânicas como módulo elástico de resistência e tendem a se tornar insuficiente. Quando o peso molecular médio
30 ponderado é de mais de 400.000, o material torna-se difícil de moldar.

Se assim desejado, componentes adicionais podem estar presentes, contanto que as propriedades da composição não sejam negativa-

mente afetadas de forma significativa. Os componentes adicionais que podem ser utilizados incluem os componentes cuja presença nas composições de polímero é conhecida na técnica. Exemplos incluem pigmentos, corantes, estabilizantes, incluindo estabilizantes UV, estabilizantes de calor e componentes de desativação de metal, antioxidantes, enchimentos, retardadores de chama, ceras, modificadores de impacto, plastificantes, compatibilizantes, modificadores de reologia, e agentes de reticulação e de ramificação, agentes antiestáticos, agentes de liberação de molde, lubrificantes, agentes antibacterianos e agentes de desgaseificação. Estes aditivos opcionais e suas respectivas quantidades correspondentes podem ser escolhidos de acordo com a necessidade.

Em uma modalidade, Composição de polímero de acordo com a invenção adicionalmente compreende um polímero selecionado do grupo de policarbonatos, polímeros de vinila, poliamidas, poli (met) acrilatos, poliimidas, poli (aminoácidos), polímeros derivados de polissacarídeos como amidos (modificados), celulose, e xantana, poliuretanos, poliepóxidos, poliéteres, poliésteres e suas misturas.

Exemplos de poliésteres incluem poliésteres alifáticos como poli (succinato de butileno), poli (adipato de succinato de butileno), poli (hidroxibutirato) e poli (hidroxibutirato-valerato), poliglicolida, e policaprolactonas, e poliésteres aromáticos como poli (tereftalato de etileno), poli (tereftalato de trimetileno), poli (tereftalato de butileno), e poli (naftalato de etileno), poli (ortoésteres), e poli (éster metílicos) como poli (dioxanona). Um outro exemplo de um copoliéster adequado é Ecoflex TM da BASF.

Exemplos de polímeros de vinila são poliestireno, poli (Cloro de vinila), poli (acrilamida), poli (acetato de vinila) e poli (álcool vinílico). Copolímeros adequados baseados em poliestireno incluem-se ABS (copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno), ASA (Copolímero de acrilonitrila-estireno-acrilato) e SAN (copolímero de estireno-acrilonitrila).

Exemplos de poliéteres são poli (óxido de etileno) e poli (óxido de propileno).

A composição de acordo com a invenção pode ser fabricada em

várias formas.

Em uma primeira modalidade, uma argila com polilactida ligada a mesma é combinada com uma composição que compreende a polilactida de enantiomorfo. Isso pode ser feito em solução, mediante a mistura de materiais particulados, ou de qualquer outra forma. Quando a mistura é realizada na ausência de solvente, a mistura pode ser aquecida a uma temperatura de, diga-se, 160 a 260°C.

Em uma modalidade adicional, a composição de acordo com a invenção é fabricada por um processo no qual um mineral de argila aniônica compreendendo uma dentre as D-polilactida e L-polilactida ligadas à mesma é combinado com lactida e a mistura é submetida a condições de polimerização para formar polilactida. A reação de polimerização pode ser realizada utilizando um catalisador predeterminado com ou sem catalisador. Catalisadores adequados para o uso nesta modalidade são aqueles conhecidos na técnica para polimerização de lactida. Em uma modalidade, o catalisador é de fórmula (M) $(X_1, X_2, \dots X_m)_n$, onde M é selecionado a partir de metais do Grupo 2, 4, 8, 9, 10, 12, 13, 14 e 15 da Tabela Periódica de elementos, $(X_1, X_2, \dots X_m)$ são selecionados independentemente a partir do grupo de alquilas, arilas, óxidos, carboxilatos, halogenetos, alcóxidos, alquilésteres, m é um inteiro que varia de 1 a 6, e n é um número inteiro variando de 0 a 6, onde os valores de m e n dependem do estado de oxidação do íon metálico.

No grupo 2, o uso de Mg é preferido. No grupo 4, o uso de Ti e Zr é preferido. No grupo 8, o uso de Fe é preferido. No grupo 12, o uso de Zn é preferido. No grupo 13, o uso de Al, Ga, In e Tl pode ser mencionado. No grupo 14, o uso de Sn e Pb é preferido. No grupo 15, o uso de Sb e Bi é preferido. Em geral, o uso de metais dos grupos 4, 14 e 15 é a preferido. É preferível para M ser selecionado de Sn, Pb, Sb, Bi e Ti. O uso de um catalisador com base em Sn pode ser especialmente preferido. Para haletos de estanho, haletos como SnCl_2 , SnBr_2 , SnCl_4 e SnBr_4 podem ser mencionados. Para óxidos SnO e PbO podem ser mencionados. Dentro do grupo de carboxilatos de alquila, octoatos (= hexanoatos de 2-etila), estearatos e acetatos podem ser mencionados, por exemplo, sob a forma de Sn-octoato,

(também conhecido como Sn (II) bis hexanoato de 2-etila), Sn-estearato, diacetato de dibutilestanho, tris(2-etil hexanoato) de butilestanho, Sb (2-etil hexanoato), Bi (2-etil hexanoato), triacetato de Sb, Na (2-etil hexanoato),
5 estearato de Ca, estearato de Mg e estearato de Zn. Outros compostos apropriados incluem tetrafenilestanho, tris(etileno glicóxido) de Sb, alcóxidos de alumínio, e alcóxidos de zinco. Em uma modalidade, M na fórmula acima é um íon de metal em seu estado de oxidação mais baixo, onde o íon metálico possui também um estado de maior oxidação. Íons metálicos preferidos dentro deste grupo incluem Sn (II), Pb (II), Sb (III), Bi (III), Ti (II). Dentro des-
10 sa modalidade, o uso de um catalisador Sn (II) pode ser particularmente preferido. Para uma maior especificação de catalisadores adequados dentro desta modalidade é feita referência ao que foi dito acima. O uso de Sn (II)-bis(2-etilhexanoato), também indicado como octoato de estanho, pode ser preferível, uma vez que esse material está disponível comercialmente e é
15 solúvel em lactida líquida. Além disso, o composto recebeu aprovação da FDA. A concentração do catalisador é geralmente menos de 5 ppm, calculada como o peso do metal, mais em particular pelo menos 10 ppm. A concentração do catalisador é, em geral, no máximo, 1300 ppm, em particular, no máximo 500 ppm. A temperatura de reação na etapa de polimerização é, de
20 preferência cerca de 100 a 240°C, mais em particular na faixa de 160-220°C.

A presente invenção também se refere a um método para a fabricação de um artigo moldado. Este método compreende as etapas de fusão da composição de acordo com a invenção, que foi amplamente discutida acima, moldando o material de fundido, e solidificando a polilactida.
25

Neste processo, a temperatura de fusão aplicada é geralmente pelo menos 140°C, em particular, pelo menos 160°C. Se a temperatura estiver muito baixa, a processabilidade da composição pode ser insuficiente. A temperatura de fusão geralmente é no máximo 280°C, em particular no máximo 250°C. Se a temperatura for muito alta, o polímero pode sofrer degradação.
30

Dependendo do tipo de processo de enformação aplicada, o tempo de retenção na temperatura de fusão é de preferência 0,1 a 30 min.

Quando o tempo de retenção é muito baixo, a polilactida pode não ter sido suficientemente derretida. Quando o tempo de retenção é mais que o necessário, as propriedades do polímero podem ser desnecessariamente afetadas.

5

A polilactida é solidificada resfriando-a abaixo da temperatura de fusão, por exemplo, a uma temperatura na faixa de 20 a 160°C. Em uma modalidade, a polilactida é solidificada resfriando-a a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea da composição e o ponto de fusão da polilactida não-ligada. Temperaturas de solidificação preferidas para a produção de composições de polilactida semicristalina são 60-160°C, mais em particular 80-140°C.

10

A técnica de enformação aplicada na presente invenção não é especialmente limitada.

15

Em uma modalidade, a etapa de enformação do material fundido é realizada ajustando-a em um molde, e solidificando o material fundido no molde. Onde um molde é usado, os processos convencionais podem ser aplicados, por exemplo, moldagem por injeção, moldagem por extrusão, moldagem por sopro, moldagem por inflação, moldagem por extrusão de perfil, moldagem por injeção de sopro, moldagem por pressão a vácuo, e semelhantes podem ser utilizados adequadamente.

20

Em outra modalidade, a etapa de enformação do material fundido é realizada submetendo-o a uma etapa de formação de película, e solidificando o material fundido na forma de um filme.

25

Em uma modalidade adicional, a etapa de enformação do material fundido é realizada submetendo-o a um processo de termoformação e solidificando o material fundido na forma provida pelo processo de termoformação

30

Em uma modalidade adicional, a etapa de enformação do material fundido é realizada submetendo-o a uma etapa de rotação de fusão e solidificando-o para formar uma fibra. A fibra pode ser usada para fabricar os fios, e em aplicações de tecido e não-tecido.

Em uma modalidade adicional, a etapa de enformação do mate-

rial fundido é realizada submetendo-o a uma etapa de formação de espuma, e solidificando o material fundido na forma de uma espuma.

5 Em uma modalidade adicional, a etapa de enformação do material fundido é realizada através de um processo de formação de partículas, como por extrusão, moldura (beading) ou peletização, seguido de solidificação do material fundido na forma de partículas, por exemplo, formado através de um processo de corte, usando um peletizador submerso, ou um peletizador de filamento, ou por qualquer outro processo conhecido na técnica.

10 Conforme indicado anteriormente, a vantagem do processo de acordo com a invenção é que a presença do agente de nucleação de antimorfo em uma argila aniônica resulta em uma velocidade de cristalização melhorada, em particular das combinações de fundição elevadas, preferidas de ácido de poli-D-lactida e ácido Poli-L-lactida, em comparação com o sistema não contendo o agente de nucleação. Também é vantajoso em relação
15 ao sistema contendo um agente de nucleação ligado a uma argila catiônica, porque, como foi explicado acima, isso resulta em menos contaminantes no sistema, e um sistema de fabricação melhorado.

A presente invenção também se refere a um artigo moldado compreendendo uma composição compreendendo um dentre a poli-D-lactida e
20 Poli-L-lactida ligada a um mineral de argila aniônica e a outro dentre a poli-D-lactida e Poli-L-lactida não ligada ao mineral de argila aniônica, a polilactida ligada ao mineral de argila aniônica compreendendo em média pelo menos 6 unidades de lactila. O artigo moldado pode ser formado de qualquer maneira. É feita referência aos processos de formação discutidos acima.

25 A seguir, uma série de modalidades preferidas da presente invenção será discutida. A invenção não deve de forma alguma, ser considerada limitante das mesmas ou pelas mesmas.

Em uma modalidade da presente invenção, uma meixnerita é fornecida a qual é intercalada com poli-D-lactida. A meixnerita é combinada
30 com Poli-L-lactida em uma quantidade de, por exemplo, 1-15% em peso, através da mistura. A mistura resultante é processada através de processamento por fundição para formar um artigo moldado.

Em uma modalidade adicional da presente invenção, uma meixnerita é fornecida a qual é intercalada com poli-D-lactida. A meixnerita é combinada com uma mistura 50:50 de poli-D-lactida e Poli-L-lactida, em uma quantidade, por exemplo, 1-15% em peso, por mistura. A poli-D-lactida e Poli-L-lactida cada uma tem uma pureza óptica de pelo menos 85%, em particular, pelo menos, 90%, ainda mais em particular, pelo menos, 95%. A mistura resultante é processada através de processamento por fundição para formar um artigo moldado.

Em uma modalidade adicional da presente invenção, é fornecida uma hidrotalcita intercalada com poli-D-lactida. O material é combinado com L-lático, e a L-lactida é polimerizada na presença de octoato de Sn, para formar a Poli-L-lactida, com uma hidrotalcita intercalada com poli-D-lactida dispersa na mesma.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero, caracterizada pelo fato de que compreende uma de poli-D-lactida e poli-L-lactida intercalada na intercamada de um mineral de argila aniônica e a outra de poli-D-lactida e poli-L-lactida não intercalada na intercamada do mineral de argila aniônica.
5
2. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição compreende como polilactida não intercalada na intercamada da argila aniônica uma mistura de poli-D-lactida e poli-L-lactida.
- 10 3. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que na mistura de poli-D-lactida e poli-L-lactida, a relação entre os dois entantiomorfos é entre 90:10 e 10:90.
4. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que na mistura de poli-D-lactida e poli-L-lactida, a
15 relação entre os dois entantiomorfos é entre 70:30 e 30:70.
5. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que na mistura de poli-D-lactida e poli-L-lactida, a relação entre os dois entantiomorfos é entre 40:60 e 60:40.
6. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a polilactida intercalada na intercamada da argila aniônica é poli-D-lactida e a polilactida não intercalada na intercamada da argila aniônica é poli-L-lactida.
20
7. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a composição
25 compreende estereocomplexos de PLA com um ponto de fusão de pelo menos 190°C.
8. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a uma de poli-D-lactida e poli-L-lactida intercalada na intercamada do mineral de argila aniônica tem
30 um grau médio teórico de polimerização (TADP) de pelo menos 6 expresso como unidades de lactila.

9. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que a uma de poli-D-lactida e poli-L-lactida intercalada na intercamada do mineral de argila aniônica tem um TADP de pelo menos 8, expresso como unidades de lactila.

5 10. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que a uma de poli-D-lactida e poli-L-lactida intercalada na intercamada do mineral de argila aniônica tem um TADP de pelo menos 10, expresso como unidades de lactila.

10 11. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o mineral de argila aniônica é uma hidrotalcita ou meixnerita.

15 12. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de que o mineral de argila aniônica tem uma distância entre as camadas da argila aniônica de pelo menos 1,0 nm, como determinada por difração de raio X aniônico.

13. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o mineral de argila aniônica tem uma distância entre as camadas da argila aniônica de pelo menos 1,5 nm.

20 14. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o mineral de argila aniônica tem uma distância entre as camadas da argila aniônica de pelo menos 2 nm.

25 15. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizada pelo fato de que adicionalmente compreende um polímero selecionado a partir do grupo de policarbonatos, poliésteres, polímeros de polivinila, poli (met) acrilatos, poliamidas, polímeros derivados de polissacarídeos e suas misturas.

30 16. Processo para fabricação de uma composição de polímero como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que um mineral de argila aniônica compreendendo uma de poli-D-lactida e poli-L-lactida intercalada na sua intercamada é combinado com uma composição compreendendo a outra de poli-D-lactida e poli-L-lactida, ou com um seu precursor de lactida, em que, se um precursor de lactida for

utilizado, a mistura é posteriormente submetida a condições de polimerização para formar polilactida.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que um precursor de lactida é usado e um catalisador de polimerização está presente na mistura quando ela é submetida a condições de polimerização.

18. Método para a fabricação de um artigo moldado, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

fundir uma composição de polímero, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 15;3
moldar a composição; e,
solidificar a composição após a enformação.

19. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a etapa de enformação do material fundido é realizada:
ajustando o material em um molde; e,
solidificando o material fundido no molde.

20. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a etapa de enformação do material fundido é realizada:
submetendo o material a uma etapa de formação de película; e,
solidificando o material fundido sob a forma de uma película.

21. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a etapa de enformação do material fundido é realizada:
submetendo-a a um processo de termoformação; e,
solidificando o material fundido na forma provida pelo processo de termoformação.

22. Artigo moldado, caracterizado pelo fato de que compreende uma composição de polímero compreendendo uma de poli-D-lactida e poli-L-lactida intercalada na intercamada de um mineral de argila aniônica e a outra de poli-D-lactida e poli-L-lactida não intercalada na intercamada do mineral de argila aniônica.