

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 520**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18** (2006.01)

**B29C 55/12** (2006.01)

**B29C 55/16** (2006.01)

**C08L 67/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2013 PCT/GB2013/053426**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14102544**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2013 E 13815825 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2935416**

54 Título: **Películas para envasado y etiquetado**

30 Prioridad:

**24.12.2012 GB 201223376**

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

**02.04.2018**

73 Titular/es:

**INNOVIA FILMS LIMITED (100.0%)  
Station Road  
Wigton Cumbria CA7 9BG, GB**

72 Inventor/es:

**HEWITT, JONATHAN CHARLES EDWARD y  
KONKEL, CHRISTOPHER STEWART**

74 Agente/Representante:

**SALVA FERRER, Joan**

ES 2 661 520 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

Películas para envasado y etiquetado

La presente invención se refiere a películas poliméricas para envasado y etiquetado y los métodos para su producción y uso. En particular, la invención se refiere a películas de ácido poliláctico orientado (OPLA) y de ácido poliláctico biaxialmente orientado (BOPLA).

El ácido poliláctico (PLA), también conocido como polilactida, es un biopolímero derivado del ácido láctico o láctido que se presenta en dos formas enantioméricas, D y L. Los polímeros derivados de la forma L pura se pueden designar como PLLA y los polímeros derivados de la forma D pura se pueden designar como PDLA. Los polímeros derivados de fuentes monoméricas D y L mixtas se pueden designar como PDLLA. Recientemente, se ha hecho comercialmente factible fabricar PLLA y PDLA ópticamente puros.

Actualmente, la mayoría de las películas de BOPLA comercialmente disponibles se fabrican a partir de almidón de maíz y son copolímeros de ácido láctico L y D y/o mesoláctido. La relación entre los dos polímeros afecta, entre otras cosas, al punto de fusión y al grado de cristalinidad de las películas. El punto de fusión puede variar de alrededor de 150°C a alrededor de 170°C según la relación entre PLLA y PDLA. A modo de comparación, el punto de fusión del PLLA y el PDLA ópticamente puros es de aproximadamente 180°C.

El PLLA y el PDLA ópticamente puros se pueden cristalizar rápidamente con un grado de cristalinidad relativamente alto. El punto de fusión de un polímero ópticamente puro, su velocidad de cristalización y su grado de cristalinidad pueden ser alterados o controlados mediante su combinación con un enantiómero opuesto - p.ej. al combinar una cantidad de PDLA con PLLA o viceversa.

Otra característica de los enantiómeros de PDLA y PLLA es que cuando se combinan entre sí pueden formar un estereocomplejo, que se cree es posible porque las dos estructuras helicoidales opuestas son capaces de unirse. La forma de estereocomplejo tiene un punto de fusión significativamente más alto (aproximadamente 230°C) que las formas puras o las formas copolímeras a las que se hizo referencia anteriormente.

El documento WO2008057214 divulga un método para producir una película de PLA, donde la resina de PLA (una mezcla de "PLLA de alto peso molecular" y "PDLA de alto peso molecular") se calienta a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea de la resina de PLA y la temperatura de fusión cristalina más alta la resina de PLA, seguido del termoformado de la lámina calentada en un molde para formar un artículo termoformado.

Las patentes EP1867679 y US7993745 divulgan métodos para producir una película de PLA que implican preparar una mezcla uniforme de ciertas proporciones de PLLA y PDLA a temperaturas de entre 230°C y 260°C, estirar al menos uniaxialmente la película y luego tratarla térmicamente a una temperatura entre 140 y 220°C durante 1 segundo o más.

El documento EP2330148 divulga una película de PLA que se prepara a partir de una mezcla de PLLA y PDLA (cada componente puede incluir parte del otro componente), que se obtiene al fundir una combinación de PLLA y PDLA a temperaturas de entre 220 y 200°C, estirar la película y luego tratarla a una temperatura de entre 90 y 210°C.

El documento EP1609819 divulga una composición de resina que contiene poli(ácido láctico) y un éster de celulosa. La composición de resina se obtiene al fundir un polímero de poli(ácido láctico) con un peso molecular promedio de 50.000 o superior y un éster de celulosa.

El documento EP 2469618 divulga un material polimérico piezoeléctrico, que comprende un polímero quiral helicoidal que tiene un peso molecular promedio de 50.000 a 1.000.000 y actividad óptica. El material polimérico piezoeléctrico tiene una cristalinidad que se obtiene mediante un método de DSC de entre 40% y 80%; una turbidez de transmisión con respecto a la luz visible de 0% a 40%; una orientación molecular estandarizada de 3,5 a 15,0 y un producto de la cristalinidad y la orientación molecular estandarizada de 100 a 700.

Dependencia de la temperatura de la transición cristalina de la mezcla altamente orientada de poli(L-láctido)/poli(D-láctido): El estudio de dispersión de rayos X de sincrotrón in situ Polymer 54 (2013) 964-971 divulga una investigación sobre la formación dinámica y la transición de cristales sc en la película estirada de PLLA/PDLA. Se encontró que, a temperatura ambiente, la película original estirada de PLLA/PDLA consistía únicamente en cristales  $\alpha$ ; sin embargo, con el aumento de la temperatura, se formaron dos poblaciones de cristales sc a diferentes temperaturas a partir de la región amorfa orientada y los cristales  $\alpha$  fundidos en la muestra altamente orientada.

El documento JP2008248162 divulga una película de ácido poliláctico que se obtiene por extrusión en estado fundido de una composición de ácido poliláctico que se obtiene por fusión de un ácido poli-L-láctico y un ácido poli-D-láctico, donde la película tiene un grado de cristalización estereocomplejo medido por un calorímetro de barrido diferencial superior al 90% y una turbidez inferior al 2%.

El documento EP2330148 divulga una película de ácido poliláctico que se obtiene por extrusión en estado fundido de ácido poliláctico (A) preparado mediante la fusión de ácido poliláctico (B), que comprende una unidad de ácido L-láctico como ingrediente principal, y ácido poliláctico (C), que comprende una unidad de ácido D-láctico como

ingrediente principal, en una relación de peso específico, donde la película de ácido poliláctico tiene (a) una tasa de cristal estereocomplejo (S) definida por la siguiente ecuación (i) de 90% o más:

$$S = \Delta H_{msc} / \Delta H_{msc} + \Delta H_{mh} \times 100$$

5 (en la ecuación anterior,  $\Delta H_{mh}$  es la entalpía de fusión del pico de fusión de cristales de punto de fusión bajo a una temperatura inferior a 190°C que se obtiene mediante medición de calorímetro de barrido diferencial (DSC) y  $\Delta H_{msc}$  es la entalpía de fusión del pico de fusión de cristales de punto de fusión elevado a una temperatura de 190°C o superior que se obtiene por medición DSC); (b) una turbidez del 10% o menos y (c) un cambio de turbidez del 5% o menos después de calentarse a 140°C durante 10 minutos.

10 Otros documentos de la técnica anterior relacionados con la fabricación de películas orientadas de PLA incluyen US2003038405, US7670545, EP1735373, US7615183, US8263197, EP2025703, JP157408, JP8073628, JP2003-103628 y WO9204413.

15 Uno de os objetos de la presente invención es proporcionar formas mejoradas de películas de BOPLA que exhiban niveles mejorados de estabilidad térmica en comparación con películas actuales comercialmente disponibles y que, sin embargo, mantienen propiedades ópticas y mecánicas satisfactorias, en particular, con respecto a transparencia y flexibilidad. Un objeto particular de la invención es proporcionar películas que incorporen un estereocomplejo de PLLA y PDLA.

20 De conformidad con la presente invención, se proporciona una película de PLA orientada, dimensionalmente estable y transparente, que tiene un valor de turbidez menor que el 3% y exhibe cristalinidad inducida por tensión que se ha orientado a partir de un estado sustancialmente no cristalino mediante el estiramiento de la película hasta alcanzar un área más de tres veces mayor que su área original.

Por "sustancialmente no cristalino" se entiende preferiblemente que la película es al menos 90% amorfa; preferiblemente, 95% amorfa; más preferiblemente, al menos 98% amorfa y aún más preferiblemente, al menos 99% amorfa. Las películas que son 100% amorfas antes del estiramiento también se contemplan dentro del alcance de la invención.

25 Hemos encontrado que las propiedades ópticas y/o mecánicas de la película orientada se mejoran significativa y beneficiosamente si en el punto de orientación, la película es sustancialmente no cristalina. En otras palabras, es deseable obstaculizar o prevenir la formación de cristales en la película no estirada (es decir, no orientada). Una forma de lograr esto cuando la película se hace por extrusión seguida de estiramiento (como en el caso de un proceso preferido de conformidad con la presente invención, como se explica a continuación) es enfriar el extruido.  
30 Preferiblemente, el enfriamiento se efectúa inmediatamente después de la extrusión, por ejemplo, no más de 10 minutos, no más de 5 minutos, no más de 1 minuto, no más de 30 segundos o no más de 10 segundos después de la extrusión. Preferiblemente, el producto extruido se enfría mediante un medio que tiene una capacidad calorífica superior a la del aire, al hacer que entre en contacto con el producto extruido inmediatamente (como se define en los términos preferentes anteriores) después de la extrusión. El agua es uno de esos medios adecuados; muchos otros serán evidentes para el destinatario entendido. Preferiblemente, la temperatura del medio de enfriamiento se mantiene al menos aproximadamente 50°C; más preferiblemente, al menos aproximadamente 100°C; aún más preferiblemente, al menos aproximadamente 125°C e incluso más preferiblemente, al menos aproximadamente 150°C por debajo de la temperatura del producto extruido en la fusión.

40 Otras formas de asegurar una no cristalinidad sustancial en la película antes del estiramiento pueden ser evidentes para el destinatario entendido.

45 En una realización de la invención, la película se orienta por estiramiento simultáneo en cada una de las direcciones transversal y longitudinal. Sin embargo, las películas estiradas secuencialmente también están dentro del alcance de la invención, es decir, películas que se estiran primero en una u otra de las direcciones transversal o longitudinal y, posteriormente, en la otra dirección. Las películas orientadas monoaxialmente también se contemplan dentro del alcance de la presente invención.

50 Hemos encontrado que las características combinadas que resultan de estirar la película desde un estado sustancialmente no cristalino y asegurar que la relación de estiramiento del área sea mayor que 3 proporcionan de manera confiable y consistente películas con propiedades ópticas y mecánicas deseables, como se especifica más particularmente a continuación. Preferiblemente, cuando la película se estira biaxialmente, la película se estira en al menos 2, más preferiblemente, al menos 2,5 y aún más preferiblemente, al menos 3 veces sus dimensiones originales tanto en la máquina como en las direcciones transversales. Preferiblemente, cuando la película se estira monoaxialmente, la película se estira en al menos 10, más preferiblemente, al menos 11 y aún más preferiblemente, al menos 12 veces su dimensión en la dirección estirada.

55 Como consecuencia de la relación de estiramiento y/o velocidad de estiramiento, las películas orientadas uniaxialmente de conformidad con la presente invención exhiben birrefringencia, por ejemplo, una birrefringencia de al menos aproximadamente 200 nm, al menos aproximadamente 500 nm, al menos aproximadamente 1000 nm, al menos aproximadamente 1500 nm o al menos aproximadamente 2000nm.

Sin intención de estar limitados por dicha teoría, postulamos que la velocidad de estiramiento, así como la relación de estiramiento son importantes para producir películas con buenas propiedades ópticas y mecánicas. Facilitar la formación de estereocomplejo en la película permite que la película sobreviva a una temperatura de recocción relativamente alta y a la posterior relajación de tensión de la película, lo que deriva en propiedades de bajo encogimiento. Una relación de estiramiento y una velocidad de estiramiento suficientes orientan las moléculas del polímero y facilitan la formación de estereocomplejos, ya sea inducida por la tensión o por formación en la etapa de recocción. La velocidad de estiramiento en al menos una de las direcciones de orientación transversal o de la máquina debería ser preferiblemente superior a aproximadamente 150  $\mu\text{m/s}$ ; más preferiblemente, superior a aproximadamente 500  $\mu\text{m/s}$ ; incluso más preferiblemente, superior a aproximadamente 1000  $\mu\text{m/s}$ ; aún más preferiblemente, superior a aproximadamente 5000  $\mu\text{m/s}$  e incluso más preferiblemente superior a aproximadamente 10.000  $\mu\text{m/s}$  para formar películas con buenas propiedades tanto ópticas como mecánicas.

El valor de turbidez (es decir, la turbidez gran angular) de la película medida de conformidad con ASTM D 1003 mediante el uso de un dispositivo BYK Gardner Haze Gard Plus es opcional o preferiblemente menor que 2,9%, opcionalmente o más preferiblemente menor que 2,8%, opcionalmente o más preferiblemente menor que 2,5%; opcionalmente o más preferiblemente menor que 2,0%; opcionalmente o aún más preferiblemente menor que 1,5%; opcionalmente o más preferiblemente menor que 1,0%.

Las películas de la invención muestran opcional o preferiblemente una claridad medida de conformidad con ASTM D1003 mediante un dispositivo BYK Gardner Haze Gard Plus de al menos aproximadamente 95%, opcional o preferiblemente al menos aproximadamente 96%, opcional o más preferiblemente al menos aproximadamente 97%.

Opcional o preferiblemente, la película se orienta al estirar la película a una relación de estiramiento de área de al menos cuatro; opcional o más preferiblemente al menos cinco; opcional o aún más preferiblemente al menos seis.

La película puede orientarse biaxialmente por estiramiento simultáneo en cada una de las direcciones transversal o longitudinal. Sin embargo, hemos encontrado que también es posible asegurar que la película tiene propiedades ópticas y mecánicas adecuadas mediante procesos que implican el estiramiento secuencial de la película. La película puede estirarse al menos aproximadamente 1,5 veces; opcional o preferiblemente al menos aproximadamente 2 veces; opcional o preferiblemente al menos aproximadamente 2,5 veces; opcional o preferiblemente al menos aproximadamente 3 veces; opcional o preferiblemente al menos aproximadamente 3,5 veces; opcional o preferiblemente al menos aproximadamente 4 veces; opcional o preferiblemente al menos aproximadamente 5 veces; opcional o preferiblemente al menos aproximadamente 6 veces sus dimensiones originales en una o ambas direcciones transversales y longitudinales. La película se puede estirar en la misma o en diferentes cantidades en cada una de las direcciones transversal o longitudinal. Alternativamente, la película se puede orientar monoaxialmente.

Por "dimensionalmente estable" se entiende opcional o preferiblemente que la película de la invención exhibe un encogimiento longitudinal (en la dirección de la máquina) inferior al 2%; opcional o preferiblemente inferior al 1,5%; opcional o más preferiblemente inferior al 1,25% y opcional o más preferiblemente inferior al 1,0% a 80°C. Alternativamente, o al mismo tiempo, la película de la invención muestra un encogimiento longitudinal (en la dirección de la máquina) inferior al 5%; opcional o preferiblemente inferior al 4%; opcional o más preferiblemente inferior al 3% y opcional o más preferiblemente inferior 2,0% a 120°C. Alternativamente, o al mismo tiempo, la película de la invención exhibe un encogimiento longitudinal (en la dirección de la máquina) inferior al 10%; opcional o preferiblemente inferior al 7%; opcionalmente o más preferiblemente inferior al 5% y opcional o más preferiblemente inferior al 3,0% a 150°C.

Alternativamente, o al mismo tiempo, la película de la invención exhibe un encogimiento longitudinal (en la dirección de la máquina) inferior al 20%; opcional o preferiblemente inferior al 15%; opcional o preferiblemente inferior al 10% y opcional o preferiblemente inferior al 5,0% a 180°C.

Alternativamente, o al mismo tiempo, por "dimensionalmente estable" se entiende opcional o preferiblemente que la película de la invención exhibe un encogimiento transversal inferior al 2%; opcional o preferiblemente inferior al 1,5%; opcional o más preferiblemente inferior al 1,25% y opcional o más preferiblemente inferior al 1,0% a 80°C. Alternativamente, o al mismo tiempo, la película de la invención muestra un encogimiento transversal inferior al 5%; opcional o preferiblemente inferior al 4%; opcional o más preferiblemente inferior al 3% y opcional o más preferiblemente inferior 2,0% a 120°C. Alternativamente, o al mismo tiempo, la película de la invención exhibe un encogimiento transversal inferior al 10%, opcional o preferiblemente inferior al 7%; opcional o preferiblemente inferior al 5% y opcional y más preferiblemente inferior al 3,0% a 150°C. Alternativamente, o al mismo tiempo, la película de la invención exhibe un encogimiento transversal inferior al 20%; opcional o preferiblemente inferior al 15%; opcionalmente o más preferiblemente inferior al 10% y opcional o más preferiblemente inferior al 5% a 180°C.

Las películas de la invención opcional o preferiblemente comprenden cristalinidad en forma de un estereocomplejo de PLLA cristalino y PDLA cristalino. Opcionalmente, los cristales de PLLA y/o PDLA de forma  $\alpha$  pueden estar presentes en la película. Sin embargo, se prefiere que dichos cristales de forma  $\alpha$  estén presentes en la película (si es que están presentes) en cantidades de inferiores al 30% (en peso) de la cantidad de estereocomplejo presente; opcional o preferiblemente inferiores al 20% (en peso); opcional o más preferiblemente inferiores al 10% (en peso) y opcional o más preferiblemente inferiores al 5% (en peso). La forma estereocompleja tiene un punto de fusión de

aproximadamente 220°C, mientras que las formas  $\alpha$  tienen puntos de fusión de aproximadamente entre 160°C y 170°C.

Sin intención de estar limitados por dicha teoría, creemos que una pequeña cantidad de la cristalinidad estereocompleja presente en la película se puede formar durante el estiramiento de la película, es decir, la cristalinidad estereocompleja es inducida por la tensión. Sin embargo, es posible que la mayor parte de la cristalinidad estereocompleja se forme durante la recocción de la película, luego del estiramiento.

De conformidad con la presente invención, también se proporciona un procedimiento para la fabricación de las películas identificadas anteriormente en el presente documento. Dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

5 a. extruir una mezcla de un primer PLA rico en unidades de repetición de L-lactato (opcionalmente PLLA) y un segundo PLA rico en unidades de repetición de D-lactato (opcionalmente PDLA) a una temperatura de al menos aproximadamente 220°C para proporcionar un producto extruido;

b. enfriar el producto extruido directamente después de la extrusión a una temperatura inferior a aproximadamente 65°C para dificultar o evitar la formación de cristales en el producto extruido;

15 c. recalentar el producto extruido enfriado a una temperatura de al menos aproximadamente 65°C y, posteriormente, estirar de inmediato la película para aumentar su área por lo menos tres veces para introducir orientación y cristalinidad en la película: la cristalinidad en la forma  $\alpha$ -cristalina y/o en la forma de un estereocomplejo de PLLA y/o PDLA; y

d. fijar por calor la película cristalina estirada y orientada a una temperatura de al menos aproximadamente 170°C para fundir al menos una parte de cualquier  $\alpha$ -cristalinidad en la película y opcionalmente introducir cristalinidad estereocompleja o cristalinidad estereocompleja adicional en la película.

20 El primer PLA utilizado en la mezcla puede ser PLLA puro. Sin embargo, opcional o preferiblemente puede comprender un copolímero de PLA rico en unidades de repetición de L-lactato. Dicho copolímero de PLA puede incluir al menos una cantidad menor de un componente D-láctido en su composición monomérica, por ejemplo, de aproximadamente 0,1% en moles a aproximadamente 10% en moles de D-láctido o de aproximadamente 0,5% en moles a aproximadamente 5% en moles de D-láctido.

25 El segundo PLA utilizado en la mezcla puede ser PDLA puro. Sin embargo, opcional o preferiblemente puede comprender un copolímero de PLA rico en unidades de repetición de D-lactato. Dicho copolímero de PLA puede incluir al menos una cantidad menor de un componente L-láctido en su composición monomérica, por ejemplo, de aproximadamente 0,1% en moles a aproximadamente 10% en moles de L-láctido o de aproximadamente 0,5% en moles a aproximadamente 5% en moles de L-láctido.

30 La mezcla del primer PLA (que incluye opcionalmente cantidades menores de isómero D) y el segundo PLA (que incluye opcionalmente cantidades menores de isómero L) puede comprender hasta aproximadamente el 90% en peso de unidades de repetición de L-lactato, por ejemplo, hasta aproximadamente el 80% en peso de unidades de repetición de L-lactato o hasta aproximadamente el 70%, 60% o 50% en peso de unidades de repetición de L-lactato.

35 La mezcla del primer PLA (que incluye opcionalmente cantidades menores de isómero D) y el segundo PLA (que incluye opcionalmente cantidades menores de isómero L) puede comprender hasta aproximadamente el 90% de unidades de repetición de D-lactato, por ejemplo, hasta aproximadamente el 80% en peso de unidades de repetición de D-lactato o hasta aproximadamente el 70%, 60% o 50% en peso de unidades de repetición de D-lactato.

40 El primer PLA (que incluye opcionalmente cantidades menores de isómero D) y el segundo PLA (que incluye opcionalmente cantidades menores de isómero L) pueden estar presentes en la mezcla en una relación (primer PLA:segundo PLA) de entre 99:1 y 1:99. Preferiblemente, la mezcla comprende una relación (primer PLA: segundo PLA) de entre 90:10 y 90:10, entre 80:20 y 20:80, entre 70:30 y 30:70 o entre 60:40 y 40:60. Una mezcla preferida puede comprender una relación (primer PLA: segundo PLA) de 50:50.

45 Alternativamente, o al mismo tiempo, la mezcla puede comprender el primer PLA (que incluye opcionalmente cantidades menores de isómero D) en una cantidad de al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 75%, al menos el 80% o al menos 85% en peso de la mezcla. La mezcla puede comprender el segundo PLA (que incluye opcionalmente cantidades menores de isómero L) en una cantidad equivalente al 50% o menos, el 40% o menos, el 30% o menos, el 25% o menos, el 20% o menos o el 15% o menos en peso de la mezcla.

50 Los inventores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que una película de PLA con buenas propiedades ópticas y de encogimiento puede formarse a partir de una mezcla de un primer PLA (como se describe anteriormente) y un segundo PLA (como se describe anteriormente), donde el segundo PLA está presente en una cantidad del 50% o menos en peso de la mezcla. Inesperadamente, se ha encontrado que una película que comprende una cantidad del segundo PLA tan pequeña como el 12,5% en peso de una mezcla mantiene buenas propiedades ópticas y de encogimiento. Esto puede proporcionar enormes beneficios económicos.

55 La temperatura de extrusión es opcional o preferiblemente al menos aproximadamente 230°C; opcional o más preferiblemente al menos aproximadamente 240°C; opcional o más preferiblemente al menos aproximadamente

250°C. Un intervalo preferido de temperatura de extrusión es de 240°C a 260°C. Preferiblemente, la temperatura de extrusión no supera sustancialmente los 270°C para evitar el riesgo de descomposición del polímero a la temperatura de extrusión.

5 La temperatura de enfriamiento es opcional o preferiblemente inferior a aproximadamente 55°C; opcional o más preferiblemente inferior a aproximadamente 45°C y opcional o más preferiblemente inferior a aproximadamente 40°C. El rango de temperatura de enfriamiento preferido es de 30°C a 40°C. Preferiblemente, el material extruido se enfría desde la temperatura de extrusión hasta la temperatura de enfriamiento en menos de 1 minuto; preferiblemente, en menos de 45 segundos; más preferiblemente, en menos de 30 segundos; aún más preferiblemente, en menos de 15 segundos y más preferiblemente, en menos de 10 segundos o incluso en menos de 5 segundos

10 La temperatura de recalentamiento a la que se calienta la película inmediatamente antes del estiramiento es opcional o preferiblemente de al menos aproximadamente 70°C; opcionalmente o más preferiblemente, al menos aproximadamente 75°C y opcional o más preferiblemente, en el intervalo de aproximadamente 75°C a aproximadamente 85°C.

15 La fijación por calor de la película se lleva a cabo opcional o preferiblemente a una temperatura de al menos aproximadamente 175°C; opcional o más preferiblemente, a una temperatura de al menos aproximadamente 180°C y opcional o más preferiblemente a una temperatura de al menos aproximadamente 185°C. Un rango preferido de temperaturas para la etapa de fijación por calor es de 190°C a 210°C.

20 El material extruido después del enfriamiento pero antes del estiramiento es preferiblemente sustancialmente amorfo. Hemos encontrado que la naturaleza amorfa del extruido antes del estiramiento proporciona ventajas significativas en relación con las propiedades ópticas y/o mecánicas finales de la película. Es ventajoso orientar (mediante estiramiento) las moléculas poliméricas en la película antes de que se produzca una cristalización sustancial. La cristalización se produce durante y/o después del estiramiento y da lugar a películas con excelentes propiedades mecánicas y ópticas. Estas propiedades se mejoran aún más al asegurar que el estiramiento se realice simultáneamente en las direcciones longitudinal y transversal.

25 Se piensa (aunque la siguiente explicación se proporciona meramente para ayudar a comprender los procesos probables detrás de la invención y no debe interpretarse que limita la invención de ninguna manera) que al enfriar lentamente la masa fundida, las esferulitas cristalinas se nuclearán y crecerán en grandes centros de dispersión de luz, lo que da como resultado un fundido muy turbio. Al enfriarse rápidamente, no hay tiempo suficiente para que el PLA comience ese proceso o para que las esferulitas crezcan a un tamaño significativo antes de que caiga por debajo de su T<sub>g</sub> y la estructura se congele. Además, la naturaleza del polímero tiene un gran impacto en la velocidad de cristalización, con factores como el peso molecular, la estereorregularidad, la presencia de centros de nucleación debido a contaminantes como residuos de catalizador o la adición de agentes nucleantes.

35 El PLA enantoméricamente puro puede cristalizar rápidamente, particularmente con la presencia de su opuesto quiral, por ejemplo, PDLA añadido a PLLA. En general, esto se cree que es una consecuencia de la facilidad con la que las moléculas D y L se juntan y forman un sitio de nucleación para la cristalización adicional del componente dominante en la forma alfa.

Como el nivel de PDLA y PLLA se acerca a 50:50, la cristalización se produce principalmente en forma estereocompleja, a temperaturas y velocidades significativamente más altas.

40 La cristalización adicional tiene lugar durante el proceso de recalentamiento de la lámina fundida antes de la orientación (cristalización en frío); y la velocidad de cristalización en frío está influenciada por la estructura formada en la lámina fundida debido a las condiciones de enfriamiento de la fundición.

45 La presencia de cristalinidad en la fundición antes de la orientación no es deseable ya que la estructura restringida de un material semicristalino inhibe la capacidad de las cadenas de polímero en las regiones amorfas para desenredarse y deslizarse una sobre otra, lo que da como resultado el desarrollo de una tensión de estirado muy alta, así como alta turbidez.

Para evitar dudas, todas las características relacionadas con la película de la presente invención también pueden estar relacionadas con el proceso de la invención y viceversa.

La invención se describirá más particularmente con referencia a los siguientes Ejemplos y Figuras.

Figura 1:

50 Una representación gráfica de los datos de rayos x para la Muestra 10

Figura 2:

Una representación gráfica de los datos de rayos x para la Muestra 11

Figura 3:

Una representación gráfica de los datos de rayos x para las Muestras 12, 13 y 14

Figura 4:

Una representación gráfica de las fuerzas de estiramiento asociadas con las muestras estiradas a 75°C a una relación de estiramiento de 4,8 x 4,8, 4 x 4, 3 x 3, 2 x 2 y 1,73 x 1,73

5 Figura 5:

Una representación gráfica de las fuerzas de estiramiento asociadas con las muestras estiradas a 85°C a una relación de estiramiento de 6 x 4,8, 6 x 4, 3 x 3, 5 x 5 y 4 x 4

Figura 6:

10 Una representación gráfica de las fuerzas de estiramiento asociadas con las muestras estiradas a 85°C a una relación de estiramiento de 4 x 4

Figura 7:

Una representación gráfica de las propiedades de encogimiento de las muestras 18 a 25 como se determinó mediante análisis mecánico dinámico

Figura 8:

15 Una representación gráfica de las propiedades de encogimiento de 10 muestras de película como se determinó mediante análisis mecánico dinámico

Figura 9:

Una representación gráfica de las propiedades de encogimiento de las muestras 30 a 35 en dirección a la máquina

Figura 10:

20 Una representación gráfica de las propiedades de encogimiento de las muestras 30 a 35 en dirección transversal

Figura 11:

Una representación gráfica de los puntos de datos trazados en un gráfico por una computadora para calcular la fuerza de estiramiento (tensión) para una relación de tensión dada, corregida en función del grosor de la muestra.

### Ejemplo 1

25 Los materiales de inicio denominados L99 (un copolímero de PLA de bajo peso molecular que contiene aproximadamente un 99% de L-láctido y 1% de D-láctido en peso) y D1010 (un copolímero de PLA de bajo peso molecular que contiene aproximadamente un 99.5% de D-láctido y 0.5% de L-láctido en peso), ambos proporcionados por Purac, se premezclaron mediante un extrusor de doble tornillo a 240°C en una proporción de 1:1. La mezcla resultante se enfrió y se cortó, se secó a 85°C durante 2 horas y luego se recristalizó a 115°C durante 10 minutos.

30 Se tomó una muestra de la mezcla anterior y se prensó en caliente mediante fundido a 250°C bajo una presión de 5 toneladas durante 4 minutos, seguido de un aumento de la presión a 20 toneladas durante otros 3,5 minutos, dentro de un marco de 0,6 mm.

Posteriormente, la muestra se retiró de la prensa en caliente y se dejó enfriar en la mesada de laboratorio a temperatura ambiente durante 20 minutos antes de extraerse del marco.

35 La inspección visual reveló que la muestra era opaca y no podía orientarse por estiramiento. De hecho, la muestra se hizo añicos cuando se intentó estirla a una temperatura de 75°C a una relación de estiramiento de 4 x 4.

La Tabla 1 muestra las propiedades ópticas de la muestra después del enfriamiento.

La Tabla 2 muestra las propiedades ópticas de la muestra después del estiramiento.

40 Los resultados demuestran la ineficacia del enfriamiento lento de la muestra. La muestra presenta malas propiedades ópticas después de un enfriamiento lento y sus propiedades mecánicas evitan que se estire.

Tabla 1

| Muestra | Relación de estiramiento | Brillo 45° | WAH | NAH                       |      | Color (Lámpara D65) |       |       |             |      |       |
|---------|--------------------------|------------|-----|---------------------------|------|---------------------|-------|-------|-------------|------|-------|
|         |                          |            |     | Baja                      | Alta | Reflectancia        |       |       | Transmisión |      |       |
|         |                          |            |     |                           |      | L                   | a     | b     | L           | a    | b     |
| 1       | Ninguna                  | 42,7       | 85+ | Muestra demasiado espesas |      | 45,54               | -0,66 | -3,39 | 94,09       | 0,18 | -0,47 |

Tabla 2

| Muestra | Relación de estiramiento | Brillo 45° | WAH | NAH  |      | Color (Lámpara D65) |   |   |             |   |   |
|---------|--------------------------|------------|-----|------|------|---------------------|---|---|-------------|---|---|
|         |                          |            |     | Baja | Alta | Reflectancia        |   |   | Transmisión |   |   |
|         |                          |            |     |      |      | L                   | a | b | L           | a | b |
| 1       | -*                       | -          | -   | -    | -    | -                   | - | - | -           | - | - |

\* Muestra hecha añicos al intentar estirar

- 5 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en la muestra después del enfriamiento (pero antes del estiramiento). La muestra se calentó a 20°C por minuto desde 0°C a 250°C, en una atmósfera de nitrógeno seco. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

10 Al permitir que la muestra se enfríe lentamente al aire, aumenta el nivel de cristalinidad en el material, particularmente la cristalinidad fría. Esto se muestra por una reducción en el cambio de la capacidad de calor ( $\Delta C_p$ ) a través de la transición vítrea ( $T_g$ ). Además, se observó muy poca cristalización en frío antes de la fusión asociada con el pico alfa. Esto sugiere que el enfriamiento lento otorga tiempo suficiente para que la muestra cristalice y está respaldado además por la entalpía más grande de fusión de  $\alpha$ -cristalinidad.

Por el contrario, se cree que el enfriamiento rápido de la muestra, por ejemplo mediante agua, no otorga tiempo suficiente para que la muestra cristalice. Esto puede mejorar significativamente las propiedades ópticas de una película.

15 Tabla 3

| No. de muestra   | $T_g$ (°C) | $\Delta C_p$ (Jg <sup>-1</sup> ) | $T_m^1$ (°C) | $T_m^2$ (°C) | $\Delta H_f^{cc}$ (Jg <sup>-1</sup> ) | $\Delta H_f^{\alpha}$ (Jg <sup>-1</sup> ) | $\Delta H_f^{sc}$ (Jg <sup>-1</sup> ) | $T_m^{sc}$ (°C) | $\Delta H_f^{sc}$ (Jg <sup>-1</sup> ) |
|--|------------|----------------------------------|--------------|--------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| 1  | 54,6       | 0,3                              | 162,9        | 169,7        | 0,5                                   | 34,3                                      | 12,6                                  | 220,6           | 43,4                                  |
| $\Delta H_f^{cc}$ - entalpía de cristalización en frío<br>$\Delta H_f^{\alpha}$ - entalpía de fusión de $\alpha$ -cristalinidad<br>$\Delta H_f^{sc}$ - entalpía de fusión de cristalinidad estereocompleja |            |                                  |              |              |                                       |   |                                       |                 |                                       |

### Ejemplo 2

20 Los materiales de inicio denominados L99 y D99 (un copolímero de PLA de bajo peso molecular que contiene aproximadamente un 99,5% de L-láctido y 0,5% de D-láctido en peso) se mezclaron mediante un extrusor de doble tornillo a 240°C en una proporción de 1:1.

Se produjeron muestras de película de ácido poliláctico por fundido del material extruido desde la extrusora de doble tornillo sobre un rodillo calentado que se mantuvo a una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización en frío. Para cada una de las muestras de película, el rodillo calentado se mantuvo a una temperatura diferente: 30°C, 40°C, 50°C y 55°C.

25

| No. de muestra | Temperatura de fundido | Espesor (mm) | Relación de estiramiento |
|----------------|------------------------|--------------|--------------------------|
| 2              | 30°C                   | 0,32         | 4x4                      |
| 3              | 40°C                   | 0,32         | 4x4                      |
| 4              | 50°C                   | 0,38         | 4x4                      |
| 5              | 55°C                   | 0,31         | 4x4                      |

5 Las muestras de película resultantes se estiraron luego a una relación de estiramiento de 4 x 4 mediante el instrumento alargador Bruckner Karo IV en condiciones estándar (velocidad de extracción de 7,6 m/min, precalentamiento a 85°C durante 15 segundos para muestras delgadas de aproximadamente 0,3 mm y más a 40 segundos para muestras de 1,4 mm de espesor, seguido de recocción a 110°C durante 10 segundos, cuando corresponda). Las muestras estirada se analizaron y luego se volvieron a cocer a una temperatura de 180° C durante 60 segundos mediante un sistema "Tenter frame" (sistema de biorientación secuencial de películas).

10 Las propiedades ópticas y mecánicas de las muestras de película antes de la etapa de recocción a 180°C se muestran en la Tabla 4 y las propiedades posteriores a la etapa de recocción a 180°C se muestran en la Tabla 5. En todas las tablas siguientes, "Turbidez" se refiere a la turbidez gran angular, que se mide de conformidad con ASTM D1003.

**Tabla 4**

| No. de muestra | Transmisión | Turbidez | Claridad | Promedio Brillo (45°) | Encogimiento (%) a 80°C |
|----------------|-------------|----------|----------|-----------------------|-------------------------|
| 2              | 95,4        | 0,85     | 98,2     | 78,6                  | 0,6                     |
| 3              | 95,3        | 0,72     | 98,3     | 80,9                  | 0,5                     |
| 4              | 95,4        | 0,71     | 97,4     | 79,5                  | 0,6                     |
| 5              | 95,4        | 0,65     | 98,3     | 75,5                  | 0,7                     |

**Tabla 5**

| No. de muestra | Transmisión | Turbidez | Claridad | Promedio Brillo (45°) | Encogimiento (%) |       |       |       |
|----------------|-------------|----------|----------|-----------------------|------------------|-------|-------|-------|
|                |             |          |          |                       | 80°C             | 120°C | 150°C | 180°C |
| 2              | 95,1        | 1,59     | 98,9     | 68,3                  | 0,4              | -     | 1,4   | 1,3   |
| 3              | 95,1        | 1,37     | 98,5     | 71,0                  | 0,2              | -     | 1,1   | 1,3   |
| 4              | 95          | 2,41     | 87       | 66,4                  | 0,6              | -     | 1,0   | 1,4   |
| 5              | 95,1        | 2,88     | 96,4     | 74,8                  | 0,6              | 0,5   | 0,5   | 0,8   |

15 A partir de los resultados incluidos en la Tabla 5, se puede ver que las películas de ácido poliláctico tienen propiedades ópticas mejoradas, particularmente turbidez y claridad, cuando se enfrían bruscamente a una temperatura inferior después de la extrusión.

### Ejemplo 3

20 Se formaron muestras de película de ácido poliláctico a partir de una mezcla 1:1 de L99 y D99 o de una mezcla 1: 1 de L95 (un copolímero de PLA de bajo peso molecular que contiene aproximadamente un 95% de L-láctido y un 5% de D-láctido en peso) y D99 mediante el moldeado por inyección de la mezcla a 240°C en un molde mantenido a una temperatura de 30°C (muestras 6 y 8) o 90°C (muestras comparativas 7 y 9) por un tiempo de residencia de entre 1,5 y 3 minutos. A continuación, las muestras se estiraron con el instrumento alargador Bruckner Karo IV en condiciones estándar (como se indicó anteriormente) a una relación de estiramiento de 4,5 x 4,5.

25 Las muestras producidas con el molde a 30°C se precalentaron durante 60 segundos adicionales antes de ser extraídas. Las muestras producidas con el molde a 90°C se estiraron en condiciones estándar. Los resultados de este experimento se muestran en la Tabla 6.

Los resultados muestran que es necesario enfriar la mezcla de ácido poliláctico a una temperatura inferior a la temperatura de cristalización en frío de la mezcla (en este caso, a una temperatura baja del molde de 30°C) y calentar

rápidamente el material antes de orientar la película para obtener una película con alta estabilidad térmica y buenas propiedades ópticas.

**Tabla 6**

| No. de muestra | Componentes | Temperatura de moldeado por inyección (°C) | Brillo (45°) | WAH  | NAH  |      | % de encogimiento |       | Espesor (µm) |
|----------------|-------------|--|--------------|------|------|------|-------------------|-------|--------------|
|                |             |  |              |      | Alta | Baja | 80°C              | 120°C |              |
| 6              | L99,D99     | 30   | 88,2         | 1,0  | 11,4 | 2,9  | 2,2               | 12,9  | 77           |
| 7 (Comp)       | L99,D99     | 90   | 54,6         | 17,2 | 40,1 | 17,9 | 1,3               | 7,7   | 65,3         |
| 8              | L95,D99     | 30   | 93,6         | 0,8  | 2,9  | 0,5  | 9                 | 14,1  | 82,1         |
| 9 (Comp)       | L95,D99     | 90   | 74,8         | 5,4  | 31,0 | 9,3  | 1,9               | 11    | 69,5         |

**Ejemplo 4**

5 Se mezclaron muestras de PDLA de peso molecular medio y PLLA de peso molecular medio (que contienen aproximadamente un 99% de L-láctido y un 1% de D-láctido en peso) en una relación 1:1 y se moldearon por inyección para obtener muestras de placa con un espesor de aproximadamente 1,4 mm.

A continuación, las muestras de placa se estiraron con el instrumento alargador Karo IV en condiciones estándar de estiramiento a 85°C a una relación de estiramiento de 4 x 4. Una de las muestras estiradas se recoció a 110°C durante 10 segundos (muestra 10), mientras que la otra se recoció primero a 110°C durante 10 segundos y luego a 180°C durante 60 segundos (muestra 11).

Las dos muestras se sometieron a análisis de rayos X y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7. La representación gráfica de los datos de rayos x para la Muestra 10 se exhiben en la Figura 1 y para la Muestra 11, en la Figura 2.

15 A partir de la Tabla 7 y las Figuras 1 y 2, se puede ver que ambas muestras exhiben la presencia de cristalinidad estereocompleja, aunque la cristalinidad estereocompleja es más prevalente en la Muestra 11 que se recoció a una temperatura más alta. Sin intención de estar limitados por dicha teoría, creemos que la cristalinidad estereocompleja puede estar presente inmediatamente después de estirar la muestra, luego de volver a cocer la muestra a una temperatura de 110°C, o una combinación de ambas. También se cree que la generación de cristalinidad estereocompleja adicional puede ser una consecuencia de la recocción a una temperatura más alta.

**Tabla 7**

| No. de muestra                              | Datos de dispersión de rayos X |        |          |        |          |        |          |        |
|---|--------------------------------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
|   | Pico 1                         |        | Pico 2   |        | Pico 3   |        | Pico 4   |        |
|   | Posición                       | Tamaño | Posición | Tamaño | Posición | Tamaño | Posición | Tamaño |
| 10  | 12,026                         | 1116,1 | 16,482   | 3788,4 |          |        |          |        |
| 11  | 11,945                         | 2964   | 16,691   | 1892,2 | 20,691   | 615,5  | 23,96    | 671,5  |
| <b>Rayos X Picos de datos de referencia</b> |                                |        |          |        |          |        |          |        |
| PLA α-Cristalino                            |                                |        | 16,5     |        | 19       |        |          |        |
| PLA cristalino estereocomplejo              | 12                             |        |          |        | 20,5     |        | 24       |        |

**Ejemplo 5**

25 Se estiraron tres muestras de una mezcla de L99 y D99 en una proporción de 1:1 a diferentes velocidades y/o relaciones de estiramiento, como se indica a continuación:

| No. de muestra | de | Tipo de estiramiento | de | Relación estiramiento | de | Velocidad de extracción (m/min) |
|----------------|----|----------------------|----|-----------------------|----|---------------------------------|
|----------------|----|----------------------|----|-----------------------|----|---------------------------------|

|    |                                  |         |         |
|----|----------------------------------|---------|---------|
| 12 | Uniaxialmente                    | 1 x 8,7 | 0,02375 |
| 13 | Uniaxialmente                    | 1 x 8,7 | 7,6     |
| 14 | Biaxialmente en forma simultánea | 3 x 3   | 7,6     |

Ninguna de las muestras fue recocida, aunque la Muestra 12 estuvo en el horno a la temperatura de estiramiento durante un período de tiempo significativamente más largo que la Muestra 13 y la Muestra 14. El aumento en el tiempo de residencia provocó que la película de la Muestra 12 fuera opaca, lo que puede sugerir que el material se sometió a cristalización en frío durante el estiramiento.

5 Las propiedades de birrefringencia de las tres muestras se exhiben en la Tabla 8.

**Tabla 8**

| No. de muestra | Birrefringencia (nm) |      |
|----------------|----------------------|------|
|                | Mín.                 | Máx. |
| 12             | 100                  | 200  |
| 13             | 2800                 | 3200 |
| 14             | 200                  | 275  |

Los bajos valores de birrefringencia para la Muestra 12 son indicativos de una baja orientación en la muestra. Por lo tanto, es probable que cualquier cristalinidad en la muestra sea resultado de la cristalización en frío. Los altos valores de birrefringencia para la Muestra 13 son indicativos de una alta orientación en la muestra. Esto permite inferir que la  $\alpha$ -cristalinidad se forma durante el estiramiento.

10

Las tres muestras se analizaron mediante difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.

El gráfico de XRD en la Figura 3 posiblemente sugiere que la cristalinidad estereocompleja está presente en las muestras. Esto respalda la teoría de que la cristalinidad estereocompleja puede formarse durante el estiramiento de la película.

15 **Ejemplo 6**

Las muestras formadas por una mezcla 1:1 de L99 y D99 se moldearon por inyección para obtener muestras de placas con espesores aproximados de 0,7 mm, 1,0 mm o 1,4 mm. Las muestras se estiraron mediante un instrumento alargador Karo IV en condiciones estándar de estiramiento a 75 ° C durante 100 segundos o a 85 °C durante 40 segundos. Se probó una relación de estiramiento de 1,73 x 1,73 como un ejemplo comparativo junto con relaciones de estiramiento que varían de 2 x 2 a 6 x 6. Luego, las muestras se volvieron a cocer a 110°C durante 10 segundos y a 180°C durante 60 segundos.

20

Se probaron las propiedades ópticas y de encogimiento de las películas estiradas luego de la recocción a 110°C y a 180°C, y los resultados se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9**

| Relación de estiramiento | Antes de la recocción a 180°C |     |      |      |                   |        | Después de nueva cocción a 180°C |     |      |      |                   |        |        |        |
|--------------------------|-------------------------------|-----|------|------|-------------------|--------|----------------------------------|-----|------|------|-------------------|--------|--------|--------|
|                          | T                             | H   | C    | g    | % de encogimiento |        | T                                | H   | C    | g    | % de encogimiento |        |        |        |
|                          |                               |     |      |      | 80° C             | 120° C |                                  |     |      |      | 80° C             | 120° C | 150° C | 180° C |
| <b>Estirada a 75°C</b>   |                               |     |      |      |                   |        |                                  |     |      |      |                   |        |        |        |
| 1,73 x 1,73              | 94,9                          | 6,6 | 67,6 | 65,2 | -                 | -      | 94,3                             | 4,2 | 68,4 | 54,4 | -                 | -      | -      | -      |
| 2 x 2                    | 95,0                          | 2,8 | 66,9 | 73,2 | -                 | -      | 94,5                             | 2,8 | 65,5 | 55,1 | -                 | -      | -      | -      |
| 3 x 3                    | 95,                           | 1,  | 81,  | 82,  | 0,3               | 0,4    | 94,                              | 2,  | 80,  | 49,  | -                 | -      | -      | -      |

## ES 2 661 520 T3

|  |      |     |      |      |     |      |      |     |      |      |     |     |     |     |
|--|------|-----|------|------|-----|------|------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|
|  | 3    | 9   | 2    | 9    |     |      | 6    | 3   | 5    | 9    |     |     |     |     |
| <b>4 x 4</b>   | 95,3 | 1,4 | 98,9 | 87,3 | 0,6 | 10,8 | 95,1 | 0,7 | 99,2 | 79,6 | 0,3 | 0,5 | 0,4 | 0,8 |
| <b>4,8 x 4,8</b>   | 95,4 | 0,3 | 99,7 | 90,7 | 1,1 | 16,0 | 95,0 | 0,6 | 99,5 | 89,6 | 0,0 | -   | 0,8 | 3,0 |
| <b>Estirada a 85°C</b>                                     |      |     |      |      |     |      |      |     |      |      |     |     |     |     |
| <b>4 x 4</b>   | 95,2 | 1,4 | 99,2 | 80,4 | 0,3 | 1,2  | 95,1 | 1,3 | 99,2 | 82,7 | 0,5 | 1,0 | 0,6 | 0,6 |
| <b>5 x 5</b>   | 95,4 | 0,9 | 99,4 | 83,7 | 0,2 | 1,5  | 95,1 | 0,7 | 99,2 | 79,7 | 0,3 | 0,7 | 1,3 | 1,1 |
| <b>6 x 6</b>   | 95,3 | 0,1 | 99,6 | 79,3 | 0,3 | 3,4  | 95,1 | 0,5 | 99,6 | 85,3 | 0,6 | 1,0 | 1,1 | -   |
| <b>Estirada a 85°C PLLA de baja viscosidad alternativo</b> |      |     |      |      |     |      |      |     |      |      |     |     |     |     |
| <b>6 x 6</b>   | 95,4 | 0,7 | 99,3 | 88,2 | 0,5 | 4,9  | 95,1 | 0,7 | 99,2 | 83,2 | 0,2 | 0,6 | 1,1 | 1,2 |
| T - Transmisión H - Turbidez C - Claridad G - Brillo 45°   |      |     |      |      |     |      |      |     |      |      |     |     |     |     |

Nota: no se pudieron determinar los encogimientos para muestras estiradas a una relación inferior a 3 x 3, ya que las muestras eran demasiado gruesas para cortar con precisión a partir de métodos estándar.

5 A partir de la tabla, se puede ver que la muestra de película estirada a 1.73 x 1.73 (un ejemplo comparativo, donde la muestra se estira solo tres veces sus dimensiones de área originales) tiene un alto nivel de turbidez, mientras que todas las muestras de película restantes tienen buenas propiedades ópticas. Además, todas las muestras estiradas en una relación de 3 x 3 o más muestran buenas propiedades de encogimiento.

10 La Figura 4 muestra las fuerzas de estiramiento asociadas con las muestras estiradas a 75°C a una relación de estiramiento de 4,8 x 4,8, 4 x 4, 3 x 3, 2 x 2 y 1,73 x 1,73 y recocidas a 110°C durante 10 segundos. Tenga en cuenta que la relación de estiramiento que se muestra en el eje x en el gráfico es unidireccional. En realidad, las películas se estiran simultáneamente tanto en dirección de la máquina como en dirección transversal. Por lo tanto, el área de la muestra es el cuadrado de la relación de estiramiento que se muestra en el gráfico.

15 La Figura 5 muestra las fuerzas de estiramiento asociadas con las muestras estiradas a 85°C a una relación de estiramiento de 6 x 6, 5 x 5 y 4 x 4 y recocidas a 110°C durante 10 segundos. Tenga en cuenta que la relación de estiramiento que se muestra en el eje x en el gráfico es unidireccional. En realidad, las películas se estiran simultáneamente tanto en dirección de la máquina como en dirección transversal. Por lo tanto, el área de la muestra es el cuadrado de la relación de estiramiento que se muestra en el gráfico.

### Ejemplo 7

20 Tres muestras formadas por una mezcla 1:1 de L99 y D99 se moldearon por inyección para obtener muestras de placas con un espesor aproximado 0,6 mm. Cada una de las muestras se estiró mediante un instrumento alargador Karo IV en condiciones estándar de estiramiento a 75°C y a una velocidad de estiramiento de 7,6 m/min. La muestra 15 se estiró simultáneamente a una relación de estiramiento de 3 x 3. La muestra 16 se estiró secuencialmente a una relación de estiramiento de 3 x3, primero en dirección de la máquina y luego en dirección transversal. La muestra 17 se estiró secuencialmente a una relación de estiramiento de 3 x3, primero en dirección transversal y luego en dirección de la máquina. Se determinaron las propiedades ópticas de cada una de las muestras y los resultados se incluyen en la Tabla 10.

**Tabla 10**

| No. de muestra | Transmisión | Turbidez | Claridad | Brillo 45° |
|----------------|-------------|----------|----------|------------|
| 15             | 95,3        | 1,9      | 81,2     | 82,9       |
| 16             | 95,2        | 1,7      | 85,1     | 79,3       |
| 17             | 95,4        | 1,1      | 88,4     | 86,2       |

Todas las muestras de película muestran buenas propiedades ópticas, lo que sugiere que la secuencia de dibujo puede no afectar las propiedades ópticas de la película.

**Ejemplo 8**

5 Se mezclaron muestras de PDLA de peso molecular bajo y mediano, con un intervalo de muestras de PLLA con contenido bajo de D-láctido de aproximadamente 1%, para producir una mezcla 1:1. Estas mezclas se moldearon por inyección para obtener muestras de placa de aproximadamente 1,4 mm de espesor. A continuación, cada una de las muestras de placa se estiró con el instrumento alargador Karo IV en condiciones estándar de estiramiento a 85°C, hasta una relación de estiramiento de 4 x 4. Las muestras estiradas se volvieron a cocer posteriormente a 110°C durante 10 segundos y luego a 180°C durante 60 segundos.

10 Las propiedades ópticas y de encogimiento de cada una de las películas de muestra se registraron después de volver a cocerlas a 110°C y luego nuevamente después de volver a cocerlas a 180°C. Los resultados se muestran en las Tablas 11 y 12.

**Tabla 11**

| Muestra   |           | Después de nueva cocción a 110 °C |     |      |      |                   |       |
|-----------|-----------|-----------------------------------|-----|------|------|-------------------|-------|
| Tipo PDLA | Tipo PLLA | T                                 | H   | C    | G    | % de encogimiento |       |
|           |           |                                   |     |      |      | 80°C              | 120°C |
| LMW       | LMW       | 95,3                              | 1,4 | 98,7 | 88,2 | 0,6               | 2,0   |
| LMW       | LMW       | 95,2                              | 0,8 | 99,2 | 88,6 | 0,6               | 3,3   |
| LMW       | MMW       | 95,2                              | 1,3 | 98,9 | 88,2 | 1,1               | 3,3   |
| LMW       | HMW       | 94,8                              | 2,7 | 87,6 | 84,7 | 0,3               | 1,6   |
| MMW       | LMW       | 95,2                              | 1,1 | 98,0 | 87,3 | 0,9               | 6,7   |
| MMW       | MMW       | 95,2                              | 0,8 | 99,5 | 88,8 | 0,4               | 10,1  |
| MMW       | HMW       | 95,1                              | 0,7 | 97,7 | 84,4 | 1,8               | 12,1  |

LMW - peso molecular bajo MMW - peso molecular mediano  
 HMW - peso molecular alto  
 T - Transmisión H - Turbidez C - Claridad G - Brillo 45°

**Tabla 12**

| Muestra   |           | Después de nueva cocción a 180 °C |     |      |      |                   |       |        |        |
|-----------|-----------|-----------------------------------|-----|------|------|-------------------|-------|--------|--------|
| Tipo PDLA | Tipo PLLA | T                                 | H   | C    | G    | % de encogimiento |       |        |        |
|           |           |                                   |     |      |      | 80 °C             | 120°C | 150 °C | 180 °C |
| LMW       | LMW       | 95,2                              | 0,9 | 99,0 | 89,7 | 0,7               | 1,0   | 0,9    | 1,5    |
| LMW       | LMW       | 95,0                              | 1,1 | 98,8 | 88,3 | 0,5               | 0,6   | 0,3    | 1,6    |
| LMW       | MMW       | 95,1                              | 2,2 | 98,3 | 89,7 | 0,4               | 0,9   | 1,1    | 2,3    |
| LMW       | HMW       | 94,9                              | 2,1 | 92,3 | 87,3 | 0,4               | 0,8   | 1,1    | 1,4    |
| MMW       | LMW       | 95,0                              | 1,3 | 98,1 | 89,8 | 0,3               | 1,2   | 0,9    | 1,4    |
| MMW       | MMW       | 94,9                              | 0,6 | 99,3 | 92,1 | 0,3               | 0,9   | 1,1    | 2,0    |
| MMW       | HMW       | 94,9                              | 1,5 | 97,7 | 88,9 | 0,4               | 1,2   | 1,4    | 7,8    |

LMW - peso molecular bajo MMW - peso molecular mediano  
 HMW - peso molecular alto  
 T - Transmisión H - Turbidez C - Claridad G - Brillo 45°

15 Todas las muestras formadas a partir de las diversas combinaciones de PDLA y PLLA de peso molecular bajo, mediano y alto mostraron buenas propiedades ópticas y de encogimiento. Puede ser que el bajo encogimiento se deba

a la presencia de cristalinidad estereocompleja en las muestras, ya que la presencia de cristalinidad estereocompleja permite que la película sobreviva a la recocción a alta temperatura y permita la relajación de la tensión.

5 La Figura 6 muestra fuerzas de estiramiento asociadas con las muestras extraídas a 85°C a una relación de estiramiento de 4 x 4. Tenga en cuenta que la relación de estiramiento que se muestra en el eje x en el gráfico es unidireccional. En realidad, las películas se estiran simultáneamente tanto en dirección de la máquina como en dirección transversal. Por lo tanto, el área de la muestra es el cuadrado de la relación de estiramiento que se muestra en el gráfico.

**Ejemplo 9**

10 Se mezclaron muestras de PDLA de peso molecular bajo y mediano con diversas muestras de PLLA de peso molecular bajo, mediano y alto, con un contenido de D-láctido de 0% a 12%, para producir una mezcla 1:1. Estas mezclas se moldearon por inyección para obtener muestras de placa de aproximadamente 1,4 mm de espesor. A continuación, cada una de las muestras de placa se estiró con el instrumento alargador Karo IV en condiciones estándar de estiramiento a 75°C, 85°C y/o 100°C hasta una relación de estiramiento de 4 x 4. Las muestras estiradas se volvieron a cocer posteriormente a 110°C durante 10 segundos y luego a 180°C durante 60 segundos.

15 Los resultados en la Tabla 13 muestran las propiedades ópticas y de encogimiento para muestras preparadas con PDLA y PLLA con un contenido de D-láctido de aproximadamente 5%, después de volver a cocerlas a 110°C.

**Tabla 13**

| Material  |                                   | Después de nueva cocción a 110 °C |          |          |           |                   |       |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|----------|----------|-----------|-------------------|-------|
| PDLA  | PLLA (contenido de D-láctido ~5%) | Transmisión                       | Turbidez | Claridad | Brillo 45 | % de encogimiento |       |
|   |                                   |                                   |          |          |           | 80 C              | 120°C |
| <b>Estirada a 75°C</b>  |                                   |                                   |          |          |           |                   |       |
| LMW   | LMW                               | 95,2                              | 0,4      | 99,1     | 89,4      | 0,5               | 2,2   |
| MMW   | MMW                               | 95,1                              | 1,0      | 99,4     | 88,9      | 1,0               | 10,2  |
| <b>Estirada a 85 °C</b>   |                                   |                                   |          |          |           |                   |       |
| LMW   | LMW                               | 95,2                              | 1,2      | 97,6     | 86,4      | 0,7               | 1,9   |
| MMW   | MMW                               | 95,1                              | 0,4      | 99,4     | 88,6      | 0,6               | 7,5   |
| LMW   | HMW                               | 94,9                              | 1,6      | 99,1     | 86,8      | 0,6               | 5,8   |
| LMW - peso molecular bajo MMW - peso molecular mediano<br>HMW - peso molecular alto |                                   |                                   |          |          |           |                   |       |

20 Los resultados en la Tabla 14 muestran las propiedades ópticas y de encogimiento para muestras preparadas con PDLA y PLLA con un contenido de D-láctido de aproximadamente 5%, después de volver a cocerlas a 180°C.

**Tabla 14**

| Material                |                                   | Después de nueva cocción a 180 °C |          |          |            |                   |       |        |        |
|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------|----------|------------|-------------------|-------|--------|--------|
| PDLA                    | PLLA (contenido de D-láctido ~5%) | Transmisión                       | Turbidez | Claridad | Brillo 45° | % de encogimiento |       |        |        |
|                         |                                   |                                   |          |          |            | 80 C              | 120°C | 150 °C | 180 °C |
| <b>Estirada a 75°C</b>  |                                   |                                   |          |          |            |                   |       |        |        |
| LMW                     | LMW                               | 94,8                              | 0,7      | 99,0     | 89,9       | 0,3               | 0,3   | 0,3    | 1,1    |
| MMW                     | MMW                               | 95,0                              | 1,7      | 99,1     | 88,8       | 0,1               | 1,1   | 0,9    | 1,6    |
| <b>Estirada a 85 °C</b> |                                   |                                   |          |          |            |                   |       |        |        |
| LMW                     | LMW                               | 95,0                              | 1,4      | 97,6     | 74,1       | -                 | -     | -      | -      |

ES 2 661 520 T3

|   |     |      |     |      |      |     |     |     |     |
|---|-----|------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|
| MMW   | MMW | 94,8 | 1,0 | 99,2 | 90,3 | 0,4 | 0,6 | 1,0 | 1,1 |
| LMW   | HMW | 94,8 | 1,4 | 98,0 | 90,7 | 0,0 | 0,8 | 0,8 | 1,0 |
| LMW - peso molecular bajo MMW - peso molecular mediano<br>HMW - peso molecular alto |     |      |     |      |      |     |     |     |     |

A partir de los resultados de las Tablas 13 y 14 se puede ver que todas las muestras que tienen PLLA con un contenido de D-láctido de aproximadamente 5% pueden formar películas estables que pueden volver a cocerse a temperaturas elevadas. Esto puede deberse a la formación de cristalinidad estereocompleja.

- 5 Los resultados en la Tabla 15 muestran las propiedades ópticas y de encogimiento para diversas muestras hechas con PDLA de peso molecular bajo o mediano y PLLA de peso molecular bajo, mediano o alto que tienen diversos contenidos de D-láctido (0%, aproximadamente 5% o aproximadamente 10%). Se tomaron los resultados después de volverlas a cocer a 110°C durante 10 segundos y luego a 180°C durante 60 segundos.

Tabla 15

| Muestra                  |                                  | Brillo<br>45° | WAH | NAH  |      | Espesor<br>µm | Encogimiento |       | Color (transmisión) |            |       |
|--------------------------|----------------------------------|---------------|-----|------|------|---------------|--------------|-------|---------------------|------------|-------|
| PDLA                     | PLLA                             |               |     | mín. | máx. |               | 80 C         | 120°C | L                   | a          | b     |
| <b>Estirada a 75°C</b>   |                                  |               |     |      |      |               |              |       |                     |            |       |
| LMW                      | ~1% LMW                          | 92,2          | 1,2 | 0,8  | 2,3  | 120,9         | 1,9          | 14,3  | 97,147              | 0,001      | 0,132 |
| LMW                      | 60% 0%D LMW<br>+ 40% ~5%D<br>LMW | 90,7          | 0,7 | 0,4  | 1,1  | 78,3          | 2,0          | 14,3  | 97,144              | 0,001      | 0,117 |
| LMW                      | ~5%D LMW                         | 89,3          | 0,6 | 2,5  | 7,6  | 44,2          | 1,0          | 5,0   | 97,403              | 0,004      | 0,119 |
| LMW                      | 60% 0%D LMW<br>+ 40% ~5%D<br>LMW | 88,2          | 0,6 | 0,7  | 4,7  | 49,8          | 1,8          | 11,8  | 97,373              | 0,004      | 0,118 |
| MMW                      | ~1% MMW                          | 88,3          | 0,6 | 0,7  | 9,1  | 66,7          | 1,8          | 11,6  | 97,060              | -<br>0,026 | 0,275 |
| <b>Estirada a 85 °C</b>  |                                  |               |     |      |      |               |              |       |                     |            |       |
| LMW                      | 60% 0%D LMW<br>+ 40% ~5%D<br>LMW | 86,3          | 2,0 | 3,4  | 11,0 | 63,0          | 1,2          | 1,8   | 97,565              | -<br>0,003 | 0,230 |
| LMW                      | ~1% LMW                          | 86,7          | 0,3 | 2,4  | 19,1 | 45,2          | 0,7          | 1,0   | 97,344              | 0,005      | 0,145 |
| LMW                      | ~1% MMW                          | 89,7          | 1,1 | 0,1  | 1,4  | 107,4         | 1,8          | 11,6  | 97,201              | -<br>0,027 | 0,245 |
| <b>Estirada a 100 °C</b> |                                  |               |     |      |      |               |              |       |                     |            |       |
| MMW                      | ~1% MMW                          | 90,6          | 0,8 | 0,7  | 3,8  | 53,5          | -            | -     | 97,100              | -<br>0,028 | 0,217 |
| MMW                      | ~5%D MMW                         | 88,3          | 0,9 | 1,3  | 7,6  | 66,7          | -            | -     | 97,060              | -<br>0,026 | 0,275 |
| MMW                      | 60% 0%D LMW<br>+ 40% ~5%D<br>LMW | 90,3          | 0,6 | 0,7  | 9,2  | 74,6          | -            | -     | 97,136              | -<br>0,024 | 0,262 |
| MMW                      | ~1% LMW                          | 89,8          | 0,7 | 1,4  | 9,4  | 78,9          | -            | -     | 97,081              | -<br>0,024 | 0,251 |

|   |                            |      |     |     |      |      |   |   |        |         |       |
|---|----------------------------|------|-----|-----|------|------|---|---|--------|---------|-------|
| MMW   | ~1% MMW                    | 89,7 | 0,8 | 0,7 | 2,0  | 51,1 | - | - | 98,846 | - 0,042 | 0,328 |
| MMW   | 60% 0%D LMW + 40% ~5%D LMW | 88,0 | 1,2 | 3,1 | 10,4 | 77,4 | - | - | 97,207 | - 0,016 | 0,259 |
| MMW   | ~1% LMW                    | 88,9 | 0,8 | 0,7 | 5,3  | 55,8 | - | - | 97,090 | - 0,034 | 0,244 |
| MMW   | ~0% HMW                    | 88,4 | 1,2 | 1,4 | 3,1  | 97,0 | - | - | 97,015 | - 0,016 | 0,321 |
| LMW - peso molecular bajo MMW - peso molecular mediano<br>HMW - peso molecular alto |                            |      |     |     |      |      |   |   |        |         |       |

A partir de los resultados de la Tabla 15 se puede ver que todas las muestras que tienen buenas propiedades ópticas y de encogimiento.

### Ejemplo 10

- 5 Se mezclaron muestras de PDLA de peso molecular bajo con diversas muestras de PLLA de peso molecular bajo, mediano y alto, con un contenido de D-láctido de 0% a 12%, para producir una mezcla 1:1. Estas mezclas se moldearon por inyección para obtener muestras de placa de aproximadamente 1,4 mm de espesor. A continuación, cada una de las muestras de placa se estiró con el instrumento alargador Karo IV en condiciones estándar de estiramiento a 75°C y/o 85°C hasta una relación de estiramiento de 4 x 4. Las muestras estiradas se volvieron a cocer posteriormente a 110°C durante 10 segundos y un tiempo después a 110°C, 160°C y/o 210°C durante 60 segundos.

Las muestras tenían las siguientes temperaturas de recocción secundaria y mezclas de polímeros:

| No. de muestra  | Temperatura de recocción secundaria (°C) | Mezcla de muestra                 |
|---|--|-----------------------------------|
| 18  | 210                                      | 50% ~5%D PLLA LMW y 50% PDLA LMW  |
| 19  | 160                                      | 50% ~5%D PLLA LMW y 50% PDLA LMW  |
| 20  | 110                                      | 50% ~5%D PLLA LMW y 50% PDLA LMW  |
| 21  | 210                                      | 50% ~1%D PLLA HMW y 50% PDLA LMW  |
| 22  | 160                                      | 50% ~1%D PLLA HMW y 50% PDLA LMW  |
| 23  | 110                                      | 50% ~1%D PLLA HMW y 50% PDLA LMW  |
| 24  | 160                                      | 50% ~12%D PLLA MMW y 50% PDLA LMW |
| 25  | 110                                      | 50% ~12%D PLLA MMW y 50% PDLA LMW |
| LMW - peso molecular bajo MMW - peso molecular mediano<br>HMW - peso molecular alto |  |                                   |

Se analizó cada una de las muestras para determinar los niveles de cristalinidad (mediante calorimetría de barrido diferencial) y el desempeño de encogimiento (mediante análisis mecánico dinámico).

- 15 Los resultados en la Tabla 16 muestran los perfiles de fusión obtenidos mediante el uso de calorimetría de barrido diferencial a una tasa de calentamiento de 20°C min<sup>-1</sup> bajo nitrógeno seco. Los resultados se tomaron después de la recocción a 110°C durante 10 segundos (pero antes del recalentamiento).

Tabla 16

| No. de muestra | T <sub>g</sub> (°C) | ΔC <sub>p</sub> (J g <sup>-1</sup> ) | T <sub>m</sub> <sup>1</sup> (°C) | T <sub>m</sub> <sup>2</sup> (°C) | T <sub>m</sub> <sup>3</sup> (°C) | T <sub>m</sub> <sup>4</sup> (°C) | T <sub>m</sub> <sup>5</sup> (°C) | ΔH <sub>f</sub> <sup>cc</sup> (Jg <sup>-1</sup> ) | ΔH <sub>f</sub> <sup>α</sup> (Jg <sup>-1</sup> ) | T <sub>m</sub> <sup>sc</sup> (°C) | ΔH <sub>f</sub> <sup>cc</sup> (Jg <sup>-1</sup> ) | ΔH <sub>f</sub> <sup>sc</sup> (Jg <sup>-1</sup> ) |
|----------------|---------------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|--|-----------------------------------|---|---|
| 18             | 61,9                | 0,2                                  | -                                | -                                | 173,0                            | -                                | -                                | 4,8   | -  | 209,6                             | 0,0   | 57,7  |
| 19             | 61,4                | 0,1                                  | 146,4                            | -                                | 170,7                            | -                                | -                                | 2,7   | 2,0  | 209,5                             | 1,1   | 45,3  |

|    |      |     |       |       |       |       |       |      |      |       |     |      |
|----|------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-----|------|
| 20 | 61,9 | 0,1 | 146,7 | -     | 169,3 | -     | -     | 3,8  | 5,0  | 210,2 | 2,5 | 42,0 |
| 21 | 65,8 | 0,2 | -     | -     | 173,8 | -     | 195,2 | 7,4  | -    | 220,4 | 0,0 | 50,7 |
| 22 | 66,0 | 0,1 | -     | -     | 172,2 | -     | -     | 1,0  | 17,5 | 219,1 | 5,5 | 35,6 |
| 23 | 67,6 | 0,2 | -     | 163,9 | 172,1 | -     | -     | 10,7 | 12,6 | 219,1 | 9,3 | 35,8 |
| 24 | 62,1 | 0,3 | -     | -     | 174,0 | 187,6 | -     | 5,8  | 32,9 | -     | -   | -    |
| 25 | 60,4 | 0,2 | -     | -     | 173,0 | 187,4 | -     | 9,2  | 30,8 | -     | -   | -    |

$\Delta H_f^{cc}$  - entalpía de cristalización en frío  $T_g$  - temperatura de transición vítrea  
 $\Delta H_f^{\alpha}$  - entalpía de fusión de  $\alpha$ -cristalinidad  $T_m$  - temperatura de fusión  
 $\Delta H_f^{sc}$  - entalpía de fusión de cristalinidad estereocompleja

5 Los resultados en la Tabla 17 muestran los perfiles de fusión obtenidos mediante el uso de calorimetría de barrido diferencial a una tasa de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$  bajo nitrógeno seco. Los resultados se tomaron después de volver a calentar la muestra a la temperatura de recocción secundaria (como se describe en la tabla anterior) durante 60 segundos.

La Figura 7 es una representación gráfica de las propiedades de encogimiento de la película como se determinó mediante análisis mecánico dinámico. Cada muestra se calentó a una tasa de  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$  con una fuerza de precarga dependiente de espesor aplicada. El desplazamiento negativo en el gráfico equivale al encogimiento de la película de muestra.

10 **Tabla 17**

| No. de muestra | $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta C_p$ ( $\text{Jg}^{-1}$ ) | $T_m^1$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_m^2$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_m^3$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_m^4$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_m^5$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta H_f^{cc}$ ( $\text{J g}^{-1}$ ) | $\Delta H_f^{\alpha}$ ( $\text{J g}^{-1}$ ) | $T_m^{sc}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta H_f^{cc}$ ( $\text{J g}^{-1}$ ) | $\Delta H_f^{sc}$ ( $\text{Jg}^{-1}$ ) |
|----------------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|-----------------------------------|---|--|
| 18             | 59,2                         | 0,5                               | 153,0                          | 174,3                          | -                              | -                              | -                              | 30,0                                    | 16,1  | 211,1                             | 2,0                                     | 15,7                                   |
| 19             | 58,4                         | 0,5                               | 152,8                          | 173,8                          | -                              | -                              | -                              | 29,7                                    | 14,2  | 211,0                             | 2,6                                     | 16,5                                   |
| 20             | 58,1                         | 0,5                               | 152,5                          | 173,4                          | -                              | -                              | -                              | 30,5                                    | 12,1  | 211,3                             | 3,7                                     | 18,6                                   |
| 21             | 60,8                         | 0,5                               | 158,3                          | 169,3                          | 174,8                          | -                              | -                              | 44,7                                    | 29,0  | 218,2                             | 4,1                                     | 13,6                                   |
| 22             | 60,4                         | 0,5                               | 158,0                          | 169,3                          | 174,7                          | -                              | -                              | 45,5                                    | 30,4  | 217,8                             | 2,3                                     | 12,7                                   |
| 23             | 60,2                         | 0,5                               | 157,8                          | 169,3                          | 174,4                          | -                              | -                              | 46,5                                    | 29,6  | 218,2                             | 3,2                                     | 11,8                                   |
| 24             | 58,8                         | 0,5                               | 157,8                          | -                              | 175,1                          | -                              | 193,4                          | 23,1                                    | 28,4  | -                                 | -                                       | -                                      |
| 25             | 57,9                         | 0,5                               | 157,2                          | -                              | 174,3                          | -                              | 192,6                          | 26,4                                    | 29,0  | -                                 | -                                       | -                                      |

$\Delta H_f^{cc}$  - entalpía de cristalización en frío  $T_g$  - temperatura de transición vítrea  
 $\Delta H_f^{\alpha}$  - entalpía de fusión de  $\alpha$ -cristalinidad  $T_m$  - temperatura de fusión  
 $\Delta H_f^{sc}$  - entalpía de fusión de cristalinidad estereocompleja

**Ejemplo 11**

15 Se mezclaron muestras de PDLA de peso molecular bajo y mediano con diversas muestras de PLLA de peso molecular bajo, mediano o alto, con un contenido de D-láctido de 1%. La cantidad de PDLA en las muestras mezcladas fue de 15%, 37,5% o 50% en peso. Estas mezclas se moldearon por inyección para obtener muestras de placa de aproximadamente 1,4 mm de espesor. A continuación, cada una de las muestras de placa se estiró con el instrumento alargador Karo IV en condiciones estándar de estiramiento a  $85^{\circ}\text{C}$ , hasta una relación de estiramiento de 3,5 x 3,5, 4 x 4 o 5 x 5. Las muestras estiradas se volvieron a cocer posteriormente a  $110^{\circ}\text{C}$  durante 10 segundos y luego se coció a  $180^{\circ}\text{C}$  durante 60 segundos.

La Tabla 18 muestra las propiedades ópticas y de encogimiento de las muestras de película después volverlas a cocer a 110°C (pero antes de la recocción a 180°C).

La Tabla 19 muestra las propiedades ópticas y de encogimiento de las muestras de película después de volverlas a cocer a 180°C.

- 5 Además, se analizaron las fuerzas de estiramiento de las muestras. Las fuerzas de estiramiento se determinan mediante la colocación de la muestra en un marco de estiramiento y el estiramiento del material. La fuerza de estiramiento (tensión) se mide para una relación de tensión dada, correcta para el espesor de la muestra, y estos puntos de datos se representan en un gráfico por computadora. La Figura 11 representa esquemáticamente un ejemplo simple del tipo de resultados obtenidos a partir de esta técnica, donde **a** = fuerza de rendimiento inicial, **b** = relación de estiramiento de rendimiento inicial, **c** = relación de estiramiento de rendimiento mínima y **d** = fuerza de estiramiento máxima.
- 10

Los resultados de las fuerzas de estiramiento de las muestras se reflejan en la Tabla 20.

**Tabla 18**

| Muestra |           |      |                          | Después de nueva cocción a 110 °C |          |          |            |                   |       |
|---------|-----------|------|--------------------------|-----------------------------------|----------|----------|------------|-------------------|-------|
| Tipo    | % en peso | Tipo | Relación de estiramiento | Transmisión                       | Turbidez | Claridad | Brillo 45° | % de encogimiento |       |
| PDLA    | PDLA      | PLLA |                          |                                   |          |          |            | 80 C              | 120°C |
| LMW     | 15        | LMW  | 4 x 4                    | 95,2                              | 2,2      | 98,9     | 85,4       | 0,7               | 6,0   |
| LMW     | 37,5      | LMW  | 4 x 4                    | 95,2                              | 1,3      | 99,2     | 88,2       | 0,8               | 6,8   |
| LMW     | 50        | LMW  | 4 x 4                    | 95,3                              | 1,4      | 98,7     | 88,2       | 0,6               | 2,0   |
| LMW     | 50        | LMW  | 5 x 5                    | 95,2                              | 0,8      | 99,2     | 88,6       | 0,6               | 3,3   |
| LMW     | 15        | MMW  | 4 x 4                    | 95,2                              | 1,6      | 99,1     | 87,6       | 0,8               | 12,8  |
| LMW     | 37,5      | MMW  | 4 x 4                    | 95,2                              | 0,8      | 99,6     | 87,8       | 0,8               | 7,0   |
| LMW     | 50        | MMW  | 4 x 4                    | 95,2                              | 1,3      | 98,9     | 88,2       | 1,1               | 3,3   |
| LMW     | 50        | MMW  | 4,5 x 4,5                | 95,1                              | 0,7      | 98,8     | 88,0       | 0,6               | 4,2   |
| LMW     | 15        | HMW  | 3,5 x 3,5                | 94,8                              | 2,3      | 99,1     | 90,4       | 0,9               | 14,9  |
| LMW     | 37,5      | HMW  | 4 x 4                    | 95,1                              | 1,2      | 98,6     | 88,0       | 1,7               | 13,8  |
| LMW     | 50        | HMW  | 4 x 4                    | 94,8                              | 2,7      | 87,6     | 84,7       | 0,3               | 1,6   |
| MMW     | 15        | LMW  | 4 x 4                    | 95,1                              | 2,0      | 97,4     | 83,6       | 0,8               | 7,0   |
| MMW     | 37,5      | LMW  | 4 x 4                    | 95,1                              | 1,6      | 98,3     | 86,2       | 0,8               | 5,6   |
| MMW     | 50        | LMW  | 4 x 4                    | 95,2                              | 1,1      | 98,0     | 87,3       | 0,9               | 6,7   |
| MMW     | 15        | MMW  | 4 x 4                    | 95,2                              | 1,5      | 99,6     | 87,5       | 1,4               | 14,8  |
| MMW     | 37,5      | MMW  | 4 x 4                    | 95,1                              | 0,5      | 99,7     | 89,3       | 1,1               | 11,6  |
| MMW     | 50        | MMW  | 4 x 4                    | 95,2                              | 0,8      | 99,5     | 88,8       | 0,4               | 10,1  |
| MMW     | 37,5      | HMW  | 4 x 4                    | 95,0                              | 1,1      | 99,2     | 88,8       | -                 | 16,9  |
| MMW     | 50        | HMW  | 4 x 4                    | 95,1                              | 0,7      | 97,7     | 84,4       | 1,8               | 12,1  |

LMW - peso molecular bajo MMW - peso molecular mediano  
HMW - peso molecular alto

Tabla 19

| Muestra   |                 |            |                          | Después de nueva cocción a 180 °C |          |          |             |                   |        |        |        |
|-----------|-----------------|------------|--------------------------|-----------------------------------|----------|----------|-------------|-------------------|--------|--------|--------|
| Tipo PDLA | % en peso PDL A | Tipo PLL A | Relación de estiramiento | Transmisión                       | Turbidez | Claridad | Brill o 45° | % de encogimiento |        |        |        |
|           |                 |            |                          |                                   |          |          |             | 80° C             | 120 °C | 150 °C | 180 °C |
| LMW       | 15              | LM W       | 4 x 4                    | 94,9                              | 2,1      | 97,4     | 87,0        | 0,5               | 1,2    | 2,9    | 6,3    |
| LMW       | 37,5            | LM W       | 4 x 4                    | 95,0                              | 1,9      | 97,6     | 86,7        | 0,4               | 0,9    | 1,2    | 1,4    |
| LMW       | 50              | LM W       | 4 x 4                    | 95,2                              | 0,9      | 99,0     | 89,7        | 0,7               | 1,0    | 0,9    | 1,5    |
| LMW       | 50              | LM W       | 5 x 5                    | 95,0                              | 1,1      | 98,8     | 88,3        | 0,5               | 0,6    | 0,3    | 1,6    |
| LMW       | 15              | MM W       | 4 x 4                    | 94,9                              | 2,1      | 97,7     | 87,7        | 0,6               | 2,0    | 4,7    | 9,0    |
| LMW       | 37,5            | MM W       | 4 x 4                    | 94,9                              | 1,0      | 99,5     | 90,8        | 0,5               | 1,0    | 1,5    | 2,2    |
| LMW       | 50              | MM W       | 4 x 4                    | 95,1                              | 2,2      | 98,3     | 89,7        | 0,4               | 0,9    | 1,1    | 2,3    |
| LMW       | 50              | MM W       | 4,5 x 4,5                | 95,2                              | 0,8      | 99,0     | 86,3        | 0,5               | 0,3    | 2,6    | 1,0    |
| LMW       | 15              | HM W       | 3,5 x 3,5                | 94,4                              | 2,9      | 97,1     | 81,5        | 0,0               | 0,7    | 2,5    | 3,8    |
| LMW       | 37,5            | HM W       | 4 x 4                    | 94,9                              | 1,9      | 98,8     | 90,1        | 0,6               | 1,0    | 1,2    | 3,4    |
| LMW       | 50              | HM W       | 4 x 4                    | 94,9                              | 2,1      | 92,3     | 87,3        | 0,4               | 0,8    | 1,1    | 1,4    |
| MMW       | 15              | LM W       | 4 x 4                    | 94,8                              | 2,0      | 95,1     | 81,7        | 0,4               | 1,2    | 1,7    | 7,9    |
| MMW       | 37,5            | LM W       | 4 x 4                    | 94,7                              | 2,8      | 96,0     | 86,9        | 0,5               | 0,8    | 1,2    | 2,0    |
| MMW       | 50              | LM W       | 4 x 4                    | 95,0                              | 1,3      | 98,1     | 89,8        | 0,3               | 1,2    | 0,9    | 1,4    |
| MMW       | 15              | MM W       | 4 x 4                    | 94,9                              | 1,8      | 97,2     | 88,2        | 2,0               | 2,1    | 3,8    | 8,1    |
| MMW       | 37,5            | MM W       | 4 x 4                    | 94,8                              | 1,2      | 99,0     | 89,4        | 0,5               | 1,4    | 7,2    | 2,7    |
| MMW       | 50              | MM W       | 4 x 4                    | 94,9                              | 0,6      | 99,3     | 92,1        | 0,3               | 0,9    | 1,1    | 2,0    |
| MMW       | 37,5            | HM W       | 4 x 4                    | 94,9                              | 2,3      | 98,8     | 88,8        | 0,6               | 2,1    | 2,3    | 5,0    |
| MMW       | 50              | HM W       | 4 x 4                    | 94,9                              | 1,5      | 97,7     | 88,9        | 0,4               | 1,2    | 1,4    | 7,8    |

LMW - peso molecular bajo MMW - peso molecular mediano  
HMW - peso molecular alto

Tabla 20

| Muestra   |                |           |                          | Resultados promedio para curvas de estiramiento múltiple |                               |      |  |                               |      |                                |
|-----------|----------------|-----------|--------------------------|--|-------------------------------|------|--|-------------------------------|------|--------------------------------|
| Tipo PDLA | % en peso PDLA | Tipo PDLA | Relación de estiramiento | Relación de estiramiento de rendimiento inicial          | Fuerza de rendimiento inicial |      | Relación de estiramiento de rendimiento mínimo | Fuerza de estiramiento máximo |      | Tiempo de precalentamiento (s) |
|           |                |           |                          |  | Máx.                          | Mín. |  | Máx.                          | Mín. |                                |
| LMW       | 15             | LMW       | 4 x 4                    | 2  | 22,9                          | 21   | 3,4  | 22,2                          | 19,9 | 40                             |
| LMW       | 37,5           | LMW       | 4 x 4                    | 2  | 20,4                          | 19,3 | 3,5  | 17,5                          | 15   | 40                             |
| LMW       | 50             | LMW       | 4 x 4                    | 1,8  | 17,5                          | 15,5 | 3,7  | 12,1                          | 9,6  | 40                             |
| LMW       | 50             | LMW       | 5 x 5                    | 1,8  | 16,5                          | 15,2 | 3,95   | 15,2                          | 12,1 | 40                             |
| LMW       | 15             | MMW       | 4 x 4                    | 2,1  | 26,2                          | 24,4 | 3,1  | 34,6                          | 33,2 | 40                             |
| LMW       | 37,5           | MMW       | 4 x 4                    | 2,1  | 22,7                          | 20,8 | 3,3  | 25,9                          | 22,7 | 40                             |
| LMW       | 50             | MMW       | 4 x 4                    | 1,8  | 19,1                          | 17,7 | 3,55   | 17                            | 13,1 | 40                             |
| LMW       | 50             | MMW       | 4,5 x 4,5                | 1,9  | 19                            | 17,5 | 3,5  | 21                            | 16,3 | 40                             |
| LMW       | 15             | HMW       | 3,5 x 3,5                | 2,1  | 30                            | 37,4 | 2,8  | 48,3                          | 36,5 | 40                             |
| LMW       | 37,5           | HMW       | 4 x 4                    | 2,1  | 24,7                          | 23   | 3,1  | 41                            | 34,4 | 40                             |
| LMW       | 50             | HMW       | 4 x 4                    | 1,9  | 17                            | 18,7 | 3,4  | 17,6                          | 15,5 | 40                             |
| MMW       | 15             | LMW       | 4 x 4                    | 2  | 23,1                          | 21,6 | 3,3  | 24                            | 21,6 | 40                             |
| MMW       | 37,5           | LMW       | 4 x 4                    | 2  | 23,1                          | 21   | 3,3  | 24,5                          | 22,3 | 40                             |
| MMW       | 50             | LMW       | 4 x 4                    | 2  | 22,4                          | 20,1 | 3,3  | 24,2                          | 22,2 | 40                             |
| MMW       | 15             | MMW       | 4 x 4                    | 2,1  | 26,6                          | 25   | 3  | 42,9                          | 37   | 40                             |
| MMW       | 37,5           | MMW       | 4 x 4                    | 2  | 25                            | 23,2 | 3,1  | 34,4                          | 29,3 | 40                             |
| MMW       | 50             | MMW       | 4 x 4                    | 2  | 23,8                          | 21,5 | 3,2  | 31,4                          | 28   | 40                             |
| MMW       | 37,5           | HMW       | 4 x 4                    | 2,1  | 26,5                          | 25,2 | 3  | 59,7                          | 45,5 | 40                             |
| MMW       | 50             | HMW       | 4 x 4                    | 2,1  | 25,5                          | 22,7 | 3,1  | 41,2                          | 34,2 | 40                             |

LMW - peso molecular bajo MMW - peso molecular mediano  
 HMW - peso molecular alto

A partir de los resultados de las Tablas 18, 19 y 20 se puede ver que todas las muestras analizadas forman películas estereocomplejas, ópticamente transparentes y termoestables. Todas las muestras de película muestran propiedades similares, bajo encogimiento y buenas propiedades ópticas, incluso cuando la cantidad de PDLA presente en la muestra es tan baja como 15% en peso. La reducción de la cantidad de PDLA presente en la película puede proporcionar grandes beneficios económicos.

**Ejemplo 12**

Las siguientes muestras de película se produjeron mediante moldeo por inyección seguido de estiramiento con el instrumento alargador Karo IV en condiciones estándar. Las muestras se volvieron a cocer a 110°C o 190° durante 60 segundos.

| Temperatura de recocción (°C) | Relación de estiramiento | Tipo de PLLA y PDLA en uso (relación1:1) |
|-------------------------------|--------------------------|--|
| <b>110</b>                    | 5 x 5                    | L95 + D99                                |
|                               | 6 x 6                    | L95 + D99                                |
|                               | 4 x 4                    | L99 + D99                                |
|                               | 5 x 5                    | L99 + D99                                |
|                               | 6 x 6                    | L99 + D99                                |
| <b>190</b>                    | 5 x 5                    | L95 + D99                                |
|                               | 6 x 6                    | L95 + D99                                |
|                               | 4 x 4                    | L99 + D99                                |
|                               | 5 x 5                    | L99 + D99                                |
|                               | 6 x 6                    | L99 + D99                                |

Después de volver a cocer las muestras de película, se analizaron el encogimiento y la rigidez mediante un análisis mecánico dinámico.

El análisis mecánico dinámico significó que una tira de la muestra de película de aproximadamente 5 mm de ancho se mantuviera entre dos abrazaderas verticales separadas por una distancia de 20 mm (± 0,05 mm). La abrazadera de la base estaba apoyada en un cojinete de aire y se podía mover libremente con el movimiento de la muestra. En este punto se midió la longitud de la muestra de la película fijada. Posteriormente, la muestra de película se insertó en un horno y se calentó de 23°C a 200°C a una velocidad de 2°C min<sup>-1</sup>, y se tomaron medidas de longitud periódicamente.

El gráfico en la Figura 8 muestra el encogimiento de las diez muestras de película según lo determinado por el análisis mecánico dinámico. El encogimiento se deduce del desplazamiento de la muestra como una función de la temperatura, que se observa como un porcentaje de la longitud de la muestra original. Las líneas de puntos muestran el encogimiento de las muestras después de volver a cocerlas a 190°C y las líneas continuas muestran el encogimiento de las muestras después de volverlas a cocer a 110°C.

Del gráfico de la Figura 8 se puede ver que la recocción a 190°C ha dejado el PLA en fase amorfa dentro de las muestras. Sin embargo, la distensión puede tener una orientación amorfa significativamente reducida, lo que lleva a un menor encogimiento en Tg.

Una temperatura de 190°C está por encima de la región de fusión de α-cristalinidad del PLA estereoespecífico. Esto puede ayudar a explicar la reducción observada en el encogimiento en este rango cuando se compara con muestras recocidas a 110°C. Sin embargo, a temperaturas superiores a 180°C, el encogimiento entre las muestras vueltas a cocer a 110°C y 190°C es más relativa. Es posible que la conversión de PDLA y PLLA α-cristalino a cristalinidad estereocompleja se haya producido en este punto, lo que produce el encogimiento a través de la fusión estereocompleja.

**Ejemplo 13**

Se llevaron a cabo pruebas en una máquina Pilot Stenter con el extrusor y la matriz configurados para extrudir las mezclas de muestra a 240°C. Cada muestra se dejó enfriar en un rodillo de enfriamiento. Posteriormente, cada muestra se calentó a una temperatura entre 55°C y 65°C antes de estirla en la dirección de la máquina (a una relación de

estiramiento de aproximadamente 3) y luego se calentó a una temperatura entre 75°C y 100°C antes de estirla en dirección transversal (a una relación de estiramiento de aproximadamente 3 o 3,5).

A continuación, cada muestra se volvió a cocer a temperaturas entre 110°C y 120°C y posteriormente se volvió a cocer a 190°C o 210°C durante 60 segundos.

5 Las composiciones de la muestra se describen en la tabla que se incluye a continuación:

| No. de muestra | PLLA                      | Cantidad de PLLA (% en peso) | PDLA        | Cantidad de PDLA (% en peso) | Relación de estiramiento |
|----------------|---------------------------|------------------------------|-------------|------------------------------|--------------------------|
| 26             | Natureworks N3001         | 50                           | Purac D1510 | 50                           | 3 x 3                    |
| 27             | Purac L91 +<br>Purac 1510 | 15 + 60                      | Purac D1510 | 25                           | 3 x 3,5                  |
| 28             | Purac L91 +<br>Purac 1510 | 17,5 + 70                    | Purac D1510 | 12,5                         | 3 x 3                    |

La Tabla 21 muestra las propiedades ópticas de las muestras de película después de volverlas a cocer en la máquina a temperaturas entre 110°C y 120°C).

Tabla 21

| No. de muestra | Ópticas    |     |      |      |        |       |       |
|----------------|------------|-----|------|------|--------|-------|-------|
|                | Brillo 45° | WAH | NAH  |      | Color  |       |       |
|                |            |     | Baja | Alta | l      | a     | b     |
| 26             | 88,7       | 1,1 | 0,5  | 4,1  | 97,239 | 0,012 | 0,153 |
| 27             | 90,4       | 0,6 | 0,4  | 2,3  | 97,256 | 0,006 | 0,144 |
| 28             | 88,7       | 1,7 | 0,4  | 5,4  | 97,188 | 0,007 | 0,116 |

10

La Tabla 22 muestra las propiedades de encogimiento de las muestras de película después de volverlas a cocer en la máquina a temperaturas entre 110°C y 120°C.

Tabla 22

| No. de muestra | Encogimiento |       |        |      |       |        | Espesor (µm) |
|----------------|--------------|-------|--------|------|-------|--------|--------------|
|                | DM           |       |        | DT   |       |        |              |
|                | 80 C         | 120°C | 150 °C | 80 C | 120°C | 150 °C |              |
| 26             | 3,85         | 14,90 | 19,63  | 6,25 | 25,70 | 32,69  | 64,5         |
| 27             | 3,13         | 16,36 | 24,17  | 0,33 | 10,58 | 18,29  | 41,6         |
| 28             | 2,94         | 16,69 | 26,83  | 1,08 | 13,43 | 23,38  | 49,8         |

15 La Tabla 23 muestra las propiedades de tensión de las muestras de película en la dirección de máquina después de volverlas a cocer en la máquina a temperaturas entre 110°C y 120°C.

Tabla 23

| No. de muestra | Tensión - DM            |         |              |                  |                |
|----------------|-------------------------|---------|--------------|------------------|----------------|
|                | Res. a la tensión (Mpa) | Ext (%) | Carga Pk (N) | M. secante (Mpa) | M. Young (Mpa) |
| 26             | 80,3                    | 125,8   | 134,3        | 3062             | 3127           |

ES 2 661 520 T3

|    |      |       |       |      |      |
|----|------|-------|-------|------|------|
| 27 | 96,7 | 100,4 | 105,9 | 3531 | 3595 |
| 28 | 98,8 | 98,4  | 120,8 | 3573 | 3638 |

La Tabla 24 muestra las propiedades de tensión de las muestras de película en la dirección transversal después de volverlas a cocer en la máquina a temperaturas entre 110°C y 120°C.

Tabla 24

| No. de muestra | Tensión - DT            |         |              |                  |                |
|----------------|-------------------------|---------|--------------|------------------|----------------|
|                | Res. a la tensión (Mpa) | Ext (%) | Carga Pk (N) | M. secante (Mpa) | M. Young (Mpa) |
| 26             | 178,0                   | 40,5    | 258,9        | 5362             | 5463           |
| 27             | 139,0                   | 65,3    | 145,9        | 4806             | 4925           |
| 28             | 140,0                   | 70,5    | 162,2        | 4499             | 4608           |

5

La Tabla 25 muestra las propiedades de rasgadura de las muestras de película en la dirección de la máquina y transversal después de volverlas a cocer en la máquina a temperaturas entre 110°C y 120°C.

Tabla 25

| No. de muestra | Rasgadura DM       |                | Rasgadura DT       |                |
|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|
|                | Carga promedio (N) | Carga máx. (N) | Carga promedio (N) | Carga máx. (N) |
| 26             | 0,038              | 0,364          | 0,063              | 0,403          |
| 27             | 0,085              | 0,472          | 0,059              | 0,443          |
| 28             | 0,105              | 0,370          | 0,076              | 0,446          |

10 La Tabla 26 muestra la Rigidez Gurley de las muestras de película después de volverlas a cocer en la máquina a temperaturas entre 110°C y 120°C.

Tabla 26

| No. de muestra | Rigidez Gurley |         |         |         |
|----------------|----------------|---------|---------|---------|
|                | DM             |         | DT      |         |
|                | Rigidez        | Espesor | Rigidez | Espesor |
| 26             | 30,358         | 56,5    | -       | -       |
| 27             | 18,348         | 41,2    | 21,740  | 43,9    |
| 28             | 17,347         | 44,5    | 31,247  | 53,2    |

15 La Tabla 27 muestra las propiedades ópticas de las muestras de película después de volverlas a cocer en la máquina a 190°C durante 60 segundos.

Tabla 27

| No. de muestra | Ópticas    |     |      |      |        |       |       |
|----------------|------------|-----|------|------|--------|-------|-------|
|                | Brillo 45° | WAH | NAH  |      | Color  |       |       |
|                |            |     | Baja | Alta | l      | a     | b     |
| 26             | 88,5       | 2,2 | 2,1  | 7,7  | 97,118 | 0,001 | 0,176 |

|    |      |     |     |     |        |       |       |
|----|------|-----|-----|-----|--------|-------|-------|
| 27 | 86,3 | 1,5 | 1,2 | 3,5 | 97,206 | 0,005 | 0,165 |
| 28 | 86,1 | 1,6 | 0,7 | 3,0 | 97,122 | 0,009 | 0,225 |

La Tabla 28 muestra las propiedades de encogimiento de las muestras de película después de volverlas a cocer en la máquina a 190°C durante 60 segundos.

**Tabla 28**

| No. de muestra | Encogimiento |       |        |        |      |       |        |        | Espesor (µm) |
|----------------|--------------|-------|--------|--------|------|-------|--------|--------|--------------|
|                | DM           |       |        |        | DT   |       |        |        |              |
|                | 80 C         | 120°C | 150 °C | 180 °C | 80 C | 120°C | 150 °C | 180 °C |              |
| 26             | 0,72         | 1,00  | 0,99   | 1,43   | 1,26 | 1,07  | 1,25   | 3,04   | 57,2         |
| 27             | 0,75         | 1,66  | 1,94   | 1,66   | 0,59 | 0,64  | 1,63   | 2,28   | 41,0         |
| 28             | 0,67         | 1,93  | 2,43   | 3,02   | 0,76 | 0,08  | -0,17  | 3,72   | 46,8         |

5

La Tabla 29 muestra las propiedades ópticas de las muestras de película después de volverlas a cocer en la máquina a 210 °C durante 60 segundos.

**Tabla 29**

| No. de muestra | Ópticas    |          |      |      |        |       |       |
|----------------|------------|----------|------|------|--------|-------|-------|
|                | Brillo 45° | Turbidez | NAH  |      | Color  |       |       |
|                |            |          | Baja | Alta | l      | a     | b     |
| 26             | 87,3       | 1,8      | 0,6  | 4,0  | 97,141 | 0,011 | 0,204 |
| 27             | 82,6       | 2,7      | 1,6  | 3,7  | 97,144 | 0,018 | 0,179 |
| 28             | 87,1       | 1,6      | 2,4  | 7,5  | 97,107 | 0,012 | 0,231 |

10 La Tabla 30 muestra las propiedades de encogimiento de las muestras de película después de volverlas a cocer en la máquina a 210 °C durante 60 segundos.

**Tabla 30**

| No. de muestra | Encogimiento |       |        |        |      |       |        |        | Espesor (µm) |
|----------------|--------------|-------|--------|--------|------|-------|--------|--------|--------------|
|                | DM           |       |        |        | DT   |       |        |        |              |
|                | 80 C         | 120°C | 150 °C | 180 °C | 80 C | 120°C | 150 °C | 180 °C |              |
| 26             | 0,58         | 1,08  | 1,25   | 1,34   | 0,80 | 1,17  | 1,26   | 1,17   | 61,6         |
| 27             | 0,83         | 1,34  | 1,25   | 1,50   | 1,01 | 0,51  | -0,51  | -0,51  | 41,5         |
| 28             | 0,84         | 1,26  | 1,76   | 1,93   | 0,67 | 1,51  | 1,60   | 0,76   | 53,7         |

15 Los resultados de las Tablas 21 a 30 muestran que es posible producir, a escala industrial, películas de PLA altamente termoestables (es decir, de bajo encogimiento) que también tengan buenas propiedades ópticas.

Además, se ha demostrado que puede ser posible generar una película de PLA termoestable con buenas propiedades ópticas, con tan poco como 12,5% de PDLA en la mezcla.

**Ejemplo 14**

Se llevaron a cabo pruebas en una máquina Pilot Stenter con el extrusor y la matriz configurados para extrudir las

mezclas de muestra a 240°C. Cada muestra se dejó enfriar en un rodillo de enfriamiento. Posteriormente, cada muestra se calentó a una temperatura entre 55°C y 65°C antes de estirarla en la dirección de la máquina (a una relación de estiramiento de 3) y luego se calentó a una temperatura entre 75°C y 100°C antes de estirarla en dirección transversal (a una relación de estiramiento de 3). Cada muestra se volvió a cocer luego a una temperatura entre 110°C y 210°C durante 60 segundos mediante un sistema "Tenter frame" (sistema de biorientación secuencial de películas).

Las composiciones de la muestra se describen en la tabla que se incluye a continuación:

| No. de muestra | PLLA              | PDLA        | Relación PLLA:PDLA | Temperatura de recocción (°C) |
|----------------|-------------------|-------------|--------------------|-------------------------------|
| 29             | Natureworks N3001 | Purac D1510 | 1:1                | 110                           |
| 30             | Natureworks N3001 | Purac D1510 | 1:1                | 150                           |
| 31             | Natureworks N3001 | Purac D1510 | 1:1                | 170                           |
| 32             | Natureworks N3001 | Purac D1510 | 1:1                | 190                           |
| 33             | Natureworks N3001 | Purac D1510 | 1:1                | 210                           |
| 34             | Natureworks N3001 | Purac D1510 | 1:1                | Ninguno                       |

Las propiedades de encogimiento de las películas resultantes se registraron mediante el análisis mecánico dinámico. Las propiedades de cristalización de las películas resultantes se registraron mediante el uso de calorimetría de barrido diferencial.

La Tabla 31 muestra las propiedades de cristalización de las muestras 29 a 34.

**Tabla 31**

| No. de muestra | T <sub>cc</sub> <sup>1</sup> (°C) | ΔH <sub>cc</sub> <sup>1</sup> (J/g) | T <sub>m1</sub> (°C) | T <sub>m2</sub> (°C) | ΔH <sub>f</sub> <sup>α</sup> (J/g) | T <sub>cc</sub> <sup>2</sup> (°C) | ΔH <sub>cc</sub> <sup>2</sup> (J/g) | T <sub>m</sub> <sup>sc</sup> (°C) | ΔH <sub>f</sub> <sup>sc</sup> (J/g) |
|----------------|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 29             | 126,5                             | 7,5                                 | 163,6                | 173,1                | 17,1                               | 192,2                             | 9,3                                 | 219,0                             | 39,7                                |
| 30             | 136,4*                            | 3,9*                                | 163,5                | 173,0                | 18,0                               | 192,2                             | 9,5                                 | 218,0                             | 38,4                                |
| 31             | -                                 | -                                   | 163,2                | 172,6                | 23,2                               | 191,7                             | 8,5                                 | 217,4                             | 39,7                                |
| 32             | 102,9                             | 2,3                                 | 164,0                | 172,3                | 21,7                               | 194,0                             | 7,7                                 | 217,9                             | 39,4                                |
| 33             | 104,5                             | 2,5                                 | 163,1                | 173,3                | 21,8                               | 193,8                             | 7,1                                 | 217,5                             | 39,1                                |
| 34             | 124,9                             | 4,8                                 | 162,3                | 172,1                | 21,7                               | 191,7                             | 9,8                                 | 217,9                             | 39,1                                |

El pico y la entalpía marcados con \* solo estaban presentes en una réplica

15 T<sub>cc</sub><sup>1</sup> Temperatura inicial de cristalización en frío

ΔH<sub>cc</sub><sup>1</sup> Entalpía de cristalización inicial en frío

T<sub>m</sub> Temperatura de fusión

ΔH<sub>f</sub><sup>α</sup> Entalpía de fusión para alfa-polimorfo

T<sub>cc</sub><sup>2</sup> Temperatura de cristalización asociada a la conversión de alfa a estereocomplejo

20 ΔH<sub>cc</sub><sup>2</sup> Entalpía de conversión de alfa a estereocomplejo

T<sub>m</sub><sup>sc</sup> Temperatura de fusión del estereocomplejo

$\Delta H_f^{sc}$  Entalpía de fusión asociada con estereocomplejo

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el cambio en la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) para las muestras 29 a 34 también se determinaron mediante calorimetría de barrido diferencial. Los resultados se muestran en la Tabla 32.

**Tabla 32**

| No. de muestra | $T_g$ (°C) | $\Delta C_p$ (J/g°C) |
|----------------|------------|----------------------|
| 29             | 63,5       | 0,05                 |
| 30             | 62,5       | 0,04                 |
| 31             | 61,7       | 0,05                 |
| 32             | 62,3       | 0,15                 |
| 33             | 61,5       | 0,19                 |
| 34             | 63,4       | 0,10                 |

5

Para determinar el encogimiento de las muestras de película mediante análisis mecánico dinámico, se calentó una tira de la película de aproximadamente 20 mm de longitud y 5 mm de ancho a una velocidad de  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  de  $23^\circ\text{C}$  a  $250^\circ\text{C}$ , con una fuerza de precarga dependiente de espesor aplicada.

10 La Figura 9 muestra el encogimiento de las muestras de película en dirección de la máquina. El desplazamiento negativo equivale a encogimiento.

La Figura 10 muestra el encogimiento de las muestras de película en dirección transversal. Nuevamente, el desplazamiento negativo equivale a encogimiento.

15 A partir de los resultados se puede ver que la muestra de película que no se volvió a cocer (Muestra 34) presenta alto encogimiento a bajas temperaturas. A medida que las muestras se vuelven a cocer a temperaturas progresivamente más altas, se reduce la cantidad de encogimiento observado.

Dado que todas las muestras sobreviven al calentamiento por encima del punto de fusión del material  $\alpha$ -cristalino, se puede concluir que todas las muestras contienen material o material estereocomplejo que puede convertirse rápidamente en material estereocomplejo. Esto se ve respaldado adicionalmente por la presencia del pico de PLA estereocomplejo a aproximadamente  $215^\circ\text{C}$ - $220^\circ\text{C}$  en los resultados de DSC.

20 El pequeño pico de cristalización en frío puede indicar que se puede inducir muy poca cristalinidad adicional en las muestras. Esto puede sugerir que la formulación y el estiramiento han producido la cristalinidad máxima posible en estas muestras.

25 La única muestra que no presenta cristalización en frío antes del primer pico de fusión es la película vuelta a cocer a  $170^\circ\text{C}$  (Muestra 31). La temperatura de recocción a  $170^\circ\text{C}$  es cercana a la temperatura de fusión de  $\alpha$ -PLA que puede haber causado la formación de la cantidad máxima de  $\alpha$ -PLA y, por lo tanto, no se puede impartir más cristalinidad en la película. La Muestra 31 tiene la entalpía de fusión más alta para el pico de fusión  $\alpha$ , lo que respalda esta teoría.

Todas las muestras exhiben una doble fusión asociada con  $\alpha$ -PLA a aproximadamente  $164^\circ\text{C}$  y  $170^\circ\text{C}$ . Después de la fusión del material  $\alpha$ , todas las muestras exhiben alguna cristalización adicional. Esto puede indicar que parte del material  $\alpha$  fundido puede reorientarse y asociarse para producir cristalinidad estereocompleja.

### 30 Ejemplos 15 a 20

35 Los materiales de partida denominados L99 (copolímero de PLA que contiene L-láctido (99%) y D-láctido en su composición monomérica en una cantidad de 1 mol% en peso) y D99 (copolímero de PLA que contiene 99% de D-láctido y 1% de L-láctido) se mezclaron en una proporción de 1:1 y luego se extruyeron a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$  a  $260^\circ\text{C}$  para formar una placa que se dejó enfriar inmediatamente con agua corriente a una temperatura de  $30^\circ\text{C}$  a  $40^\circ\text{C}$  para evitar el inicio de la formación de cristales en la placa.

Posteriormente, la placa se recalentó a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  a  $75^\circ\text{C}$  y luego se estiró simultáneamente a  $7,6$  m/min en dirección transversal y longitudinal a  $4,5$  veces su dimensión original en ambas direcciones (es decir, un estiramiento del área de  $20,25$ ).

40 La película cristalina resultante orientada y estirada simultáneamente resultante se fijó por calor inicialmente a  $110^\circ\text{C}$  durante 10 segundos. La película resultante que comprende tanto cristalinidad  $\alpha$  como estereocompleja actuó como testigo (ejemplo comparativo). Fijación por calor secundaria del material en un marco de retención a  $190$  o  $210^\circ\text{C}$

durante el tiempo descrito seguidamente produjo películas de conformidad con la invención - Ejemplos 15 a 20 a continuación (el tiempo de recocción secundario comienza cuando la muestra se coloca en el horno).

**Tabla 33**

| Temperatura de recocción | Tiempo de recocción (s) | Brillo 45° | Haze-Gard |          | Espesor (micrón) | Encogimiento% (DM) |       |        |
|--------------------------|-------------------------|------------|-----------|----------|------------------|--------------------|-------|--------|
|                          |                         |            | Turbidez  | Claridad |                  | 80 C               | 120°C | 150 °C |
| <b>Testigo (110)</b>     | <b>10</b>               | 89,8       | 0,7       | 98,2     | 91,5             | 2,9                | 16,7  | 23,2   |
| <b>190 (Ej. 15)</b>      | <b>10</b>               | 90,4       | 0,6       | 97,9     | 84,6             | 0,9                | 1,9   | 5,3    |
| <b>(Ej. 16)</b>          | <b>30</b>               | 91,4       | 0,6       | 97,3     | 86,8             | 0,9                | 1,6   | 2,5    |
| <b>(Ej. 17)</b>          | <b>60</b>               | 91,4       | 0,6       | 97,4     | 86,6             | 0,7                | 1,4   | 2,5    |
| <b>210 (Ej. 18)</b>      | <b>10</b>               | 90,1       | 0,5       | 97,4     | 84,2             | 1,1                | 1,4   | 2,7    |
| <b>(Ej. 19)</b>          | <b>30</b>               | 91,1       | 0,5       | 97,1     | 84,1             | 0,7                | 1,2   | 2,0    |
| <b>(Ej. 20)</b>          | <b>60</b>               | 91,2       | 0,5       | 96,8     | 92,9             | 0,7                | 1,1   | 1,4    |

Como puede verse, se ha logrado una reducción sustancial en el encogimiento de la película frente a la muestra testigo recocida a baja temperatura. También se mantuvieron buenas propiedades ópticas.

5

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una película de PLA orientada, transparente, dimensionalmente estable que tiene un valor de turbidez menor que 3% y presenta una claridad de al menos 95%, ambas medidas de conformidad con ASTM D1003 con un dispositivo BYK Gardner Haze Gard Plus, y presenta una cristalinidad inducida por tensión en forma de estereocomplejo de ácido poli-L-láctico cristalino y ácido poli-D-láctico que se ha orientado desde un estado sustancialmente no cristalino mediante el estiramiento de la película en más de tres veces sus dimensiones de área originales.
2. Una película de conformidad con la reivindicación 1, que está orientada biaxialmente por estiramiento simultáneo o secuencial en dirección transversal y longitudinal.
3. Una película de conformidad con la reivindicación 1, que está orientada monoaxialmente.
- 10 4. Una película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3:  
con un valor de turbidez:  
menor que 2,5%;  
menor que 2,0%;  
menor que 1,5%; o  
15 menor que 1,0%; y/o  
presenta una claridad:  
al menos 96%; o  
al menos 97%.
5. Una película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4:  
20 que se orienta mediante el estiramiento de la película por:  
al menos cuatro;  
al menos cinco;  
al menos seis; o  
al menos siete  
25 veces sus dimensiones originales simultáneamente en la dirección transversal y longitudinal; y/o presenta un encogimiento longitudinal (dirección de la máquina) y/o encogimiento en dirección transversal a 80°C:  
menor que 2%;  
menor que 1,5%;  
menor que 1,25%; o  
30 menor que 1,0%; y/o  
presenta un encogimiento longitudinal (dirección de la máquina) y/o encogimiento en dirección transversal a 120 °C:  
menor que 5%;  
opcionalmente menor que 4%;  
menor que 3%; o  
35 menor que 2,0%; y/o  
presenta un encogimiento longitudinal (dirección de la máquina) y/o encogimiento en dirección transversal a 150 °C:  
menor que 10%;  
menor que 7%;  
menor que 5%; o  
40 menor que 3,0%; y/o

presenta un encogimiento longitudinal (dirección de la máquina) y/o encogimiento en dirección transversal a 180 °C:

menor que 20%;

menor que 15%;

menor que 10%; o

5 menor que 5,0%;

**6.** Una película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende:

cristalinidad en forma de un estereocomplejo de PDLA y PLLA cristalino formado durante la recocción de la película.

**7.** Una película de conformidad con la reivindicación 6, donde los cristales de forma  $\alpha$  de PLLA y/o PDLA están presentes en la película, opcionalmente donde:

10 tales cristales de forma  $\alpha$  están presentes en la película en una cantidad:

menor que 30%;

menor que 20%;

menor que 10%; o

menor que 5%

15 de la cantidad de estereocomplejo presente

**8.** Un procedimiento para fabricar una película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las etapas de:

20 a. extruir una mezcla de un primer PLA rico en unidades de repetición de L-lactato (opcionalmente, PLLA) y un segundo PLA rico en unidades de repetición de D-lactato (opcionalmente, PDLA) a una temperatura de al menos 220°C para obtener un producto extruido;

b. dejar enfriar la extrusión directamente después de la extrusión a una temperatura inferior a 65°C para impedir o evitar la formación de cristales en el producto extruido;

25 c. recalentar el producto extruido dejado enfriar a una temperatura de al menos 65°C y, luego, estirar inmediatamente la película a más de tres veces su área original para introducir orientación y cristalinidad en la película; la cristalinidad se da en forma de un estereocomplejo de PLLA y PDLA, y opcionalmente en la forma  $\alpha$ -cristalina; y

d. fijar por calor la película cristalina estirada y orientada a una temperatura de al menos 170°C para fundir al menos una proporción de cualquier  $\alpha$ -cristalinidad en la película y opcionalmente introducir una cristalinidad estereocompleja adicional en la película.

30 **9.** Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 8, donde la película se estira en la etapa c) a una relación de estiramiento mayor que 150 $\mu$ m/s en al menos una de sus direcciones de máquina y transversal.

**10.** Un proceso de conformidad con la reivindicación 8 o 9, donde:

a. el PLA rico en L-lactato utilizado en la mezcla es PLLA puro;

b. el PLA rico en L-lactato utilizado en la mezcla incluye una cantidad menor de D-láctido;

35 c. el PLA rico en D-lactato utilizado en la mezcla es PDLA puro; y/o

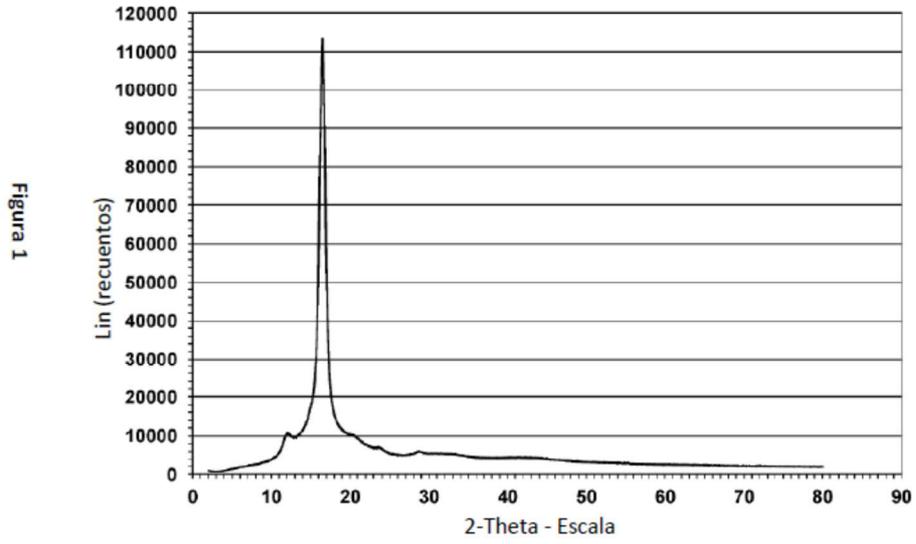
d. el PLA rico en D-lactato utilizado en la mezcla incluye una cantidad menor de L-láctido.

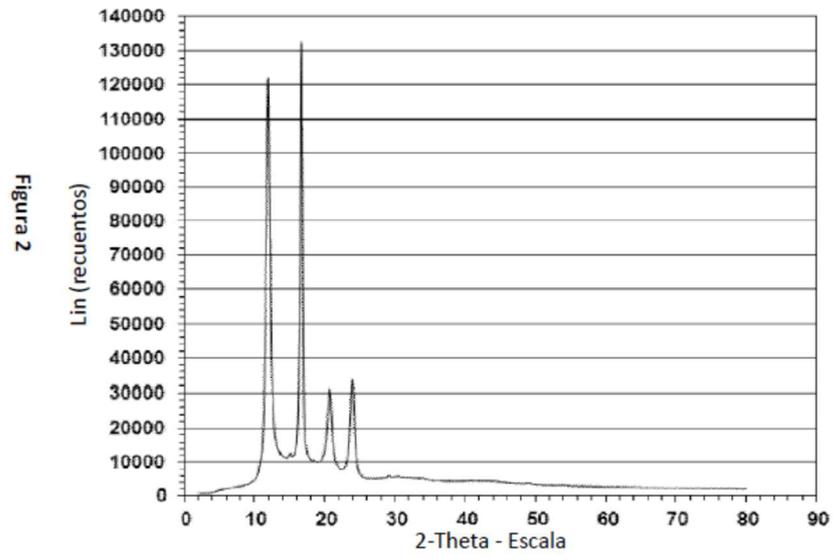
**11.** Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, donde:

40 a. la mezcla del primer PLA (que incluye, opcionalmente, cantidades menores de isómero D) y el segundo PLA (que incluye, opcionalmente, cantidades menores de isómero L) comprende hasta 90% de unidades de repetición de L-lactato, opcionalmente hasta 80% en peso de unidades de repetición de L-lactato, o hasta 70%, 60% o 50% en peso de unidades de repetición de L-lactato;

45 b. la mezcla del primer PLA (que incluye, opcionalmente, cantidades menores de isómero D) y el segundo PLA (que incluye, opcionalmente, cantidades menores de isómero L) comprende hasta 90% de unidades de repetición de D-lactato, opcionalmente hasta 80% en peso de unidades de repetición de D-lactato, o hasta 70%, 60% o 50% en peso de unidades de repetición de D-lactato;

- c. el primer PLA (que incluye, opcionalmente, cantidades menores de isómero D) y el segundo PLA (que incluye, opcionalmente, cantidades menores de isómero L) están presentes en la mezcla en una relación (primer PLA: segundo PLA) de 99:1 a 1:99; opcionalmente de 90:10 a 10:90; opcionalmente de 80:20 a 20:80; opcionalmente de 70:30 a 30:70; opcionalmente de 60:40 a 40:60;
- 5 d. el primer PLA (que incluye, opcionalmente, cantidades menores de isómero D) está presente en una cantidad de al menos 50%; opcionalmente al menos 60%; opcionalmente al menos 70%; opcionalmente al menos 80%; u opcionalmente al menos 85% en peso de la mezcla; y/o
- e. el segundo PLA (que incluye, opcionalmente, cantidades menores de isómero L) está presente en una cantidad de 50% o menos; opcionalmente 40% o menos; opcionalmente 30% o menos; opcionalmente 20% o menos; u
- 10 opcionalmente 15% o menos en peso de la mezcla.
- 12.** Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, donde:
- a. la temperatura de extrusión es de al menos 230°C; opcionalmente al menos 240°C; opcionalmente al menos 250°C;
- b. la temperatura de extrusión es de 250°C a 260°C;
- 15 c. la temperatura de enfriamiento es inferior a 55°C; opcionalmente por debajo de 45°C; opcionalmente por debajo de 40°C; y/o
- d. la temperatura de enfriamiento está en el rango de 30°C a 40°C.
- 13.** Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, donde:
- a. la temperatura de recalentamiento a la que la película se calienta inmediatamente antes del estiramiento es de al menos 70°C; opcionalmente al menos 75°C; opcionalmente en el rango de 75°C a 85°C; y/o
- 20 b. la fijación por calor de la película se realiza a una temperatura de al menos 175°C; opcionalmente al menos 180°C; opcionalmente al menos 185°C; opcionalmente a una temperatura de 190°C a 210°C.
- 14.** Un proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, donde el producto extruido después del enfriamiento, pero antes del estiramiento es sustancialmente amorfo.
- 25 **15.** Una película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 u obtenible u que se obtiene por un proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, proporcionada como embalaje o etiquetado para un artículo, o un artículo envasado o etiquetado con dicha película.





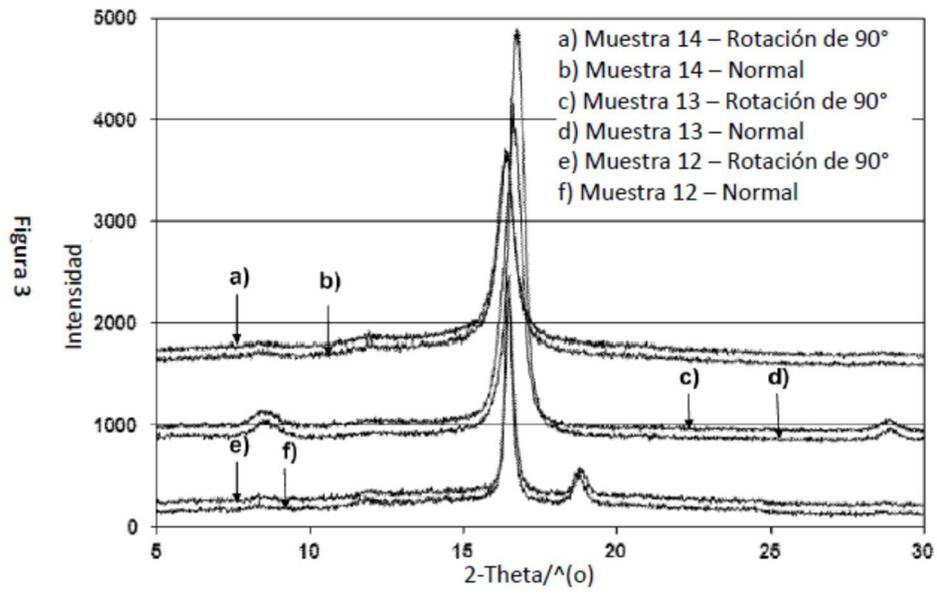
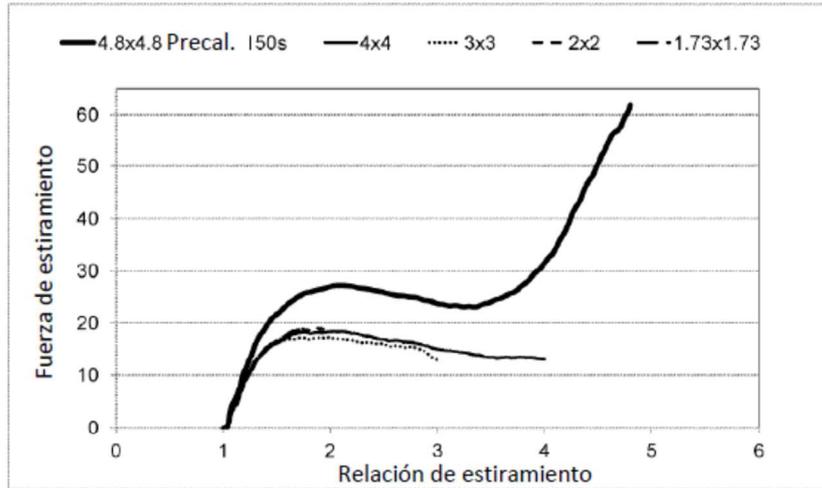
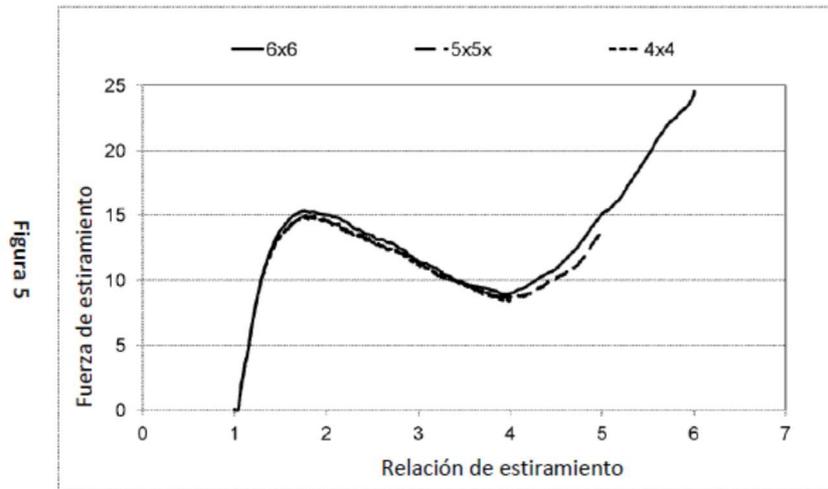
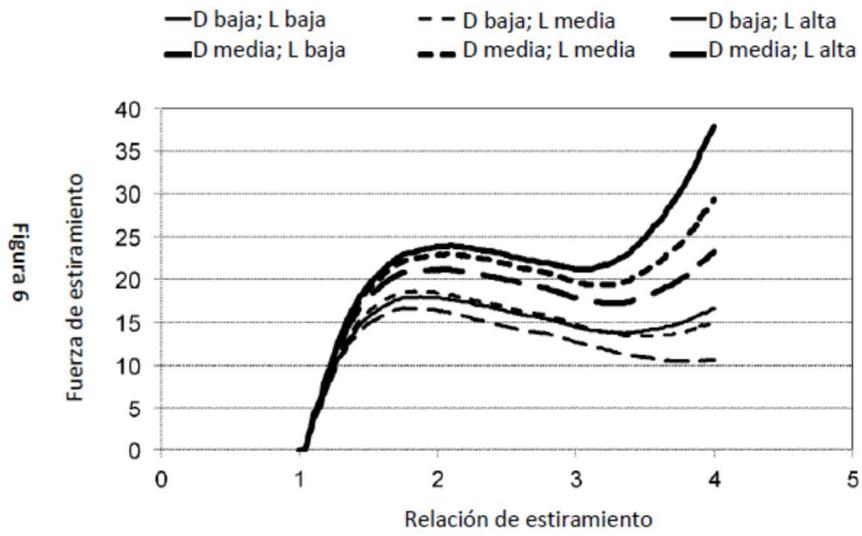
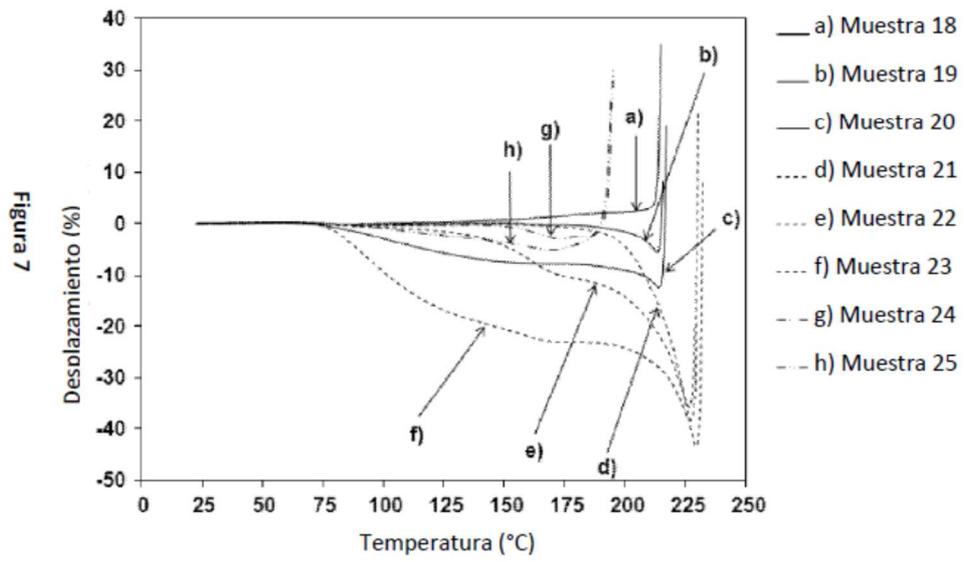


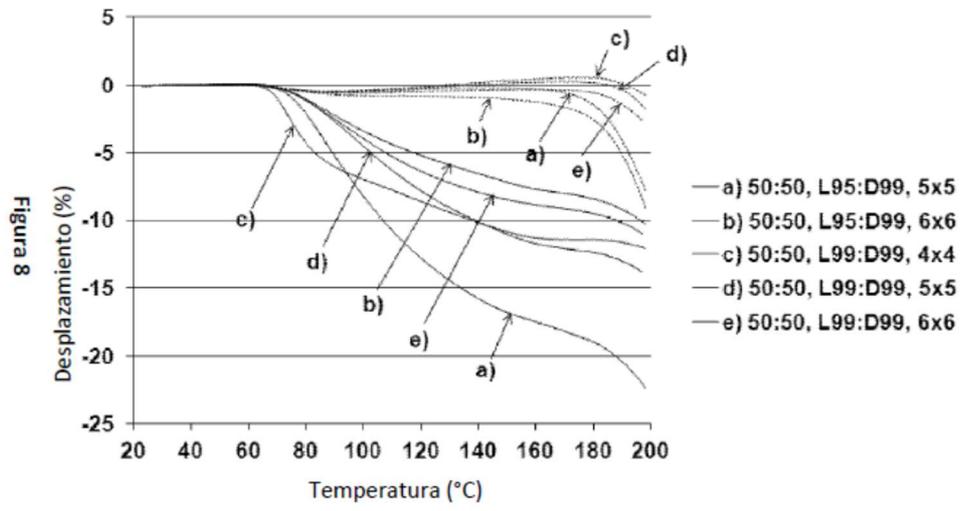
Figura 4

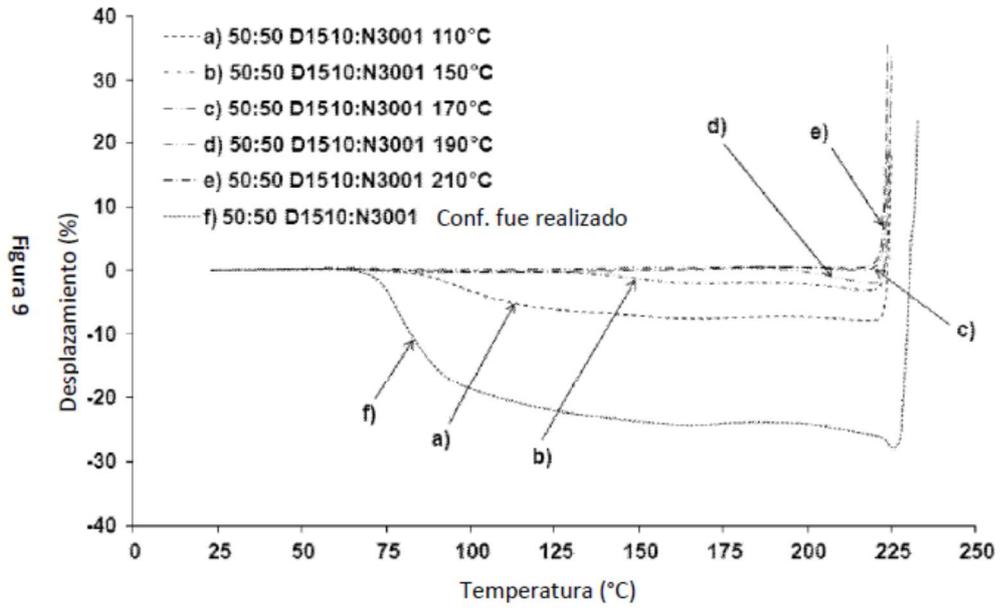












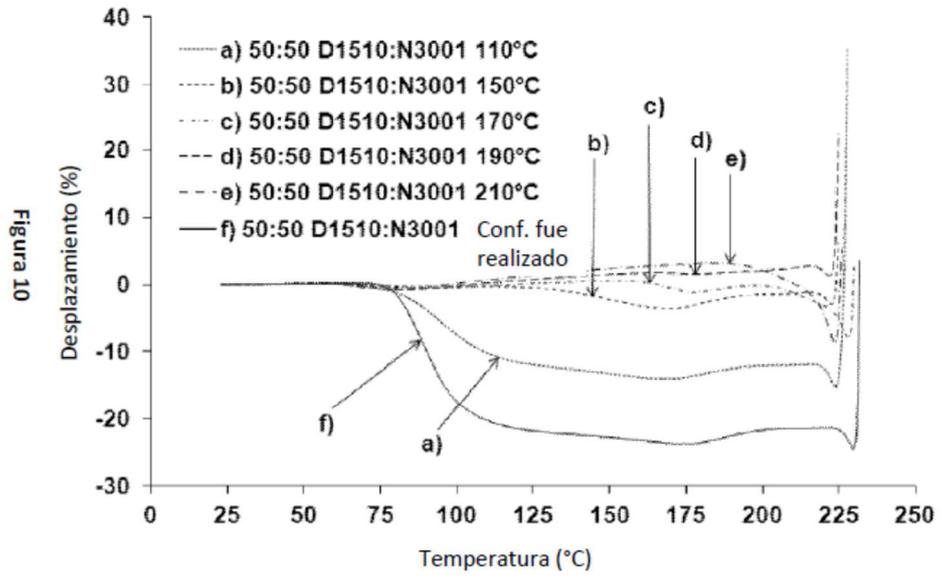


Figura 11

