

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 961**

51 Int. Cl.:

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/66 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2011 E 11849158 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2653487**

54 Título: **Composición de resina de ácido poliláctico y película de embalaje**

30 Prioridad:

17.12.2010 KR 20100130224

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

17.08.2016

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
Sampyeong-dong, 310 Pangyo-ro Bundang-gu
Seongnam-si, Gyeonggi-do 463-400, KR**

72 Inventor/es:

**YOO, YOUNG-MAN;
LEE, TAE-WOONG;
LEE, KYE-YUNE y
CHUNG, JAE-IL**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 579 961 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina de ácido poliláctico y película de embalaje.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina de ácido poliláctico y a una película de embalaje. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición de resina de ácido poliláctico útil como un material de embalaje que no sólo tiene flexibilidad mejorada sino también aspecto externo superior y propiedades superiores, tales como propiedad mecánica, transparencia, resistencia al calor, propiedad antibloqueo, capacidad de una película para ser trabajada, y similares, y una película de embalaje que la incluye.

La presente solicitud reivindica los derechos de la solicitud de patente coreana nº 10-2010-0130224, presentada el 17 de diciembre de 2010, cuyas descripciones se incorporan como referencia en su totalidad a la presente solicitud.

15 **Antecedentes de la técnica**

La mayoría de los polímeros convencionales derivados de fuentes de petróleo, tales como resinas de tereftalato de polietileno (PET), nailon, poliolefina y policloruro de vinilo (PVC), han sido usadas para materiales para una amplia variedad de aplicaciones tales como materiales de embalaje. Sin embargo, estos polímeros son resistentes a la biodegradación, y están relacionados con cuestiones ambientales tales como gas de dióxido de carbono, el cual causa el calentamiento global en los procedimientos de tratamiento de desechos. Adicionalmente, han existido amplios estudios sobre el uso de resinas basadas en biomasa que incluyen ácido poliláctico tras el agotamiento de fuentes de petróleo.

Sin embargo, puesto que el ácido poliláctico derivado de plantas es peor en propiedades mecánicas y similares que las resinas basadas en petróleo, han existido limitaciones de los campos y aplicaciones a los que es aplicable. Particularmente, se han realizado intentos para usar resinas de ácido poliláctico como materiales de embalaje, tales como películas de embalaje, pero han fracasado debido a la pobre flexibilidad de las resinas de ácido poliláctico.

Para superar los problemas de las resinas de ácido poliláctico, se ha sugerido que se añadan plastificantes o flexibilizantes de bajo peso molecular a resinas de ácido poliláctico, o que se apliquen plastificantes producidos mediante polimerización de adición de poliol basado en poliéter o basado en poliéster alifático a las resinas de ácido poliláctico.

Sin embargo, existe poca mejora de la flexibilidad en la mayoría de las películas de embalaje que comprenden resinas de ácido poliláctico que son producidas según estos procedimientos. Además, las películas de embalaje muestran pobre estabilidad, ya que los plastificantes se difunden con el tiempo, y tienen las desventajas de un incremento en la turbidez junto con una disminución en baja transparencia. En la mayoría de los casos de procedimientos convencionales, el plastificante causó una disminución en las propiedades mecánicas de la película de embalaje, y particularmente, las resinas de ácido poliláctico que pueden ser fácilmente procesadas mediante extrusión y similar con propiedades mecánicas superiores apenas han sido sugeridas. Adicionalmente, muchos casos de adición de plastificante causaron un amarillamiento de la resina de ácido poliláctico y deterioraron el aspecto externo de la película de embalaje.

En consecuencia, existe una demanda continua de una película de resina de ácido poliláctico que tenga flexibilidad mejorada y aspecto externo superior, y que muestre excelentes propiedades, incluyendo propiedad mecánica, transparencia, resistencia al calor, propiedad antibloqueo, capacidad de una película para ser trabajada, y similares.

50 **Descripción detallada de la invención**

Objetivos técnicos

Es por lo tanto un objetivo proporcionar una composición de resina de ácido poliláctico útil como un material de embalaje que exhibe aspecto externo favorable y propiedades superiores tales como propiedad mecánica, transparencia, resistencia al calor, propiedad antibloqueo, capacidad de una película para ser trabajada y similares, así como una flexibilidad optimizada.

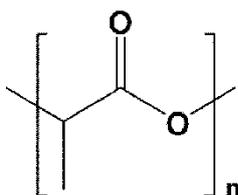
Es otro objetivo de la presente invención proporcionar una película de embalaje que comprende la composición de resina de ácido poliláctico.

Soluciones técnicas

La presente invención proporciona una composición de resina de ácido poliláctico, que comprende:

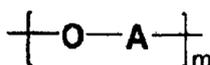
- 5 una resina de ácido poliláctico que incluye un segmento duro que comprende una unidad de repetición de ácido poliláctico de la siguiente Fórmula Química 1, y un segmento blando que comprende una unidad de repetición de poliuretano polioli en la que las unidades de repetición de poliéter polioli de la siguiente Fórmula Química 2 están enlazadas linealmente por medio de un enlace de uretano; y
- 10 un antioxidante de 100 a 1500 ppmp ("ppmw") por la cantidad de los monómeros para formar la unidad de repetición de ácido poliláctico:

[Fórmula Química 1]



15

Fórmula Química 2



20

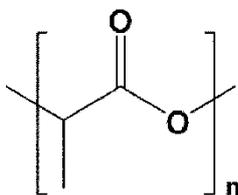
en la que A es un alquileo lineal o ramificado de 2 a 5 átomos de carbono, m es un número entero de 10 a 100, y n es un número entero de 700 a 5000.

25 La presente invención también proporciona una película de embalaje que incluye la composición de resina de ácido poliláctico.

En adelante, una composición de resina de ácido poliláctico y una película de embalaje que comprende la misma según unas formas de realización específicas serán explicadas con detalle.

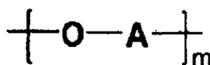
- 30 Según una forma de realización de la invención, se proporciona una composición de resina de ácido poliláctico que comprende una resina de ácido poliláctico que incluye un segmento duro que comprende una unidad de repetición de ácido poliláctico de la siguiente Fórmula Química 1, y un segmento blando que comprende una unidad de repetición de poliuretano polioli en la que las unidades de repetición de poliéter polioli de la siguiente Fórmula Química 2 están enlazadas linealmente por medio de un enlace de uretano; y un antioxidante de 100 a 1500 ppmp
- 35 por la cantidad de los monómeros para formar la unidad de repetición de ácido poliláctico:

[Fórmula Química 1]



40

[Fórmula Química 2]



45

en la que A es un alquileo lineal o ramificado de 2 a 5 átomos de carbono, m es un número entero de 10 a 100, y n es un número entero de 700 a 5000.

Dicha composición de resina de ácido poliláctico incluye una resina de ácido poliláctico prescrita y una cantidad específica de antioxidante, y la resina de ácido poliláctico comprende una unidad de repetición de ácido poliláctico representada por la Fórmula Química 1 básicamente como un segmento duro. Y, el ácido poliláctico comprende una

50

unidad de repetición de poliuretano polioliol como un segmento blando en el que las unidades de repetición de poliéter polioliol de la Fórmula Química 2 están enlazadas linealmente por medio de un enlace de uretano (-C(=O)-NH-).

La resina de ácido poliláctico tiene biodegradabilidad que es característica de resinas basadas en biomasa, ya que comprende las unidades de repetición de ácido poliláctico como un segmento duro. Adicionalmente, según datos experimentales obtenidos por los presentes inventores, se sugiere que la resina de ácido poliláctico aparentó flexibilidad mejorada (por ejemplo, módulo de Young total relativamente bajo medido en dirección de máquina y en dirección transversal), y permitió la producción de una película con alta transparencia y baja turbidez al comprender las unidades de repetición de poliuretano polioliol como un segmento blando.

Además, en el contexto de la presente invención se descubrió que fue posible suprimir un amarillamiento de dicha resina de ácido poliláctico, y que pudieron obtenerse una composición de resina y una película que tiene aspecto externo superior al proporcionar una composición de resina de ácido poliláctico que incluye una cierta cantidad del antioxidante en compañía de dicha resina de ácido poliláctico, y completaron la presente invención. Por lo tanto, la composición de resina de una forma de realización de la presente invención puede incluir un antioxidante de aproximadamente 100 a 1500 ppmp, preferentemente aproximadamente de 500 a 1500 ppmp, y más preferentemente de aproximadamente 1000 a 1500 ppmp, por la cantidad de los monómeros (por ejemplo, ácido láctico o lactida) para formar la unidad de repetición de ácido poliláctico de dicha resina de ácido poliláctico. Si el contenido del antioxidante es muy bajo, se puede provocar un amarillamiento de la resina de ácido poliláctico por la oxidación de los componentes flexibles como dichos segmentos blandos, y el aspecto externo de la composición de resina y la película pueden ser pobre. Por otro lado, si el contenido del antioxidante es muy alto, el antioxidante puede reducir la velocidad de polimerización de lactida, y así el segmento duro que incluye dicha unidad de repetición de ácido poliláctico puede no formarse apropiadamente y las propiedades mecánicas de la resina de ácido poliláctico se pueden deteriorar.

Por el contrario, en el caso de usar la composición de resina de una forma de realización de la presente invención que incluye el antioxidante con el contenido optimizado, más específicamente, en el caso de obtener la resina de ácido poliláctico y la composición de resina de una forma de realización añadiendo el antioxidante con el contenido optimizado durante la polimerización de la resina de ácido poliláctico, se puede incrementar la conversión de polimerización y el grado de polimerización de la resina de ácido poliláctico y es posible incrementar la productividad. Además, debido a que la composición de resina puede mostrar estabilidad calorífica superior en el procedimiento de formación de película por encima de los 180°C, es posible suprimir la formación de monómeros como lactida o ácido láctico, o materiales de bajo peso molecular como la cadena de oligómero cíclico. Por lo tanto, es posible proporcionar una película de embalaje que tiene no sólo aspecto externo superior, sino también flexibilidad mejorada y propiedades generales superiores como propiedad mecánica, resistencia al calor, propiedad antibloqueo, y similares, como resultado de suprimir una disminución en el peso molecular y el cambio de color (amarillamiento) de la película.

Mientras tanto, en la composición de resina de ácido poliláctico de dicha una forma de realización, la unidad de repetición de ácido poliláctico de la Fórmula Química 1 incluida en el segmento duro de la resina de ácido poliláctico puede referirse a un homopolímero de ácido poliláctico o a una unidad de repetición del homopolímero. Esta unidad de repetición de ácido poliláctico se puede obtener según un procedimiento típico para preparar un homopolímero de ácido poliláctico. Por ejemplo, se puede obtener por el procedimiento de formar una L-lactida o una D-lactida, un diéster cíclico de ácido láctico, a partir de ácido L- o D- láctico y llevando a cabo una polimerización de apertura de anillo de la misma, o por el procedimiento de policondensación directa de ácido L- o D-láctico. Entre ellos, el procedimiento de polimerización de apertura de anillo es preferible porque puede dar la unidad de repetición de ácido poliláctico que tiene un grado más alto de polimerización. Adicionalmente, la unidad de repetición de ácido poliláctico puede ser preparada por copolimerización de L-lactida y D-lactida a una cierta relación de modo que el copolímero se haga no cristalino, pero la unidad de repetición de ácido poliláctico es preferentemente preparada por homopolimerización ya sea de L-lactida o de D-lactida para incrementar la resistencia al calor de la película que comprende la resina de ácido poliláctico. Más específicamente, un material de L-lactida o de D-lactida con pureza óptica de aproximadamente 98% o mayor se puede someter a polimerización de apertura de anillo para dar la unidad de repetición de ácido poliláctico. La pureza óptica más baja podría disminuir la temperatura de fusión (Tf) de la resina de ácido poliláctico.

También, la unidad de repetición de poliuretano polioliol incluida en el segmento blando de la resina de ácido poliláctico tiene una estructura en la que las unidades de repetición de poliéter polioliol de la Fórmula Química 2 están enlazadas linealmente por medio de un enlace de uretano (-C(=O)-NH-). Más específicamente, la unidad de repetición de poliéter polioliol se refiere a un polímero preparado de un monómero como óxido de alquilenol por (co)polimerización de apertura de anillo, o una unidad de repetición del polímero, y puede tener un grupo hidroxilo en su extremo. Este grupo hidroxilo terminal puede hacerse reaccionar con un compuesto de diisocianato para formar un enlace de uretano (-C(=O)-NH-), y así las unidades de repetición de poliéter polioliol están enlazadas linealmente entre sí para producir la unidad de repetición de poliuretano polioliol. Al incluir dicha unidad de repetición de poliuretano polioliol como un segmento blando, la flexibilidad de la película que incluye la resina de ácido poliláctico puede ser mejorada en gran medida. Adicionalmente, la unidad de repetición de poliuretano polioliol hace posible proporcionar la película que tiene excelentes propiedades sin deteriorar la resistencia al calor, la propiedad

antibloqueo, propiedades mecánicas, o transparencia de la resina de ácido poliláctico o la película que incluye la misma.

Por otro lado, ya se conocen copolímeros de ácido poliláctico que comprenden un segmento blando en el que las unidades de repetición de poliéster polioliol están enlazadas por medio de un enlace de uretano, o una composición de resina o una película que incluye la misma. Sin embargo, hay algunos problemas con que la película que incluye el copolímero de ácido poliláctico tiene baja transparencia y alta turbidez debido a la baja compatibilidad entre el poliéster polioliol y el ácido poliláctico. Además, la condición de extrusión de película no es buena porque dichos copolímeros de ácido poliláctico tienen amplia distribución de peso molecular y características pobres de fusión, y así la película producida tiene propiedades mecánicas, resistencia al calor y propiedad antibloqueo insuficientes.

Adicionalmente, es conocido que los copolímeros de ácido poliláctico en los que compuestos de isocianato trifuncionales o con funcionalidad mayor son usados para copolimerizar las unidades de repetición de poliéster polioliol con unidades de repetición de ácido poliláctico en un patrón ramificado, o copolímeros de ácido poliláctico en los que un copolímero de unidades de repetición de poliéster polioliol y unidades de repetición de ácido poliláctico es extendido por una reacción de uretano. Pero, también tienen problemas con que la resistencia al calor, las propiedades mecánicas y la propiedad antibloqueo de la película no son suficientes, porque el tamaño del bloque de la unidad de repetición de ácido poliláctico correspondiente al segmento duro es también pequeño y la condición de extrusión de película no es buena debido a la amplia distribución de peso molecular y características pobres de fusión del copolímero de ácido poliláctico.

Por el contrario, debido a que la resina de ácido poliláctico que comprende una unidad de repetición de ácido poliláctico y una unidad de repetición de poliuretano polioliol en la que múltiples unidades de repetición de poliéster polioliol están enlazadas linealmente por medio de un enlace de uretano, y la composición de resina que incluye la misma tiene alto peso molecular y distribución estrecha de pesos moleculares, puede proporcionar la película que tiene excelentes propiedades mecánicas, resistencia al calor, propiedad antibloqueo y demás, así como excelente flexibilidad debido a la unidad de repetición de poliuretano polioliol. En consecuencia, se descubre que la resina de ácido poliláctico y la composición de resina que incluye la misma según una forma de realización de la presente invención superan los problemas que retenían los copolímeros previos, y pueden ser producidas en películas que muestren excelentes propiedades y flexibilidad mejorada enormemente.

La unidad de repetición de poliéster polioliol y el compuesto de diisocianato pueden hacerse reaccionar entre sí en una relación molar de aproximadamente 1:0,50 a 1:0,99 para el grupo hidroxilo terminal de la unidad de repetición de poliéster polioliol : el grupo isocianato del compuesto de diisocianato para formar la unidad de repetición de poliuretano polioliol. La relación molar de la reacción del hidroxilo terminal de la unidad de repetición de poliéster polioliol y el grupo isocianato de compuesto de diisocianato puede preferentemente variar desde aproximadamente de 1 : 0,60 a 1 : 0,90, y más preferentemente desde aproximadamente de 1 : 0,70 a 1 : 0,85.

Como se explica a continuación, la unidad de repetición de poliuretano polioliol se refiere a un polímero en el que las unidades de repetición de poliéster polioliol están enlazadas linealmente por medio de un enlace de uretano, o una unidad de repetición del polímero, y puede tener un grupo hidroxilo en su terminal. En consecuencia, la unidad de repetición de poliuretano polioliol puede actuar como un iniciador para la formación de la unidad de repetición de ácido poliláctico en el proceso de polimerización. Cuando la relación molar del grupo hidroxilo terminal : grupo isocianato excede aproximadamente de 0,99, el número de grupos hidroxilo terminales de la unidad de repetición de poliuretano polioliol es tan insuficiente ($\text{OHV} < 3$) que la unidad de repetición de poliuretano polioliol no puede actuar adecuadamente como un iniciador. Por otro lado, cuando la relación molar del grupo hidroxilo : el grupo isocianato es muy baja, el grupo hidroxilo terminal de la unidad de repetición de poliuretano polioliol se vuelve muy abundante ($\text{OHV} > 21$) para obtener unidades de repetición de ácido poliláctico y resinas de ácido poliláctico con alto peso molecular.

Mientras tanto, la unidad de repetición de poliéster polioliol puede ser un (co)polímero de poliéster polioliol preparado por (co)polimerización de apertura de anillo de uno o más monómeros de óxido de alquileo, o una unidad de repetición del mismo, por ejemplo. Los ejemplos de monómeros de óxido de alquileo incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y tetrahidrofurano. La unidad de repetición de poliéster polioliol preparada a partir de los monómeros puede ser ejemplificada por una unidad de repetición de polietilenglicol (PEG); una unidad de repetición de poli(1,2-propilenglicol); una unidad de repetición de poli(1,3-propanodiol); una unidad de repetición de politetrametilen glicol; una unidad de repetición de polibutilenglicol; una unidad de repetición de un polioliol copolimerizado a partir de óxido de propileno y tetrahidrofurano; una unidad de repetición de un polioliol copolimerizado a partir de óxido de etileno y tetrahidrofurano; y una unidad de repetición de un polioliol copolimerizado a partir de óxido de etileno y óxido de propileno. Considerando la habilidad para dotar a la película de resina de ácido poliláctico de flexibilidad, la afinidad a la unidad de repetición de ácido poliláctico, y la propiedad de contenido de agua, se puede usar preferentemente como el poliéster polioliol una unidad de repetición de poli(1,3-propanodiol) o politetrametilen glicol.

Adicionalmente, la unidad de repetición de poliéster polioliol puede tener un peso molecular medio numérico de aproximadamente 450 a 9000, y preferentemente aproximadamente de 1000 a 3000. Si el peso molecular de la

unidad de repetición de poliéter polioliol es excesivamente alto o bajo, la flexibilidad o propiedades mecánicas de la película obtenida a partir de resina de ácido poliláctico y la composición de resina de una forma de realización puede ser insuficiente. Además, la productividad de la composición de resina puede disminuir, o la flexibilidad o propiedades mecánicas de la película pueden disminuir.

Y, el compuesto de diisocianato puede ser cualquier compuesto que tiene dos grupos isocianato, con tal de que pueda formar un enlace de uretano con el grupo hidroxilo terminal de la unidad de repetición de poliéter polioliol. Los ejemplos de los compuestos de diisocianato incluyen diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 1,3-xileno, diisocianato de 1,4-xileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-bisfenileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, y diisocianato de difenilmetano hidrogenado. Adicionalmente, se pueden usar sin limitaciones particulares otros diversos compuestos diisocianato conocidos para aquellos con habilidad en la técnica. Considerando la habilidad para dotar a la resina de ácido poliláctico con flexibilidad, se prefiere el diisocianato de 1,6-hexametileno.

Mientras tanto, la resina de ácido poliláctico incluida en la composición de resina de una forma de realización puede comprender un copolímero de bloques en el que dichas unidades de repetición de ácido poliláctico, el segmento duro, están copolimerizadas con dichas unidades de repetición de poliuretano polioliol, el segmento blando. Más específicamente, el grupo carboxilo terminal de la unidad de repetición de ácido poliláctico puede estar enlazado al grupo hidroxilo terminal de la unidad de repetición de poliuretano polioliol por medio de un enlace de éster en el copolímero de bloques. Por ejemplo, la estructura química del copolímero de bloques puede estar representada por la siguiente Fórmula General 1:

[Fórmula General 1]

Unidad de repetición de ácido poliláctico (L)-Ester-Unidad de repetición de poliuretano polioliol (E-U-E-U-E)-Éster-Unidad de repetición de ácido poliláctico (L).

en la que E es una unidad de repetición de poliéter polioliol, U es un enlace de uretano, y Éster es un enlace de éster.

Puesto que la resina comprende un copolímero de bloques en el que la unidad de repetición de ácido poliláctico y la unidad de repetición de poliuretano polioliol están copolimerizadas, la película producida de ella puede tener excelente transparencia, propiedades mecánicas, resistencia al calor o propiedad antibloqueo mientras se suprime la difusión de la unidad de repetición de poliuretano polioliol para dar flexibilidad. Además, puesto que por lo menos algo de la unidad de repetición de ácido poliláctico y de la unidad de repetición de poliuretano polioliol forman un copolímero de bloques, la distribución del peso molecular, la temperatura de transición vítrea (T_v), y la temperatura de fusión (T_f) de la resina de ácido poliláctico se pueden optimizar, y las propiedades mecánicas, flexibilidad, resistencia al calor y demás de la película se pueden mejorar.

Sin embargo, no todas las unidades de repetición de ácido poliláctico incluidas en la resina de ácido poliláctico y la composición de resina necesitan estar en la forma de un copolímero de bloques con la unidad de repetición de poliuretano polioliol, y por lo menos algunas de las unidades de repetición de ácido poliláctico pueden no estar enlazadas a la unidad de repetición de poliuretano polioliol sino que pueden adoptar la forma de un homopolímero de ácido poliláctico. En este caso, la resina de ácido poliláctico adopta una forma mezclada en la que el copolímero de bloques existe junto con un polímero de la unidad de repetición de ácido poliláctico que permanece sin acoplarse con la unidad de repetición de poliuretano, esto es, un homopolímero de ácido poliláctico.

Mientras tanto, la resina de ácido poliláctico puede incluir aproximadamente de 80 a 95 partes en peso del segmento duro y aproximadamente de 5 a 20 partes en peso del segmento blando, preferentemente aproximadamente de 82 a 92 partes en peso del segmento duro y aproximadamente de 8 a 18 partes en peso del segmento blando, y más preferentemente aproximadamente de 85 a 90 partes en peso del segmento duro y aproximadamente de 10 a 15 partes en peso del segmento blando, por 100 partes en peso de la resina de ácido poliláctico total (cuando el homopolímero de ácido poliláctico se incluye opcionalmente, 100 partes en peso de la suma del copolímero de bloques y del homopolímero).

Si el contenido del segmento blando es excesivamente alto, es difícil proporcionar la resina de ácido poliláctico de alto peso molecular y la composición de resina que incluye la misma, y las propiedades mecánicas como la resistencia de la película pueden disminuir. Adicionalmente, la propiedad de deslizamiento, capacidad de trabajo o estabilidad dimensional en el procedimiento de embalaje usando la película puede ser pobre por la temperatura de transición vítrea reducida. Por otro lado, si el contenido del segmento blando es excesivamente pequeño, es difícil mejorar la flexibilidad de la resina de ácido poliláctico y de la película. Particularmente, la temperatura de transición vítrea de la resina de ácido poliláctico es incrementada excesivamente y la flexibilidad de la película se puede deteriorar, y es difícil que la unidad de repetición de poliuretano polioliol del segmento blando funcione apropiadamente como un iniciador, lo que da como resultado una velocidad de conversión de polimerización que disminuye o que impide la formación de resina de ácido poliláctico de alto peso molecular.

La composición de resina de ácido poliláctico de una forma de realización descrita anteriormente incluye un contenido específico de antioxidante en compañía de dicha resina de ácido poliláctico. Dicho antioxidante incluido con un contenido específico puede suprimir un amarillamiento de la resina de ácido poliláctico y puede hacer que el aspecto de la composición de resina y el de la película sean buenos, como se describió anteriormente. Y, el antioxidante puede suprimir la oxidación o degradación térmica del segmento blando.

Como el antioxidante, se pueden usar uno o más antioxidantes seleccionados de un antioxidante impedido a base de fenol, un antioxidante a base de amina, un antioxidante a base de tiol, un antioxidante a base de fosfito, y similar, y también se pueden usar otros diversos antioxidantes conocidos aplicables a una composición de resina de ácido poliláctico.

Debido a que la composición de resina de una forma de realización tiene unidades de repetición de poliéter polioli, tiende a ser oxidada o degradada fácilmente de forma térmica durante la reacción de polimerización a alta temperatura o el procedimiento de extrusión o figuración a alta temperatura. Por lo tanto, como el antioxidante, resulta preferido utilizar estabilizadores térmicos, estabilizadores de polimerización, o antioxidantes descritos anteriormente. Los ejemplos específicos del antioxidante incluyen estabilizadores térmicos basados en ácido fosfórico tales como el ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, o fosfato de trietilo; antioxidantes primarios impedidos basados en fenol tales como 2,6-di-t-butil-p-cresol, 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de octadecilo, tetrabis[metileno-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno, éster dietílico de 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfito, 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenilo) o éster glicólico del ácido bis[3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc-butil-fenil)butanoico]; antioxidantes secundarios basados en amina tales como fenil- α -naftil amina, fenil- β -naftil amina, N,N'-difenil-p-fenileno diamina o N,N'-di- β -naftil-p-fenileno diamina; antioxidantes secundarios basados en tiol tales como disulfuro de dilaurilo, tiopropionato de dilaurilo, tiopropionato diestearilo, mercaptobenzotiazol o disulfuro de tetrametiluram, tetrabis[metileno-3-(lauriltio)propionato]metano; o antioxidantes secundarios basados en fosfito tales como fosfito de trifenilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trisododecilo, difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol o éster tetraquis[2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenílico] del ácido (1,1-bifenil-4,4'-diilbisfosfonoso. Entre ellos, resulta más preferido utilizar un antioxidante basado en fosfito en compañía de otro antioxidante.

Como se describió anteriormente, el contenido del antioxidante incluido en la composición de resina puede ser aproximadamente de 100 a 1500 ppmp, preferentemente aproximadamente de 500 a 1500 ppmp, y más preferentemente aproximadamente de 1000 a 1500 ppmp, por la cantidad de los monómeros usados para formar la unidad de repetición de ácido poliláctico en la composición de resina. Si el contenido del antioxidante es muy bajo, se puede producir un amarillamiento de la resina de ácido poliláctico debido a la oxidación de los componentes flexibles tales como dichos segmentos blandos, y el aspecto externo de la composición de resina y la película puede ser pobre. Por otro lado, si el contenido del antioxidante es muy alto, el antioxidante puede reducir la velocidad de polimerización de lactida y el segmento duro que incluye dicha unidad de repetición de ácido poliláctico puede no formarse apropiadamente, y las propiedades mecánicas de la resina de ácido poliláctico se pueden deteriorar.

Además del antioxidante descrito anteriormente, la resina de ácido poliláctico puede contener diversos aditivos bien conocidos, tal como un plastificante, un estabilizador UV, un agente de bloqueo de color, un agente antibrillo, un desodorante, un retardador de llama, un agente antidesgaste, un agente antiestático, un agente de liberación, un antioxidante, un intercambiador iónico, un pigmento colorante, y partículas inorgánicas u orgánicas, en una cantidad tal para que no tenga influencias negativas sobre las propiedades físicas de la resina.

Los ejemplos del plastificante incluyen plastificantes de éster de ácido ftálico, tales como éster dietílico del ácido ftálico, éster dioctílico del ácido ftálico, y éster dicitclohexílico del ácido ftálico; plastificantes de éster de ácido dibásico alifático, tales como éster di-1-butílico del ácido adípico, éster di-n-octílico del ácido adípico, éster di-n-butílico del ácido sebácico, y éster di-2-etilhexílico del ácido azelaico; plastificantes de éster de ácido fosfórico, tales como éster difenílico y 2-etilhexílico del ácido fosfórico y éster difenílico y octílico del ácido fosfórico; plastificantes de éster de ácido polihidroxi carboxílico, como éster tributílico del ácido acetil cítrico, éster tri-2-etilhexílico del ácido acetil cítrico, y éster tributílico del ácido cítrico; plastificantes de éster alifático, tales como éster metílico del ácido acetil ricinoleico, y éster amílico del ácido esteárico; plastificantes de éster de alcohol polihidroxilado tales como triacetato de glicerina; y plastificantes de epoxi, tales como aceite de soja epoxilado, éster butílico del ácido graso de aceite de linaza epoxilado, y éster octílico del ácido esteárico epoxilado. Y los ejemplos de los pigmentos colorantes pueden ser pigmentos inorgánicos tales como negro de humo, óxido de titanio, y óxido de cinc; y pigmentos orgánicos tales como cianinas, fósforo, quininas, perinonas, isoindolinonas, y tioíndigos. Las partículas inorgánicas u orgánicas pueden ser usadas para mejorar la película en propiedad antibloqueo, y los ejemplos son sílice, sílice coloidal, alúmina, sol de alúmina, talco, mica, carbonato de calcio, poliestireno, polimetacrilato de metilo, y silicio. Además, se pueden emplear diversos aditivos aplicables a las resinas de ácido poliláctico o películas de las mismas, y sus tipos y rutas de adquisición son bien conocidas para aquellos con habilidad en la técnica.

La resina de ácido poliláctico en la composición de resina, por ejemplo, el copolímero de bloques contenido en ella, puede tener un peso molecular medio numérico de aproximadamente 50.000 a 200.000, y preferentemente de aproximadamente 50.000 a 150.000. También, la resina de ácido poliláctico puede tener un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 100.000 a 400.000 y preferentemente de aproximadamente 100.000 a 320.000. Los

pesos moleculares pueden influir en las propiedades mecánicas de la resina de ácido poliláctico. Cuando el peso molecular es muy pequeño, la resina de ácido poliláctico puede ser pobremente procesada en películas al darse un proceso de fusión tal como extrusión porque su viscosidad de la masa fundida es muy baja y la película, aunque se obtiene, tiene propiedades mecánicas pobres como la resistencia. Por otro lado, cuando el peso molecular es

5 excesivamente alto, la resina puede ser procesada en una película con un rendimiento pobre en un proceso de fusión porque su viscosidad de la masa fundida es muy alta.

La resina de ácido poliláctico, por ejemplo, el copolímero de bloques contenido en ella, puede tener una distribución de pesos moleculares (M_p/M_n), definida como una relación de peso molecular medio ponderal (M_p) a peso molecular medio numérico (M_n) de aproximadamente 1,60 a 2,20, y preferentemente aproximadamente de 1,80 a 2,15. Dada tal distribución estrecha de pesos moleculares, la resina de ácido poliláctico tiene viscosidad de masa fundida apropiada y propiedades de fusión de modo que puede ser procesada y extruida en películas en un proceso de fusión. Adicionalmente, en la película hecha de la resina de ácido poliláctico se puede encontrar una propiedad física alta tal como la resistencia. Por el contrario, cuando la distribución de pesos moleculares es muy estrecha

10 (pequeña), la resina de ácido poliláctico puede ser difícil de procesar en una película porque su viscosidad de la masa fundida es muy alta a una temperatura de procesamiento para extrusión. Por otro lado, cuando la distribución de pesos moleculares es muy amplia (grande), la película puede volverse pobre en propiedades físicas tal como resistencia, y la resina puede ser difícil de producir en películas o puede ser pobremente extruida en una película porque su viscosidad de la masa fundida es muy pequeña.

También, la resina de ácido poliláctico puede tener la temperatura de fusión (T_f) de aproximadamente 160 a 178°C, y preferentemente aproximadamente de 165 a 175°C. Si la temperatura de fusión es muy baja, la película realizada en la resina de ácido poliláctico puede ser pobre en resistencia al calor, y si la temperatura de fusión es excesivamente alta, la resina de ácido poliláctico requiere de alta temperatura para un proceso de fusión tal como extrusión, o incrementa la viscosidad, haciendo así difícil el extruir la resina en películas.

20

Adicionalmente, la resina de ácido poliláctico, por ejemplo, el copolímero de bloques contenido en ella, tiene una temperatura de transición vítrea (T_v) de aproximadamente 25 a 55°C, y preferentemente de aproximadamente 30 a 55°C. Puesto que la resina de ácido poliláctico tiene un intervalo por encima de la temperatura de transición vítrea, la película que incluye la composición de resina de una forma de realización de la presente invención puede tener flexibilidad y rigidez optimizadas y se puede usar preferentemente como una película de embalaje. Si la temperatura de transición vítrea de la resina de ácido poliláctico es muy baja, la película muestra una rigidez excesivamente baja, aún cuando puede tener flexibilidad mejorada, y así puede ser pobre en propiedad de deslizamiento, capacidad para ser trabajada, estabilidad dimensional, resistencia al calor o propiedad antibloqueo durante un procedimiento de embalaje que usa la película, y puede ser inadecuada para ser aplicada a una película de embalaje. Por otro lado, la película que presenta una temperatura de transición vítrea excesivamente alta proporciona baja flexibilidad y rigidez excesivamente alta, de modo que puede ser fácilmente doblada y las arrugas de la misma no desaparecen fácilmente, o puede mostrar mala resistencia de adhesión de la interfaz adhesiva a un objeto que va a ser envuelto. Adicionalmente, puede provocar ruido elevado cuando se usa para embalaje, y puede ser difícil de usar como

30 película de embalaje.

Mientras tanto, la composición de resina de una forma de realización de la presente invención puede incluir monómeros residuales (por ejemplo, monómeros de lactida usados para formar la unidad de repetición de ácido poliláctico) de menos de aproximadamente 1% en peso, preferentemente de aproximadamente 0,01 a 0,5% en peso, por el peso de la resina de ácido poliláctico incluida en ella. Puesto que la composición de resina incluye el copolímero de bloques que tiene una característica estructural específica y la resina de ácido poliláctico que incluye la misma, y un contenido específico del antioxidante, la mayoría de los monómeros de lactida usados en el procedimiento de preparación participan en la polimerización y forman la unidad de repetición de ácido poliláctico. Por otro lado, la despolimerización o degradación de la resina de ácido poliláctico de hecho no ocurre. Por lo tanto, la composición de resina de ácido poliláctico de una forma de realización puede mantener los monómeros residuales, por ejemplo los monómeros de lactida residuales, al mínimo.

40

Si el contenido de los monómeros residuales excede aproximadamente de 1% en peso, puede haber un problema de olor en el procedimiento de formación de película que usa la composición de resina, y puede provocar una disminución en la resistencia de la película final debido a la reducción de peso molecular de la resina de ácido poliláctico durante el procedimiento de formación de película, y particularmente, los monómeros pueden difundirse cuando es aplicada para un embalaje de alimento y puede provocar un problema de seguridad.

50

Mientras tanto, la resina de ácido poliláctico puede tener un valor de color-b menor de 6, y preferentemente de 5 o menos, en productos de pellas ("pellets"). Debido a que el amarillamiento de la resina de ácido poliláctico puede ser suprimido por el antioxidante incluido en la composición de resina de una forma de realización con un contenido optimizado, puede tener un valor de color-b menor de 6. Si el valor de color-b de la composición de resina resulta de 6 o superior, el aspecto de la película se empobrece y el valor del producto decae cuando es usado en una película.

60

Mientras tanto, dicha composición de resina de ácido poliláctico puede ser preparada por un procedimiento que incluye las etapas de: (co)polimerizar mediante apertura de anillo uno o más monómeros, tales como óxidos de

65

alquileo para formar un (co)polímero que tiene unidades de repetición de poliéter polioliol; hacer reaccionar el (co)polímero con un compuesto de diisocianato en presencia de un catalizador para formar un (co)polímero que tiene unidades de repetición de poliuretano polioliol; y policondensar un ácido láctico (ácido D- o L- láctico) o polimerizar mediante apertura de anillo una lactida (D- o L-lactida) en presencia de dicho antioxidante y el (co)polímero que tiene las unidades de repetición de poliuretano polioliol.

Particularmente, el ácido poliláctico que tiene excelentes propiedades descritas anteriormente y el copolímero de bloques incluido en él se pueden preparar haciendo reaccionar un (co)polímero que tiene unidades de repetición de poliéter polioliol y un compuesto de diisocianato para preparar un (co)polímero que tiene la unidad de repetición de poliuretano polioliol en el que dichas unidades de repetición de poliéter polioliol están enlazadas linealmente por medio de enlaces de uretano, y hacer reaccionar el mismo con un ácido láctico o una lactida. Además, la composición de resina de ácido poliláctico de una forma de realización incluye un contenido específico del antioxidante de modo que se pueda suprimir la propiedad de amarillamiento. Dicha composición de resina muestra flexibilidad grandemente mejorada debido a la unidad de repetición de poliuretano polioliol y hace posible proporcionar una película que muestra excelentes propiedades mecánicas, resistencia al calor, propiedad antibloqueo, y demás, y tiene buen aspecto debido al amarillamiento suprimido.

Mientras tanto, cuando la unidad de repetición de poliéster polioliol es introducida en el polímero en lugar de la unidad de repetición de poliéter polioliol, o se lleva a cabo una extensión de cadena (o extensión de la ramificación) después de la polimerización del poliéter polioliol y el ácido láctico o lactida cambiando el orden, es difícil preparar el copolímero de bloques que tiene excelentes propiedades descritas anteriormente y la resina de ácido poliláctico que incluye el mismo, y resulta evidente que la composición de resina de una forma de realización de la invención no puede ser obtenida.

En adelante, el procedimiento de preparación de la composición de resina de ácido poliláctico será explicado con mayor detalle.

En primer lugar, un (co)polímero que presenta una unidad de repetición de poliéter polioliol se prepara mediante una polimerización de apertura de anillo de uno o más monómeros tales como un óxido de alquileo, y éste puede ser obtenido según un procedimiento típico de polimerización de (co)polímeros de poliéter polioliol.

Después, el (co)polímero que tiene una unidad de repetición de poliéter polioliol, un compuesto de diisocianato, y un catalizador de reacción de uretano se cargan en un reactor, y se someten a una reacción de uretano mientras se calientan y se agitan. Por medio de esta reacción, dos grupos isocianato del compuesto de diisocianato y los grupos hidroxilo terminales del (co)polímero se pueden combinar para formar enlaces de uretano. Como resultado, se puede formar un (co)polímero que tiene una unidad de repetición de poliuretano polioliol en el que las unidades de repetición de poliéter polioliol están enlazadas linealmente por medio de un enlace de uretano, y sirve como un segmento blando en la resina de ácido poliláctico. En este contexto, el (co)polímero de poliuretano polioliol puede estar en la forma de E-U-E-U-E en la que las unidades de repetición de poliéter polioliol (E) están enlazadas linealmente por medio de un enlace de uretano (U), y que tiene las unidades de repetición de poliéter polioliol en ambos extremos terminales.

La reacción de uretano se puede obtener en presencia de un catalizador de estaño, por ejemplo octoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, o dilaurato de dioctilestaño. Adicionalmente, la reacción de uretano se puede obtener bajo la condición típica de reacción para la preparación de resina de poliuretano. Por ejemplo, el compuesto de diisocianato y el (co)polímero de poliéter polioliol se pueden hacer reaccionar a 70 a 80°C durante 1 a 5 horas en presencia de un catalizador de reacción de uretano en una atmósfera de nitrógeno para producir un (co)polímero que tiene una unidad de repetición de poliuretano polioliol.

A continuación, una composición de resina de ácido poliláctico de una forma de realización que incluye dicho copolímero de bloques (o la resina de ácido poliláctico que incluye el mismo) y un contenido específico del antioxidante se puede preparar por una reacción de policondensación del ácido láctico (ácido D- o L-láctico) o una polimerización de apertura de anillo de la lactida (D- o L-lactida), en presencia del (co)polímero que tiene una unidad de repetición de poliuretano polioliol y un contenido específico del antioxidante. Esto es, según estas polimerizaciones, la unidad de repetición de ácido poliláctico incluida como el segmento duro se forma para preparar la resina de ácido poliláctico mientras que el amarillamiento debido a la oxidación del segmento blando es suprimido por el antioxidante. En este momento, la unidad de repetición de poliuretano polioliol se enlaza a por lo menos algo del grupo terminal de la unidad de repetición de ácido poliláctico para producir el copolímero de bloques.

Como resultado, se puede obtener el copolímero de bloques y la composición de resina, que son bastante diferentes en estructura y características de los copolímeros polilácticos convencionales o copolímeros ramificados que se preparan a partir de un prepolímero que consiste en un poliéter polioliol y un ácido poliláctico por extensión de cadena con un compuesto de diisocianato o por reacción con un compuesto de isocianato tri-funcional, respectivamente. Particularmente, el copolímero de bloques según una forma de realización puede comprender un bloque (segmento duro) en el que las unidades de repetición de ácido poliláctico están enlazadas entre sí en una unidad de masa relativamente grande (peso molecular), de modo que la película hecha de la resina de ácido poliláctico que

comprende el copolímero de bloques puede tener una distribución estrecha de pesos moleculares y una Tv apropiada, y así puede mostrar excelentes propiedades mecánicas y resistencia al calor. Por el contrario, debido a que los copolímeros convencionales deberían de tener una estructura en la que las unidades de repetición de ácido poliláctico con una masa pequeña (peso molecular) se distribuyen alternativa y aleatoriamente junto con las unidades de repetición de poliéter poliol, las películas obtenidas de las mismas no pueden satisfacer las propiedades antes mencionadas tales como temperatura de transición vítrea, y tienen propiedades mecánicas o resistencia al calor pobres. Además, ya que el copolímero de bloques se puede preparar mientras el amarillamiento es suprimido por el antioxidante durante la polimerización, la composición de resina y la película que incluye la misma también pueden exhibir excelente propiedad de aspecto.

La polimerización de apertura de anillo de lactida se puede realizar en presencia de un catalizador metálico tal como un metal alcalino-térreo, un metal de tierras raras, un metal de transición, aluminio, germanio, estaño o antimonio. Más específicamente, el catalizador metálico puede estar en forma de sales de ácido carbónico, alcóxido, haluro, óxido, carbonato, o tetraisopropóxido de titanio. Preferiblemente, como catalizadores metálicos, se pueden usar octoato estannoso, tetraisopropóxido de titanio o trisopropóxido de aluminio.

Puesto que la composición de resina de ácido poliláctico comprende un copolímero de bloques (resina de ácido poliláctico) en el que se combinan los segmentos duros y segmentos blandos específicos, puede exhibir flexibilidad más mejorada mientras muestra biodegradabilidad de la resina de ácido poliláctico. Además, esta estructura puede minimizar la difusión del segmento blando que es responsable de la flexibilidad, y puede evitar enormemente la reducción, inducida por el segmento blando, de propiedades mecánicas, resistencia al calor, transparencia o la propiedad de turbidez de la película.

Además, la resina de ácido poliláctico se incluye con un contenido específico del antioxidante y puede mostrar amarillamiento suprimido en el procedimiento de preparación o uso, y la composición de resina que incluye estos componentes hace posible proporcionar una película de embalaje que tiene propiedades superiores tales como flexibilidad enormemente mejorada y excelente propiedad mecánica mientras que exhibe aspecto y calidad superiores.

Así, según otra forma de realización de la invención, se proporciona una película de embalaje que comprende la resina de ácido poliláctico. La película de embalaje puede ser preferentemente usada como un material de embalaje en diversos campos porque la película es superior en propiedades mecánicas, resistencia al calor, propiedad antibloqueo, transparencia y capacidad para ser trabajada, y puede exhibir flexibilidad y rigidez optimizados y buen aspecto sin amarillamiento, ya que incluye dicha composición de resina de ácido poliláctico.

La película de embalaje puede tener diversos grosores dependiendo de los usos de la misma, y un grosor de 5 a 500 μm . Por ejemplo, cuando la película de embalaje es usada como una película de envolver o envoltura, preferentemente puede tener un grosor de 5 a 100 μm en términos de flexibilidad, capacidad para ser trabajada y resistencia, más preferentemente de 7 a 50 μm , y más preferentemente de 7 a 30 μm .

Y, cuando la película de embalaje con dimensiones de una anchura de 10 mm y una longitud de 150 mm es sometida a un ensayo de tracción usando Instron 1123 UTM a una temperatura de 20°C, una humedad relativa de 65%, y una velocidad de estirado de 300 mm/min. con una distancia entre mordazas de 100 mm, la película de embalaje puede exhibir un módulo de Young total tanto en dirección de la máquina como en dirección transversal de aproximadamente 350 a 750 kgf/mm^2 , preferentemente aproximadamente de 450 a 650 kgf/mm^2 , y más preferentemente aproximadamente de 500 a 600 kgf/mm^2 . Este intervalo de módulo de Young total puede reflejar la flexibilidad y rigidez optimizadas de las películas de embalaje, lo cual parece resultar de las características estructurales y la temperatura de transición vítrea satisfecha en la resina de ácido poliláctico.

Sin embargo, cuando el módulo de Young total es muy bajo, la película puede experimentar fenómenos de esparcimiento o de liberación durante un procedimiento de formación de película, y puede exhibir capacidad para ser trabajada, permeabilidad a gases, propiedad de formación de hendedura, o estabilidad dimensional pobres. Adicionalmente, la propiedad de deslizamiento deficiente provoca una propiedad de liberación pobre o hace difícil usar la película como una película de envoltura porque la película se deforma antes de envolver un producto tal como un recipiente o un alimento. Por otro lado, cuando el módulo de Young total es muy alto, puede permanecer una línea de doblez dando un aspecto pobre una vez que se forma en la película durante el embalaje, o la película puede hacer difícil el embalaje porque la película no se dobla fácilmente al modo de la forma del objeto a embalar.

Y, la película de embalaje puede tener una resistencia a la tracción inicial de 10 kgf/mm^2 o mayor tanto en dirección de la máquina como en dirección transversal, preferentemente una resistencia a la tracción inicial de aproximadamente 12 kgf/mm^2 o mayor, y más preferentemente una resistencia a la tracción inicial de aproximadamente 15 kgf/mm^2 a aproximadamente de 30 kgf/mm^2 , como se ha medido en las mismas condiciones que en el módulo de Young. Si la resistencia a la tracción inicial no alcanza el límite inferior, la película puede exhibir una capacidad pobre para ser trabajada y puede rasgarse fácilmente, dando un riesgo alto de daño del contenido embalado con ella.

También, cuando es tratada durante 1 hora en un horno de aire caliente a 100°C, la película de embalaje puede exhibir una pérdida de peso de aproximadamente 3% en peso o menos, preferentemente aproximadamente de 0,01 a 3,0% en peso, y más preferentemente aproximadamente de 0,05 a 1.0% en peso. Esta propiedad puede indicar que la película de embalaje puede tener propiedades de resistencia al calor y anti-difusión excelentes. Si la tasa de pérdida de peso es mayor que 3% en peso, la película puede tener estabilidad dimensional pobre, y los plastificantes, monómeros residuales o aditivos pueden difundirse de la película, contaminando el contenido embalado con la película.

La película de embalaje puede exhibir turbidez de aproximadamente 3% o menos y transmitancia de luz de aproximadamente 85% o mayor. Preferentemente, puede tener una turbidez de aproximadamente 2% o menos con una transmitancia de luz de aproximadamente 90% o mayor, y más preferentemente una turbidez de aproximadamente 1% o menos con una transmitancia de luz de aproximadamente 92% o mayor. Si la turbidez es muy alta o la transmitancia de luz es muy baja, la película puede hacer difícil identificar fácilmente el contenido embalado con ella, y no permite el aspecto vívido de una imagen impresa cuando es aplicada a una película de múltiples que tiene una capa impresa.

La película de embalaje puede ser proporcionada con unas propiedades necesarias para materiales de embalaje de alimentos, tales como capacidad de sellado térmico, barrera de gas contra vapor de agua, oxígeno o gas de ácido carbónico, capacidad de liberación, capacidad de impresión, y similares, que son requeridas para la película de embalaje, siempre y cuando no deterioren las ventajas de la película de embalaje. Para esto, el polímero responsable de tal propiedad se puede componer con la película o una resina termoplástica tal como una resina acrílica, una resina de poliéster o una resina de silicio, o se pueden aplicar un agente antiestático, un agente tensoactivo, un agente de liberación y demás a por lo menos una superficie de la película de embalaje. También, la película de embalaje se puede formar en una película de múltiples capas mediante coextrusión de otras películas tales como un sellante de poliolefina. La película de embalaje se puede formar igualmente en una película de múltiples capas mediante adhesión o laminación.

Mientras, se puede usar un procedimiento típico para fabricar la película de embalaje mencionada anteriormente. Por ejemplo, la resina de ácido poliláctico se puede formar en una película orientada (una película estirada) por un procedimiento de inflación, un procedimiento de estirado biaxial secuencial, o un procedimiento de estirado biaxial concurrente, seguido de endurecimiento térmico. A este respecto, la formación de una película orientada se puede lograr extruyendo en fundido la resina de ácido poliláctico en estructura de hojas usando una extrusora equipada con una boquilla T, para después enfriar y solidificar el extruido similar a una hoja para formar una película no orientada (película no estirada), y estirar la película no orientada tanto en dirección de la máquina como en dirección transversal.

Las condiciones de estiramiento de la película se pueden ajustar apropiadamente dependiendo de la capacidad de contracción térmica, estabilidad dimensional, resistencia, y módulo de Young. Por ejemplo, en consideración de la resistencia y la flexibilidad del producto final, la temperatura de estirado se puede ajustar preferentemente en un punto por encima de la temperatura de transición vítrea y menor que la temperatura de cristalización de la resina de ácido poliláctico. Además, la relación de estirado puede se puede ajustar para que sea aproximadamente de 1,5 a 10 veces para cada dirección, o puede diferir de la dirección de la máquina a la dirección transversal.

Después de la formación de la película orientada, la película de embalaje se puede lograr finalmente termoendureciendo, y el termoendurecimiento se realiza preferentemente a 100°C o más durante aproximadamente de 10 s para la resistencia y la estabilidad dimensional de la película.

Incluso después de ser almacenada durante un largo periodo de tiempo, la película de embalaje puede tener no sólo excelente flexibilidad y transparencia, sino también propiedades mecánicas suficientes tales como resistencia y propiedad antidifusión. Adicionalmente, la película puede tener biodegradabilidad, que es característica de la resina de ácido poliláctico. Por lo tanto, la película de embalaje se puede aplicar preferentemente a diversos campos de embalaje. Por ejemplo, la película de embalaje se puede aplicar a materiales de embalaje industriales incluyendo multipelículas agrícolas, láminas para proteger la pintura en automóviles, envoltorios de basura, y envoltorios de compost, además de ser usados como, por ejemplo, fundas y envolturas para alimentos y productos de consumo diario, películas de embalaje para alimentos refrigerados/congelados, películas contraíbles de sobreenvoltura, películas de agrupación, películas sanitarias como almohadillas sanitarias o pañales, películas de laminación, películas de embalaje de etiqueta contraíble, y películas de estera para envolver pasteles.

Efecto ventajoso de la invención

Como se ha descrito anteriormente, la presente invención proporciona una resina de ácido poliláctico y una película de embalaje que presenta unas flexibilidad y rigidez optimizadas, excelentes propiedades mecánicas, resistencia al calor, transparencia, propiedad antibloqueo, capacidad de una película para ser trabajada, y similares, a la vez que exhibe biodegradabilidad debido a la naturaleza de la resina de ácido poliláctico. Por lo tanto, la resina de ácido poliláctico y la película de embalaje pueden ser aplicadas a diversos campos como materiales de embalaje,

reemplazando películas de embalaje realizadas en resinas con base de petróleo y haciendo una gran contribución a la prevención de contaminación ambiental.

Detalles para poner en práctica la invención

5 La presente invención será explicada con detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos son proporcionados únicamente para ilustrar la invención, y el alcance de la invención no está limitado por los mismos.

10 * Definiciones de propiedades físicas y procedimientos de medida: Las propiedades físicas declaradas en los siguientes Ejemplos se definen y se miden como sigue.

- 15 (1) NCO/OH: relación molar de "grupo isocianato de compuesto de diisocianato (por ejemplo, diisocianato de hexametileno)/grupo hidroxilo terminal de unidad de repetición de poliéter polioliol (o (co)polímero)" para una reacción para formar unidades de repetición de poliuretano polioliol.
- 20 (2) OHV (KOH mg/g): medido disolviendo la unidad de repetición de poliuretano polioliol (o (co)polímero) en diclorometano, acetilando la unidad de repetición, hidrolizando la unidad de repetición acetilada para generar ácido acético, y valorando el ácido acético con KOH 0,1 N en metanol. Corresponde al número de grupos hidroxilo terminales de las unidades de repetición de poliuretano polioliol (o (co)polímero).
- 25 (3) Mp y Mn (g/mol) y distribución de pesos moleculares (Mp/Mn): medidos aplicando una disolución al 0,25% en peso de resina de ácido poliláctico en cloroformo, y cromatografía de permeación en gel (fabricada por Viscotek TDA 305, Columna: Shodex LF804 * 2ea). El poliestireno se usó como un material estándar para determinar el peso molecular medio ponderal (Mp) y el peso molecular medio numérico (Mn). Una distribución de peso molecular se calculó a partir de Mp y Mn.
- 30 (4) Tv (temperatura de transición vítrea, °C): medida con un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por TA Instruments) mientras se enfría la muestra fundida e incrementando después la temperatura de la muestra a una velocidad de 10°C/minuto. La Tv se determinó a partir del valor medio de la línea tangencial de una curva endotérmica y una línea base.
- 35 (5) Tf (temperatura de fusión, °C): medida con un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por TA Instruments) mientras se enfría la muestra fundida y después se eleva la temperatura de la muestra a una velocidad de 10°C/minuto. La Tf se determinó a partir del valor máximo del pico endotérmico de fusión del cristal.
- 40 (6) Contenido de monómero residual (lactida) (% en peso): medido mediante análisis GC tras disolver 0,1 g de la resina en 4 ml de cloroformo, añadir 10 ml de hexano en ella, y filtrar la misma.
- 45 (7) Contenido de unidad de repetición de poliuretano polioliol (% en peso): el contenido de unidad de repetición de poliuretano polioliol en la resina de ácido poliláctico preparada se midió usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de 600 MHz.
- 50 (8) Color-b de la pella: el valor del color-b de la viruta (pella) de resina se midió usando Chroma meter CR-410 fabricado por Konica Minolta Sensing Co., y se expresó un valor medio de cinco medidas.
- 55 (9) Estado de extrusión: La resina de ácido poliláctico se extruyó a 200 a 250°C en una fase de lámina usando una extrusora de un solo tornillo de 30 mm equipada con una boquilla en forma de T, y la lámina extruida se depositó electrostáticamente sobre un tambor de moldeo enfriado hasta 5°C para preparar una lámina no estirada. En este momento, la viscosidad de la masa fundida de la lámina extruida se midió usando Physica Rheometer (Physica, USA). Con detalle, mientras se mantiene la temperatura inicial del extrusado, se le aplicó una fuerza de cizallamiento mediante un instrumento de tipo placa paralela de 25 mm con una velocidad de cizallamiento (1/s) de 1, durante la cual la viscosidad del complejo (Pa·s) de la resina fundida se midió con el Physica Rheometer. Los estados de viscosidad del fundido (estados de extrusión) se evaluaron según los siguientes patrones.
- 60 ⊙: la viscosidad del fundido es suficientemente buena para llevar a cabo el bobinado alrededor del tambor de enfriamiento, ○: la viscosidad del fundido es ligeramente baja, y el bobinado es posible aunque difícil, ×: la viscosidad del fundido es demasiado baja para bobinarlo.
- 65 (10) Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm²) MD, TD: Una muestra de película con una longitud de 150 mm y una anchura de 10 mm se acondicionó a una temperatura de 20°C y una humedad de 65% de HR por 24 h, y la resistencia a la tracción se midió según ASTM D638 usando una máquina de ensayo Universal (fabricada por INSTRON) a una velocidad de estirado de 300 mm/min. con una distancia de 100 mm entre

ES 2 579 961 T3

mordazas. Se expresó un valor medio de cinco medidas. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.

- 5 (11) Relación de alargamiento (%) MD, TD: La relación de alargamiento se determinó en el momento en el que la película se rasgó en la misma condición que en el ensayo de resistencia a la tracción de (10). Se expresó un valor medio de cinco medidas. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.
- 10 (12) F5 (kgf/mm²) MD, TD: En la curva de esfuerzo-deformación obtenida en el ensayo de resistencia a la tracción de (10), se determinó un valor tangencial en un punto de esfuerzo de 5% de deformación, y se obtuvo un valor de esfuerzo a un 5% de alargamiento a partir de la pendiente tangencial. Se expresó un valor medio de cinco medidas. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.
- 15 (13) F100 (kgf/mm²) MD: En la curva de esfuerzo-deformación obtenida en el ensayo de resistencia a la tracción de (10), se determinó un valor de la tangente en un punto de esfuerzo de 100% de deformación, y se obtuvo un valor de esfuerzo a 100% de alargamiento a partir de la pendiente tangencial. Se expresó un valor medio de cinco medidas. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.
- 20 (14) Módulo de Young (kgf/mm²) MD, TD: La misma muestra de película que en el ensayo de resistencia a la tracción de (10) se midió para determinar el módulo de Young según ASTM D638 usando UTM (fabricado por INSTRON) a una velocidad de estirado de 300 mm/min. con una distancia entre mordazas de 100 mm. Se expresó un valor medio de cinco medidas. Puesto que el módulo de Young, particularmente una suma de valores de módulo de Young medidos en la dirección de la máquina y en la dirección transversal, corresponde a la flexibilidad de la película, un valor de módulo de Young más bajo puede indicar una mayor flexibilidad. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.
- 25 (15) Patrón de onda (línea horizontal): Los grados de los patrones de onda que se producen debido a una diferencia en la viscosidad del fundido cuando se componen dos tipos de resinas con diferentes pesos moleculares o una resina y un plastificante y se extruyen en una película se evalúan en una muestra de película de tamaño A4 según los siguientes criterios.
- 30 (15) Patrón de onda (línea horizontal): Los grados de los patrones de onda que se producen debido a una diferencia en la viscosidad del fundido cuando se componen dos tipos de resinas con diferentes pesos moleculares o una resina y un plastificante y se extruyen en una película se evalúan en una muestra de película de tamaño A4 según los siguientes criterios.
- 35 ☉: sin patrones de onda (líneas horizontales), o: Hasta 3 patrones de onda (líneas horizontales), ×: 5 o más patrones de onda (líneas horizontales).
- 40 (16) Velocidad de pérdida de peso a 100°C (%): Una muestra de película se acondicionó durante 24 h a 23°C y 65% de RH, y se pesó antes del tratamiento térmico. Después, se calentó durante 60 min. en un horno de aire caliente a 100°C, y nuevamente se acondicionó en las mismas condiciones como antes del tratamiento térmico, y se pesó. Se calcularon los porcentajes del peso antes del tratamiento frente a los cambios entre los procesos previos al tratamiento y posteriores al tratamiento.
- 45 (17) Orificio de poro y antidifusión: Después del tratamiento térmico de (15), se observó la superficie de la muestra de película para examinar la generación de orificios de poro. Además, la difusión del plastificante de bajo peso molecular en la superficie de la película se evaluó con sensación táctil en una muestra de película de tamaño A4 según los siguientes criterios.
- 50 ☉: sin orificios de poro ni difusión, o: se observaron hasta 5 orificios de poro y difusión, pero nada serio, ×: 5 o más orificios de poro o difusión seria.
- 55 (18) Turbidez (%) y transmitancia de luz (%): Una muestra de película se acondicionó durante 24 h a 23°C y 65% de HR, y se midió el valor de turbidez medio en tres puntos diferentes según JIS K7136 usando un nefelómetro (Modelo Japan NDH2000).
- 60 (19) Propiedad antibloqueo: La superficie antiestática de una muestra de película se hizo coincidir con la superficie impresa usando una estampación de tipo COLORIT P de hoja de aluminio (Kurz), y se dejó durante 24 h a 40°C a una presión de 1 kg/cm², y después se observó el bloqueo entre la capa antiestática y la superficie de impresión. Basándonos en la observación, la propiedad antibloqueo de la película entre la capa antiestática (capa A) y la superficie de impresión de la hoja metálica de transferencia en molde se evaluó según los siguientes criterios. El comportamiento práctico se garantiza mediante por lo menos o.
- ☉: sin cambios, o: ligero cambio de la superficie (menor que 5%), ×: se defolió en un 5% o mayor.

(20) Amarillamiento de la película: después de machacar la muestra de película con un machacador y llevar a cabo un secado por absorción de la humedad y una cristalización a 120°C, la muestra se fundió a aproximadamente de 200°C y se convirtió en virutas nueva mediante una pequeña extrusora de un solo tornillo (extrusora Rheomics 600, Haake Co.). Se midió la diferencia de valores de color-b antes/después de dicho procedimiento de formación de la película, y el amarillamiento se evaluó según los siguientes criterios.

⊙: 2 o menos, casi nada de amarillamiento, ○: 5 o menos, apareció ligero amarillamiento, ×: mayor que 5, apareció un fuerte amarillamiento.

Los materiales usados en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos son proporcionados como se expone a continuación:

1. Unidad de repetición de poliéter polioli (o (co)polímero) o correspondientes de la misma

- PPDO 2.4: poli(1,3-propanodiol); peso molecular medio numérico 2400
- PPDO 2.0: poli(1,3-propanodiol); peso molecular medio numérico 2000
- PPDO 1.0: poli(1,3-propanodiol); peso molecular medio numérico 1000
- PTMEG 3.0: politetrametilen glicol; peso molecular medio numérico 3000
- PTMEG 2.0: politetrametilen glicol; peso molecular medio numérico 2000
- PTMEG 1.0: politetrametilen glicol; peso molecular medio numérico 1000
- PTMEG 8.0: polietilenglicol; peso molecular medio numérico 8000
- PBSA 11.0: poliéster polioli alifático preparado mediante la policondensación de 1,4-butanodiol, ácido succínico y ácido adípico; peso molecular medio numérico 11.000

2. Compuesto de diisocianato (o isocianato trifuncional o más funcionalizado)

- HDI: diisocianato de hexametileno
- D-L75: Bayer, Desmodur L75 (TRIMETILOL PROPANO + 3 diisocianato de tolueno)

3. Monómero de lactida

- L- o D-lactida: producto fabricado por Purac, pureza óptica de 99,5 % o mayor

4. Antioxidantes, etc.

- TNPP: Fosfito de tris(nonilfenilo)
- U626: Difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol
- S412: Tetraquis[metano-3-(lauril)propionato]metano
- PEPQ: Éster de tetraquis[2,4-bis(1,1-dimetil)fenílico] del ácido (1,1'-bifenil)-4,4'-diilbisfosfonoso
- I-1076: 3-(3,5-Di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo
- O3: Éster glicólico del ácido bis[3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc-butil-fenil)butanoico]

A. Preparación de resinas de ácido poliláctico A a J

Según las instrucciones presentadas en la tabla 1 a continuación, los agentes reaccionantes y el catalizador se alimentaron en un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluentes y un sistema de vacío. Como catalizador, se usó dilaurato de dibutilestano en una cantidad de 130 ppm sobre la base del peso total de los agentes reaccionantes. En una atmósfera de nitrógeno, se llevó a cabo una reacción de uretano a 70°C durante 2 h, y entonces se alimentaron 4 kg de L- (o D-) lactida en el reactor, seguido de cinco veces de enjuague de nitrógeno.

A continuación, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente la L- (o D-) lactida, y el catalizador de 2-etilhexilato de estaño de 120 ppmp por el contenido total de los agentes reaccionantes se diluyó en 500 ml de tolueno y la disolución diluida se alimentó al reactor a través de la entrada de catalizador. A una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C por 2 h, y después se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmp a través de la entrada de catalizador y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar el catalizador. Tras la desactivación del catalizador, se aplicó vacío hasta que la presión alcanzó 0,5 torr para eliminar L- (o D-) lactida sin reaccionar (alrededor de 5% en peso del peso alimentado inicialmente). Se midieron el peso molecular, Tv, Tf, y demás de la resina obtenida, y se dan en la Tabla 1.

10 B. Preparación de resina de ácido poliláctico L

Según las instrucciones presentadas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron polioliol y 4 kg de L-lactida a un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluentes y un sistema de vacío, seguido de cinco veces de enjuague de nitrógeno. Subsiguientemente, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente la L-lactida, y se introdujo en el reactor a través de la entrada de catalizador una dilución de 120 ppmp del catalizador 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno. A una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, tras lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmp a través de la entrada de catalizador y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar el catalizador. Se aplicó vacío hasta que la presión alcanzó 0,5 torr, para eliminar la L-lactida sin reaccionar. Se midieron el peso molecular, Tv, Tf, y demás de la resina obtenida, y se dan en la Tabla 1.

20 C. Preparación de la resina de ácido poliláctico M

Según las instrucciones presentadas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron 6 g de 1-dodecanol y 4 kg de L-lactida a un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluentes y un sistema de vacío, seguido de cinco veces de enjuague de nitrógeno. A continuación, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente la L-lactida, y se introdujo en el reactor a través de la entrada de catalizador una dilución de 120 ppmp del catalizador 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno. A una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, tras lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmp a través de la entrada de catalizador y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar el catalizador. Se aplicó vacío hasta que la presión alcanzó 0,5 torr, para eliminar la L-lactida sin reaccionar. Se midieron el peso molecular, Tv, Tf, y demás de la resina obtenida, y se dan en la Tabla 1.

35 D. Preparación de resina de ácido poliláctico O

Según la instrucción presentada en la tabla 1 a continuación, se alimentaron PBSA polioliol (poliéster polioliol) y HDI en un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluentes y un sistema de vacío, seguido de cinco veces de enjuague de nitrógeno. Como catalizador, se usó dilaurato de dibutilestaño en una cantidad de 130 ppmp basado en el peso total de los agentes reaccionantes. En una atmósfera de nitrógeno, se llevó a cabo una reacción de uretano a 190°C durante 2 h, y después se alimentaron 4 kg de L-lactida al reactor, y se disolvieron completamente a 190°C en una atmósfera de nitrógeno. El 2-etilhexilato de estaño como catalizador de la polimerización de adición, y el dilaurato de dibutilestaño como catalizador de intercambio de éster y/o éster amida, se diluyeron en cantidades de 120 ppmp y 1000 ppmp, respectivamente, basado en el peso total de los agentes reaccionantes, en 500 ml de tolueno, y se añadieron al reactor. A una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 190°C durante 2 h, tras lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmp a través de la entrada de catalizador y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar los catalizadores. Se aplicó vacío hasta que la presión alcanzó 0,5 torr, para eliminar L-lactida sin reaccionar (alrededor de 5% en peso de la cantidad inicial). Se midieron el peso molecular, Tv, Tf, y demás de la resina obtenida, y se proporcionan en la tabla 1.

50 E. Preparación de resina de ácido poliláctico P

Según las instrucciones presentadas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron PEG, 3,6 kg de L-lactida, y 0,4 kg de D-lactida en un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluentes y un sistema de vacío, seguido de cinco veces de enjuague de nitrógeno. A continuación, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente las lactidas, y se alimentó al reactor a través de la entrada de catalizador una dilución de 120 ppmp del catalizador 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno. A una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, tras lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmp a través de la entrada de catalizador y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar el catalizador. Se aplicó vacío hasta que la presión alcanzó 0,5 torr, para eliminar L-lactida sin reaccionar (de aproximadamente 5% en peso de la cantidad inicial). Después, se introdujo HDI y una dilución de 120 ppmp del catalizador dilaurato de dibutilestaño en 500 ml de tolueno a través de la entrada de catalizador al reactor, como se muestra en la Tabla 1. En una atmósfera de nitrógeno, la polimerización se llevó a cabo a 190°C durante 1 h. Se midieron el peso molecular, Tv, Tf, y demás de la resina obtenida, y se dan en la Tabla 1.

F. Preparación de resina de ácido poliláctico Q

5 Según las instrucciones presentadas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron PEG, 3,6 kg de L-lactida, y 0,4 kg de D-lactida en un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluentes y un sistema de vacío, seguido de cinco veces de enjuague de nitrógeno. A continuación, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente las lactidas, y se introdujo en el reactor a través de la entrada de catalizador una dilución de 120 ppmp del catalizador 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno. A una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, tras lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmp a través de la entrada de catalizador y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar el catalizador. Se aplicó vacío hasta que la presión alcanzó 0,5 torr, para eliminar L-lactida sin reaccionar (alrededor de 5% en peso de la cantidad inicial). Después, se introdujo D-175 y una dilución de 120 ppmp del catalizador dilaurato de dibutilestaño en 500 ml de tolueno a través de la entrada de catalizador al reactor, como se muestra en la Tabla 1. En una atmósfera de nitrógeno, la polimerización se llevó a cabo a 190°C durante 1 h. Se midieron el peso molecular, T_v , T_f , y demás de la resina obtenida, y se dan en la Tabla 1.

G. Ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 1, y 6 a 8: formación de película

20 Las resinas de ácido poliláctico preparadas en A a F se secaron a 80°C durante 6 h a una presión reducida de 1 torr, y después se extruyeron en una estructura de lámina usando una extrusora de un solo tornillo de 30 mm provista de una boquilla en forma de T en las condiciones de temperatura mostradas en la Tabla 2. Las láminas extruidas se depositaron electrostáticamente sobre un tambor moldeo enfriado hasta 5°C para dar películas no orientadas (películas no estiradas). Se estiraron hasta 3 veces en una dirección de la máquina entre los rodillos calefactores en las condiciones de estirado mostradas en la Tabla 2. Subsiguientemente, las películas se fijaron con clips, después se estiraron hasta 4 veces en un marco tensador, y se fijaron nuevamente en la dirección transversal, seguido del tratamiento térmico a 120°C durante 60 s para dar una película de resina de ácido poliláctico orientada biaxialmente de 20 μm de grosor. Los resultados de evaluación de las películas se resumen en la Tabla 2.

H. Ejemplo 6 y ejemplos comparativos 2 a 5: formación de película

30 Las composiciones de resina o los polioles mostrados en la Tabla 2 se secaron a 80°C durante 6 h a una presión reducida de 1 torr, y se amasaron en fundido a 190°C en una amasadora de doble tornillo para dar virutas de la composición. Se secaron a 80°C durante 6 h a una presión reducida de 1 torr, y produjeron una película de resina de ácido poliláctico orientada biaxialmente de 20 μm de grosor de la misma manera como en G. Los resultados de la evaluación de las películas se resumen en la Tabla 2.

[TABLA 1]

Resina											
	A	B	C	D	E	F	L	M	O	P	Q
PPDO 2,4 (g)		378,8				542,8					
PPDO 2,0 (g)											
PPDO 1,0 (g)			209,5								
PTMEG 3,0 (g)	386,9				755,5						
PTMEG 2,0 (g)											
PTMEG 1,0 (g)				184,8			2400		800	800	800
PEG 8,0 (g)											
PBSA 11,0 (g)									800		
HDI (g)	13,1	21,2	30,5	15,2	44,4	17,1			9,5	10,1	
D-L75 (g)											14,9
NCO/OH	0,6	0,8	0,9	0,50	0,70	0,45			0,8	0,7	0,65
OHV(KOHmg/g)	10	6	4	20	6	22	47		3	5,5	5,5
TNPP (g)			4								
U626 (g)	2	3			6	0,1		3			
PEPQ (g)				4							
S412 (g)				2							
I-1076 (g)		1									
03 (g)	2										
L-Lactida (g)	4000		4000		4000	4000	4000	4000	4000	3600	3600
D-Lactida (g)		4000		4000						400	400
Contenido de antioxidante (ppmp)	1000	1000	1000	1500	1500	25	0	750	0	0	0
IV (dl/g)	0,95	1,35	1,52	0,64	0,92	0,58	0,2	1,55			
Mn (x1,000, g/mol)	75	122	148	60	70	48	14	128	65	60	55
Mp (x1,000, g/mol)	148	245	315	115	149	90	26	295	185	150	215
MWD	1,97	2,01	2,13	1,92	2,13	1,88	1,86	2,30	2,85	2,50	3,91
Tv(C)	49	42	54	55	31	37	15	65	18	22	17
Tf (°C)	170	168	172	173	164	167	130	176	85,165	145	142
Color b	4	3	2	5	6	8	5	4	13	6	6
Contenido de unidad de repetición de PU poliol (% en peso)	10%	10%	6%	5%	17%	13%	39%	0%	18%	18%	17%
Contenido de monómero residual % en peso)	0,45	0,4	0,3	0,65	0,55	0,5	8	0,3	2,5	1,2	1,5

Como se muestra en la Tabla 1, las resinas A-E fueron resinas de ácido poliláctico (copolímeros de bloques) que se prepararon haciendo reaccionar poli(1,3-propanodiol) que tiene un peso molecular de 1000 a 2400 o politetrametilen glicol que tiene un peso molecular medio numérico de 1000 a 3000 con diisocianato de 1,6-hexametileno a una relación molar de NCO/OHV de 0,5 a 0,99 para dar una unidad de repetición de poliuretano polioliol (o (co)polímero) en las que las unidades de repetición de poliéter polioliol, tal como poli(1,3-propanodiol), estaban enlazadas linealmente, y usando las mismas como un segmento blando y como un iniciador para la polimerización de un segmento duro. Además, la resina de ácido poliláctico se polimeriza en presencia de un contenido específico de antioxidante; se puede reconocer que la resina exhibe un valor de color-b bajo debido al amarillamiento suprimido y a que el contenido de monómero residual es bajo.

En las resinas de ácido poliláctico, se descubrió que la unidad de repetición de poliuretano polioliol (o (co)polímero) tiene un OHV de 3 a 20, de manera que pudieron actuar como un iniciador para la polimerización de las unidades de repetición de ácido poliláctico. Además, las resinas de ácido poliláctico finales A a E tuvieron un peso molecular medio ponderal de 100.000 a 400.000, una distribución de pesos moleculares de 1,80 a 2,15, Tv de 25 a 55°C, y Tf de 160 a 178°C. Dados estos parámetros térmicos, la resina se pudo preparar en virutas, y estas mismas se pudieron producir en películas, ya que las resinas exhiben una viscosidad en fundido adecuada a una temperatura de extrusión de la película, por ejemplo, de 200°C o mayor. Además, se reconoció que apenas se observó amarillamiento debido al bajo contenido de lactida residual en la resina, menor que 1% en peso, y a un valor bajo de color-b menor que 6.

Por el contrario, se reconoció que la resina F, en la que el contenido de la cantidad usada de la unidad de repetición de poliuretano polioliol (o (co)polímero), el segmento blando, fue menor que 5% en peso, mostró una Tv mayor que 55°C. Además, se reconoció que sus valores de color-b fueron relativamente altos debido a que el peso molecular no fue suficiente y el contenido de antioxidante, que fue 25 ppmp, fue menor que la cantidad del monómero (lactida) usada para formar la unidad de repetición de ácido poliláctico.

Y, la resina L fue la resina de ácido poliláctico preparada utilizando directamente un poli(1,3-propanodiol) que tiene un peso molecular de 2000 y un polietilenglicol que tiene un peso molecular de 8000 como iniciador para la polimerización de apertura de anillo de L-lactida, sin una reacción de uretano. En este caso, sin embargo, el OHV del iniciador fue demasiado alto para obtener una resina de ácido poliláctico con un peso molecular medio ponderal deseado. Además, se reconoció que la resina L incluye mucha lactida residual y su Tv fue justamente 15°C y tuvo una baja conversión de polimerización debido a que no incluyó antioxidante. Además, se reconoció que la resina fue demasiado baja en la viscosidad en fundido para ser producida en una película sola a una temperatura de extrusión de la película de 200°C o más.

La resina M fue la resina de ácido poliláctico preparada mediante una polimerización de apertura de anillo de L-lactida usando una pequeña cantidad de 1-dodecanol como iniciador según un procedimiento de preparación convencional de una resina de ácido poliláctico, sin introducir un segmento blando (unidad de repetición de poliuretano polioliol). Esta resina de ácido poliláctico sola se pudo preparar en una película a una temperatura de extrusión de la película de 200°C o mayor. Sin embargo, se encontró que tiene una distribución de pesos moleculares tan grande como 2,30, la cual es muy ancha.

También, la resina O fue el copolímero poliláctico que se preparó empleando un poliuretano formado a partir de una unidad de repetición de poliéster polioliol, tal como PBSA, en lugar de la unidad de repetición de poliéter polioliol, como segmento blando mientras se copolimeriza el poliuretano con lactida en presencia de un catalizador de la polimerización de apertura de anillo, un catalizador de intercambio de éster, y/o un catalizador de intercambio de éster amida. En este copolímero poliláctico, el poliuretano se introdujo aleatoriamente en tamaños de segmentos pequeños y se copolimerizó con la unidad de repetición de ácido poliláctico durante la reacción de intercambio de éster y/o éster amida. La resina O tuvo una distribución de pesos moleculares tan amplia como 2,85, y su Tv fue baja, y su Tf fue igualmente relativamente baja. Además, la resina O no incluyó un antioxidante, y de este modo se reconoció que el contenido de lactida residual fue relativamente alto y el valor de color-b fue considerablemente alto.

Finalmente, las resinas P y Q fueron un copolímero poliláctico (P) o un copolímero ramificado (Q) que se prepararon mediante polimerización de adición de unidades de repetición de poliéter polioliol con lactida para formar un prepolímero, y después se sometió el prepolímero a extensión de la cadena con un compuesto de diisocianato (copolímero P) o a una reacción con un compuesto de isocianato trifuncional (copolímero Q), respectivamente. Las resinas P y Q tuvieron una distribución de pesos moleculares tan amplia como 2,50 y 3,91, y sus Tv fueron bajas, y su Tf también fue relativamente baja. Además, las resinas P y Q no incluyeron un antioxidante, y de este modo se reconoció que el contenido de lactida residual fue relativamente alto y el valor del color-b fue considerablemente alto.

[TABLA 2]

	Ejemplo										Ejemplo Comparativo							
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8				
Resina 1 (% en peso)	A 100	B 100	C 100	D 100	E 100	E 50	M 100	F40	L 40	PDO 10	PBS A10	O 100	P 100	Q 100				
Resina 2 (% en peso)						M 50		M60	M 60	M 90	M 90							
Temp. de extrusión (°C)	220	230	240	200	200	240	240	200	200	200	200	200	200	240				
Visco. en fundido (Pa·s)	1100	1600	2100	580	1000	1400	2000	450	250	1200	1400	1400	1200	1800				
Estado de extrusión	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	X	X	⊙	○	⊙	X	X				
Temp. de estirado (°C)	81	80	80	70	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80				
Tiempo de estirado (s)	20	20	20	30	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20				
Relación de estirado	3x4	3x4	3x4	3x4	3x4	3x4	3x4	3x4	3x4	3x4	3x4	3x4	3x4	3x4				
Grosor de la película (µm)	20	20	20	21	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20				
Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm ²) MD	10	15	18	10	12	17	20	7	2,5	15	9	7	6	14				
Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm ²) TD	13	20	25	14	14	22	26	12	3,1	18	10	8	7	17				
Suma de resistencia a la tracción (kgf/mm ²)	23	35	43	24	26	39	46	19	5,6	33	19	15	13	31				
Tasa de alargamiento (%) MD	117	140	120	144	160	137	124	114	152	145	135	212	210	85				
Tasa de alargamiento (%) TD	70	70	75	78	98	89	86	53	89	66	98	105	98	65				
F5 (kgf/mm ²) MD	5,3	8	10	5	4,8	9,4	9,8	5,1	1,5	8,7	7,9	5	6	11				
F5 (kgf/mm ²) TD	8,1	10	11	7,7	7,8	12	12	9,4	2,1	11	9,8	6,5	6,8	13				
F100 (kgf/mm ²) MD	8,1	15	16	6,7	12	17	17	7,9	1,8	5,6	6,1	4,2	4,5	8,8				
Módulo de Young (kgf/mm ²) MD	236	230	330	212	180	242	386	312	179	338	327	150	160	302				

	Ejemplo								Ejemplo Comparativo							
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8		
Módulo de Young (kgf/mm ²) TD	295	280	418	319	235	300	460	418	419	412	165	175	355			
Suma de modulo de Young (kgf/mm ²)	531	510	748	531	415	542	846	730	420	757	739	315	657			
Patrón de onda	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	X	X	○	○	⊙	X			
Orificio de poro	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	X	X			
Tasa de pérdida de peso a 100°C (%)	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	6	5,1	5,5	7,2	3,8			
Difusión	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	X	X	○	○			
Turbidez (%)	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,7	0,5	0,7	10	14	2,1	1,1			
Transmitancia (%)	94	94	94	94	93	94	94	88	87	89	81	84	85			
Propiedad antibloqueo	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	⊙	⊙	X	○	○	X	X			
Amarillamiento	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	X	X	X	X	X			

5 Como se muestra en la Tabla 2, las películas de los Ejemplos 1 a 5 se prepararon a partir de las composiciones de resina de ácido poliláctico de la presente invención que incluyen un contenido específico del antioxidante y las resinas de ácido poliláctico, que incluyeron el segmento blando (unidad de repetición de poliuretano poliol) en una cantidad de 5 a 20% en peso y que tuvieron las propiedades de valor de color-b bajo, un peso molecular medio ponderal de 100.000 a 400.000, una distribución de pesos moleculares de 1,80 a 2,15, y Tf de 160 a 178°C. Además, la película del Ejemplo 6 se preparó usando la composición en la que se mezclaron juntas la resina de ácido poliláctico de la presente invención (resina E), una resina de ácido poliláctico general (resina M), y el antioxidante.

10 Se descubrió que todas las películas de los Ejemplos 1 a 6 presentan una resistencia a la tracción inicial de 10 kgf/mm² o mayor tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal, lo que indica excelentes propiedades mecánicas. Además, presentaron un módulo de Young total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de 750 kgf/mm² o menos, lo que refleja una flexibilidad excelente. Este intervalo optimizado de módulo de Young total fue útil para mantener un nivel adecuado de rigidez. También, se encontró que eran superiores en diversas propiedades físicas, incluyendo transparencia, turbidez, propiedad antibloqueo, y resistencia al calor, como se demuestra mediante una tasa de pérdida de peso de 3% en peso o menos después del tratamiento durante 1 h en un horno de aire caliente a 100°C, una turbidez de 5% o menos, y una transmitancia de luz de 90% o mayor. Además, las películas de los Ejemplos 1 a 6 tuvieron un buen aspecto y fueron superiores en estabilidad térmica, y el cambio de color-b (amarillamiento) no fue tan severo incluso después del procedimiento de extrusión de la película.

20 Por el contrario, la película del Ejemplo Comparativo 1, que se preparó a partir de resina de ácido poliláctico general M, exhibió un módulo de Young total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal que supera 750 kgf/mm², de manera que la flexibilidad fue muy insuficiente para usar la película como una película de embalaje. Además, el estado de extrusión de la película del Ejemplo Comparativo 3 realizada en resinas M y L juntas fue pobre, debido a la gran diferencia de viscosidad en estado fundido entre las dos resinas. También se encontraron patrones de onda en la película final. Además, el aspecto de la película fue pobre debido a orificios de poro en la película generados por el alto contenido de la lactida residual, y la Tv excesivamente baja de la resina L provocó un problema a la propiedad antibloqueo. Igualmente, la resistencia a la tracción inicial, la transparencia y el amarillamiento fueron pobres.

30 Y, en los Ejemplos Comparativos 4 y 5, las películas se formaron componiendo poli(1,3-propanodiol) que tiene un peso molecular medio numérico de 2400 y un poliéster poliol alifático que tiene un peso molecular medio numérico de 11.000 preparado mediante una policondensación de 1,4-butanodiol, ácido succínico y ácido adípico con resina M como componentes plastificantes, sin usar la unidad de repetición de poliuretano poliol, el segmento blando de la resina. Las películas de los Ejemplos Comparativos 4 y 5 tuvieron alta turbidez y fueron pobres en amarillamiento debido a la dispersión incompleta de los componentes plastificantes en la resina, y se reconoció que los componentes plastificantes se difunden desde la superficie de la película a medida que pasa el tiempo.

40 Además, la resina F del Ejemplo Comparativo 2 tuvo peso molecular bajo y de este modo no se pudo extruir en una película. Sin embargo, fue posible llevar a cabo una extrusión de la película componiendo la misma con la resina de ácido poliláctico general M, que no tuvo segmento blando, pero el estado de extrusión fue pobre y también se encontraron patrones de onda en la película final debido a la gran diferencia de viscosidad en estado fundido entre las dos resinas. Debido a esto la resistencia a la tracción inicial y la transmitancia de las películas también fueron pobres. Además, se reconoció que se produjeron amarillamientos parciales durante la formación de la película debido al bajo contenido de antioxidante.

50 Y, la película del Ejemplo Comparativo 6 se formó de un copolímero que incluye una unidad de repetición de poliéster poliol y que tiene una distribución de pesos moleculares ancha. Esta película exhibió una flexibilidad relativamente buena debido a que los componentes de poliuretano responsables de la flexibilidad se introdujeron aleatoriamente como unidades de segmentos pequeños. No obstante, fue difícil formar la película debido a que exhibió un problema de bloqueo así como una pobre resistencia al calor debido a Tv y Tf bajas, puesto que las unidades de repetición de ácido poliláctico se introdujeron igualmente en tamaños relativamente pequeños. Además, la película tuvo una turbidez alta con baja transparencia debido a la baja compatibilidad entre los poliéster poliols y los ácidos polilácticos, ambos responsables de la flexibilidad. Apareció una distribución de pesos moleculares amplia debido a la reacción de intercambio de éster y/o de éster amida durante la preparación de la resina incurriendo en propiedades de estado fundido no uniformes, y deterioro en el estado de extrusión de la película y propiedades mecánicas.

60 Las películas de los Ejemplos Comparativos 7 y 8 se formaron de las resinas que se prepararon polimerizando por adición poliéter poliol con lactida para formar un prepolímero, y sometiendo después el prepolímero a reacción de poliuretano con compuestos de diisocianato o compuestos trifuncionales o más funcionalizados. Estas resinas también tuvieron una distribución de pesos moleculares amplia, y las unidades de repetición de poliéter poliol en las resinas se enlazaron linealmente mediante enlaces de uretano pero no se satisficieron las características estructurales de la presente invención que incluyen las unidades de repetición de ácido poliláctico de peso molecular relativamente alto como los segmentos duros además. También se encontró que estas películas exhiben una

65

viscosidad en estado fundido no uniforme y propiedades mecánicas pobres. Además, puesto que las características de bloque del segmento duro y del segmento blando de la resina se deterioraron, y la resina tuvo Tf y T_v bajas, la resina tuvo una baja resistencia al calor seguido de dificultades a la hora de formar una película debido a un problema de bloqueo.

5 Además, las películas de los Ejemplos Comparativos 6 a 8 presentaron un aspecto externo bastante deficiente en el estado de película debido al contenido de lactida residual alto y al valor de color-b relativamente alto, y la tasa de pérdida de peso a 100°C fue comercialmente inadecuada. Además, puesto que en las películas de los Ejemplos Comparativos 6 a 8 se necesitó usar catalizadores excesivos en el procedimiento de preparación de las resinas, se indujo la degradación de las resinas de ácido poliláctico en la formación de las películas o el uso. De este modo, 10 resultaron deficientes en el amarillamiento de las películas y generaron orificios de poro y un cambio de peso significativo a temperaturas altas, exhibiendo una estabilidad deficiente.

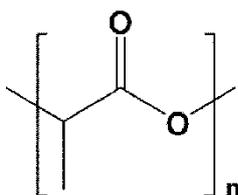
REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de ácido poliláctico, que comprende:

5 una resina de ácido poliláctico que incluye un segmento duro que comprende una unidad de repetición de ácido poliláctico de la fórmula química 1 siguiente, y un segmento blando que comprende una unidad de repetición de poliuretano polioli en la que las unidades de repetición de poliéter polioli de la fórmula química 2 siguiente están unidas linealmente por medio de un enlace de uretano; y

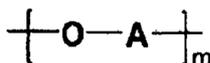
10 un antioxidante de 100 a 1.500 ppmp por la cantidad de los monómeros para formar la unidad de repetición de ácido poliláctico:

[fórmula química 1]



15

fórmula química 2



20

en la que A es un alquileo lineal o ramificado de 2 a 5 átomos de carbono, m es un número entero de 10 a 100, y n es un número entero de 700 a 5.000.

25 2. Composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, en la que la resina de ácido poliláctico presenta un peso molecular medio numérico de 50.000 a 200.000 y un peso molecular medio ponderado de 100.000 a 400.000.

30 3. Composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, en la que la resina de ácido poliláctico presenta una temperatura de transición vítrea (T_v) de 25 a 55°C y una temperatura de fusión (T_f) de 160 a 178°C.

35 4. Composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1,

en la que el enlace de uretano se forma mediante una reacción entre un grupo hidroxilo terminal de las unidades de repetición de poliéter polioli y un compuesto de diisocianato, y

35

las unidades de repetición de poliéter polioli están unidas linealmente mediante el enlace de uretano para formar la unidad de repetición de poliuretano polioli.

40 5. Composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 4, en la que la resina de ácido poliláctico incluye un copolímero de bloques en el que un grupo carboxilo terminal de la unidad de repetición de ácido poliláctico y un grupo hidroxilo terminal de la unidad de repetición de poliuretano polioli están unidos mediante un enlace de éster.

45 6. Composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 5, en la que la resina de ácido poliláctico comprende el copolímero de bloques; y la unidad de repetición de ácido poliláctico que permanece sin unir a la unidad de repetición de poliuretano polioli.

50 7. Composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, en la que la unidad de repetición de poliéter polioli presenta un peso molecular medio numérico de 450 a 9.000.

8. Composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 4, en la que una relación molar del grupo hidroxilo terminal de la unidad de repetición de poliéter polioli y el grupo isocianato del compuesto de diisocianato es 1:0,50 a 1:0,99.

55 9. Composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, en la que la resina de ácido poliláctico comprende 80 a 95 partes en peso del segmento duro y 5 a 20 partes en peso del segmento blando por 100 partes en peso de la resina de ácido poliláctico.

ES 2 579 961 T3

10. Composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, que presenta un valor de color-b inferior a 6.
11. Composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, en la que el contenido de monómero residual es inferior a 1% en peso por el peso de la resina de ácido poliláctico.
- 5 12. Composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, en la que el antioxidante es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste en un antioxidante a base de fenol impedido, un antioxidante a base de amina, un antioxidante a base de tiol, y un antioxidante a base de fosfito.
- 10 13. Película de embalaje, que incluye la composición de resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1.
14. Película de embalaje según la reivindicación 13, que presenta un grosor de 5 a 500 μm .
- 15 15. Película de embalaje según la reivindicación 13, que presenta un módulo de Young total en la dirección de la máquina y en la dirección transversal de 350 a 750 kgf/mm^2 , una resistencia a la tracción inicial de 10 kgf/mm^2 o superior, una tasa de pérdida de peso de 0,01 a 3,0% en peso bajo tratamiento durante 1 h en un horno de aire caliente a 100°C, una turbidez de 3% o inferior, y una transmitancia de luz de 85% o superior.