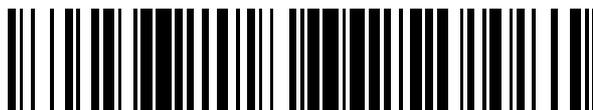


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 994**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2014 PCT/KR2014/002847**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14163401**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2014 E 14778230 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2982714**

54 Título: **Composición de resina de ácido poliláctico**

30 Prioridad:

04.04.2013 KR 20130037047

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

09.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YOO, YOUNG-MAN;
CHUNG, JAE-IL;
LEE, KYE YUNE;
JEON, SUNG-WAN y
KIM, MIN-YOUNG**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 666 994 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina de ácido poliláctico

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con una composición de una resina de ácido poliláctico. Más específicamente, la presente invención se relaciona con una composición de una resina de ácido poliláctico que tiene propiedades amigables con el medio ambiente, que puede ser usada efectivamente como un material de empaque debido a flexibilidad mejorada y excelentes propiedades generales tales como resistencia a la humedad, propiedades mecánicas, transparencia, resistencia al calor, una propiedad antibloqueo y capacidad de procesamiento de película.

BASE DE LA INVENCION

15 Las resinas a base de petróleo tales como polietilentereftalato, nylon, poliolefina o cloruro de polivinilo (PVC) plastificado son ampliamente usadas hoy para un extenso rango de aplicaciones, por ejemplo, un material de empaque, y similares. Sin embargo, tales resinas a base de petróleo no son biodegradables, causando con ello contaminación ambiental, por ejemplo, emisión de una gran cantidad de gases de efecto invernadero durante procesos de disposición de residuos, etc. Recientemente, debido a una reducción gradual de las reservas de petróleo, el uso de resinas a base de biomasa, típicamente resinas de ácido poliláctico, es considerado ampliamente como una alternativa.

20 Sin embargo, las resinas de ácido poliláctico tienen resistencia al calor y la humedad o propiedades mecánicas no satisfactorias, comparadas con las resinas a base de petróleo; así, han existido limitaciones de los campos y aplicaciones en los cuales ellas son utilizables. En particular, se han hecho intentos para usar resinas de ácido poliláctico como materiales de empaque tales como películas de empaque, pero han fallado debido a la pobre flexibilidad de las resinas de ácido poliláctico.

30 Con objeto de superar los problemas de las resinas de ácido poliláctico, se ha sugerido añadir agentes de flexibilidad o plastificantes de bajo peso molecular a las resinas de ácido poliláctico, o añadir plastificantes producidos mediante polimerización por adición de polioli a base de poliéter o a base de poliésteres alifáticos, a las resinas de ácido poliláctico, y similares.

35 Sin embargo, existen pocas mejoras en la flexibilidad de las películas de empaque que comprenden resinas de ácido poliláctico, que han sido producidas de acuerdo con estos métodos. Además, las películas de empaque exhiben pobre estabilidad al sangrado de plastificantes durante el tiempo, y las películas tienen como desventajas un incremento en la nubosidad así como un descenso en la transparencia.

40 Además, se ha sugerido un método para la preparación de copolímero de bloque, mediante introducción de unidades repetitivas de poliuretano polioli, a resinas de ácido poliláctico, con objeto de remediar los problemas anteriores (documentos de patente Coreanos Nos. 1191966, 1191967, 1191968, y 1191961, y publicaciones de patente Coreanas abiertas al público Nos. 2012-0068552, 2012-0068550, 2012-0094552, 2012-0086118, y 2012-0086117).

45 Entre tanto, ya se han conocido copolímeros de ácido poliláctico que comprenden un segmento blando en el cual unidades repetitivas de poliéster están unidas vía enlaces uretano, o una composición de resina o una película que los contiene. Sin embargo, existen algunos problemas en que la película que contiene el copolímero de ácido poliláctico tiene baja transparencia y elevada nubosidad debidas a la baja compatibilidad entre poliéster polioli y ácido poliláctico, y a que tiene pobre resistencia a la humedad debida a un elevado contenido de humedad de poliéster polioli y ácido poliláctico. Además, dado que tales copolímeros de ácido poliláctico tienen una amplia distribución de peso molecular y pobres características de fusión, no son extrudidos bien para preparar películas. También, la película así producida tiene propiedades mecánicas, resistencia al calor y propiedad antibloqueo no satisfactorias.

55 Generalmente, como se describió anteriormente, las resinas de ácido poliláctico son muy vulnerables a la humedad debido a una reacción de hidrólisis causada por la humedad contenida allí. Como un resultado de la reacción, el copolímero es degradado en parte hasta ácido láctico, monómeros u oligómeros, causando con ello degradación en el peso molecular.

60 Además, el ácido láctico, monómeros y oligómeros así producidos son volatilizados durante un proceso de moldeo, y pueden dar lugar a una contaminación o corrosión del equipo, o deteriorar la calidad de los productos terminados. Específicamente, en el caso de una producción de lámina vía moldeo por extrusión, el ácido láctico, monómeros y oligómeros residuales son volatilizados durante el proceso de extrusión de la lámina, causando de ese modo variaciones en el espesor. En caso de una producción de lámina vía moldeo por inyección, tiene lugar continuamente una reacción de hidrólisis, incluso después de haberse completado el proceso de manufactura,

65

dependiendo del ambiente en el cual se usa el producto, causando de ese modo deterioro en sus propiedades mecánicas.

De acuerdo con ello, existe una continua demanda por una composición de resina de ácido poliláctico que tenga flexibilidad mejorada y buena resistencia a la humedad, así como propiedades generales superiores, tales como propiedades mecánicas, transparencia, resistencia al calor, una propiedad antibloqueo o resistencia al sangrado, que pueda ser usada efectivamente como un material de empaque a base de una resina de ácido poliláctico.

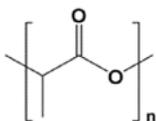
RESUMEN DE LA INVENCION

Por ello, es un objeto de la presente invención suministrar una composición de una resina de ácido poliláctico que tenga propiedades amigables con el medio ambiente, que pueda ser usada efectivamente como un material de empaque debido a la flexibilidad mejorada, así como superiores propiedades generales del mismo, tales como resistencia a la humedad, propiedades mecánicas, transparencia, resistencia al calor, una propiedad antibloqueo y capacidad de procesamiento de la película.

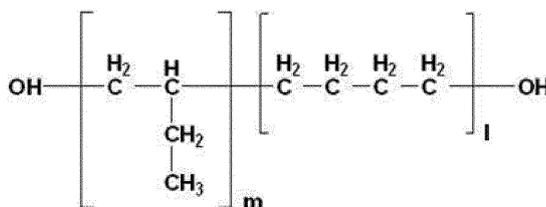
De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se suministra una composición de una resina de ácido poliláctico, que comprende:

una resina de ácido poliláctico que comprende un segmento duro que incluye una unidad repetitiva de ácido poliláctico de la fórmula 1 y un segmento blando que comprende una unidad repetitiva de poliol a base de poliolefina, en el cual las unidades estructurales de poliol a base de poliolefina de la fórmula 2 están unidas de una forma lineal o ramificada vía un enlace uretano o un enlace éster, en el que el contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) de carbono a base de biomasa, como se define en la ecuación 1, es por lo menos 60 % en peso, en el que en las fórmulas 1 y 2, n es un entero de 700 a 5,000, y m + 1 es un entero de 5 a 200; y un antioxidante:

[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



[Ecuación 1]

$$\% C_{bio} = \frac{\text{(relación en peso del isótopo } ^{14}\text{C al } ^{12}\text{C del contenido de carbono total en la resina de ácido poliláctico)}}{\text{(relación en peso del isótopo } ^{14}\text{C al } ^{12}\text{C del contenido de carbono total en un material estándar de carbono a base de biomasa)}}$$

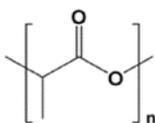
La composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención exhibe no sólo características que son únicas para resinas de ácido poliláctico, tales como propiedades amigables con el medio ambiente y capacidad para degradarse biológicamente, sino también tiene flexibilidad, resistencia a la humedad y rigidez optimizadas así como superiores propiedades mecánicas, resistencia al calor, transparencia, una propiedad antibloqueo y capacidad de procesamiento de la película. La composición de resina de ácido poliláctico puede ser usada en la preparación de un material de empaque, por ejemplo, una película de empaque, un sustituto de resinas a base de petróleo, contribuyendo con ello de manera importante a la prevención de la contaminación ambiental.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

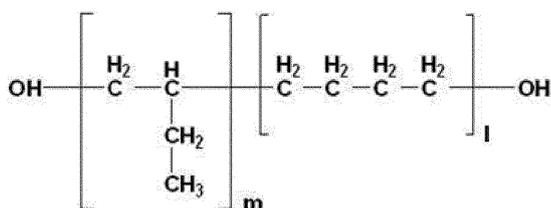
A continuación, se explica en detalle una composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con una realización de la presente invención.

Una composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención comprende una resina de ácido poliláctico y un antioxidante. La resina de ácido poliláctico comprende un segmento duro que incluye una unidad repetitiva de ácido poliláctico, en la fórmula 1 y un segmento blando que comprende una unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina en el cual las unidades estructurales de polioliol a base de poliolefina de la fórmula 2 están unidas de manera lineal o ramificada vía un enlace uretano o un enlace éster, en el que el contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) de carbono a base de biomasa, como se define en la ecuación 1, es por lo menos 60 % en peso, en el que en las fórmulas 1 y 2, n es un entero de 700 a 5,000, y m + 1 es un entero de 5 a 200.

[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



[Ecuación 1]

% C_{bio} = (relación en peso del isótopo ¹⁴C al ¹²C del contenido de carbono total en la resina de ácido poliláctico / relación en peso del isótopo ¹⁴C al ¹²C del contenido de carbono total en un material estándar de carbono a base de biomasa)

La composición de resina de ácido poliláctico comprende cantidades específicas de una resina de ácido poliláctico y un antioxidante. La resina de ácido poliláctico comprende básicamente una unidad repetitiva de ácido poliláctico representada por la fórmula 1 como un segmento duro. También, el ácido poliláctico comprende una unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina, como un segmento blando. En tal unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina, las unidades estructurales de polioliol a base de poliolefina representadas por la fórmula 2 están unidas de una manera lineal o ramificada vía un enlace uretano (-C(=O)-NH-) o un enlace éster (-C(=O)-O-).

La resina de ácido poliláctico exhibe tales características como propiedades amigables con el medio ambiente y capacidad para degradarse biológicamente, que son únicas para resinas a base de biomasa, debido a la presencia de la unidad repetitiva de ácido poliláctico, como un segmento duro. Adicionalmente, de acuerdo con datos experimentales obtenidos, se confirmó que la resina de ácido poliláctico muestra flexibilidad mejorada (por ejemplo, un módulo total de Young relativamente bajo, medido en la dirección de la máquina y dirección transversal), y permite la producción de una película con elevada transparencia y baja nubosidad, debido a que la unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina sirve como un segmento blando. En particular, debido a la presencia del segmento duro y el segmento blando en combinación, la resina de ácido poliláctico reduce las posibilidades de reducción en estabilidad o sangrado el segmento blando, que es responsable por la flexibilidad. Una película que comprende la resina de ácido poliláctico tiene menos probabilidad de sufrir de elevada nubosidad o baja transparencia. También, la resina de ácido poliláctico puede exhibir los beneficios mencionados anteriormente, sin emplear una gran cantidad del segmento blando, que es responsable por la flexibilidad; así, puede contener una cantidad relativamente grande de una resina a base de biomasa, por ejemplo, un segmento duro derivado de una resina de ácido poliláctico.

Entre tanto, la resina de ácido poliláctico comprende un segmento blando no polar y así tiene excelente resistencia a la humedad, comparada con las resinas convencionales de ácido poliláctico.

En la resina de ácido poliláctico contenida en la composición de resina de ácido poliláctico, el contenido de la misma en carbono orgánico (%C_{bio}) de carbono a base de biomasa, como se define en la ecuación 1, puede ser por lo menos aproximadamente 60 % en peso, por lo menos aproximadamente 70 % en peso, por lo menos aproximadamente 80 % en peso, por lo menos aproximadamente 85 % en peso, por lo menos aproximadamente 90 % en peso, o por lo menos aproximadamente 95 % en peso.

Comparada con la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención, que emplea unidades repetitivas de polioliol a base de poliolefina, puede ser difícil obtener un contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) de

aproximadamente 60 % en peso, cuando como un segmento blando se emplea una unidad repetitiva a base de poliéster, porque es necesario emplear una gran cantidad de otras resinas, tales como una unidad repetitiva de polioli a base de poliéster, derivadas de una fuente a base de petróleo.

5 La medición del contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) de carbón a base de biomasa como se representa en la ecuación 1 puede ser ejecutada mediante métodos estándar de prueba de acuerdo con, por ejemplo, la norma ASTM D6866. A continuación, se explican en detalle el significado tecnológico y método de medición del contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) de carbón a base de biomasa.

10 Generalmente se conoce que, a diferencia de los materiales orgánicos derivados de resinas a base de petróleo, los materiales orgánicos derivados de resinas a base de biomasa (o a base de fuentes vivas) contienen allí isótopos de ¹⁴C. Más específicamente, todos los materiales orgánicos tomados de organismos vivos, tales como animales o plantas, contienen tres isótopos en una proporción constante: ¹²C (aproximadamente 98.892 % en peso), ¹³C (aproximadamente 1.108 % en peso), y ¹⁴C (aproximadamente 1.2 x 10⁻¹⁰ % en peso). Esta relación es idéntica a la de la atmósfera, que se mantiene constante porque el carbono es intercambiado continuamente con el ambiente, por el metabolismo de los organismos vivos.

Entre tanto, el ¹⁴C es un isótopo radioactivo, y la cantidad del mismo decrece a lo largo del tiempo (t) de acuerdo con la ecuación 2 abajo:

20 [Ecuación 2]

$$n = n_0 \cdot \exp(-at)$$

25 en la que, n₀ es el número de átomos de ¹⁴C del estado inicial, n es el número de átomos de ¹⁴C que permanece después del tiempo t, y a es la constante de descenso (o constante descenso de radioactividad), que se relaciona con la semivida.

30 En la ecuación 2, la semivida de ¹⁴C es aproximadamente 5,730 años. Considerando tal semivida, los materiales orgánicos derivados de organismos vivos que interactúan continuamente con su ambiente circundante, es decir resinas a base de biomasa (a base de recursos vivos), pueden mantener sustancialmente una cantidad constante de ¹⁴C y una relación constante del contenido de los isótopos, por ejemplo, una relación constante de contenido (relación en peso) de ¹⁴C/¹²C = aproximadamente 1.2 x 10⁻¹², a pesar de una ligera reducción en el contenido de isótopos.

35 En comparación, los combustibles fósiles tales como carbón o petróleo fueron incapaces de intercambiar átomos de carbono con la atmósfera durante por lo menos 50,000 años. De acuerdo con la ecuación 2 arriba, el contenido de isótopo ¹⁴C de los materiales orgánicos derivados de resinas a base de combustibles fósiles, es a lo sumo 0.2 % del contenido inicial; así, tales materiales, sustancialmente no contienen el isótopo ¹⁴C.

40 La ecuación 1 se basa en el significado tecnológico como se describió anteriormente. En la ecuación 1, el denominador puede ser la relación en peso de ¹⁴C/¹²C en un carbón basado en biomasa, por ejemplo, aproximadamente 1.2 x 10⁻¹², y el numerador puede ser la relación en peso de ¹⁴C/¹²C en una muestra de resina. Como se explicó anteriormente, con base en el hecho según el cual la relación en peso de los isótopos de átomos de carbono derivados de una biomasa es mantenida en aproximadamente 1.2 x 10⁻¹², mientras la relación en peso de isótopos de átomo de carbono derivados de combustibles fósiles, es sustancialmente 0, el contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) de carbono basado en biomasa puede ser medido a partir de una resina de ácido poliláctico contenida en una composición de resina de ácido poliláctico, usando la ecuación 1. El contenido de cada isótopo de carbono y una relación de ellos, pueden ser medidos mediante uno de los métodos descritos en la norma ASTM D6866-06 (Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis). Preferiblemente, las mediciones pueden ser llevadas a cabo mediante espectrometría de masas, en la cual una muestra de resina es reducida a grafito o dióxido de carbono gaseoso, y luego analizada en un espectrómetro de masas o mediante espectrometría líquida de centelleo. En la técnica de espectrometría de masas, se usan un acelerador y un espectrómetro de masas, para separar los iones ¹⁴C de los iones ¹²C, para medir el contenido de cada isótopo de carbono y una relación de ellos.

55 Opcionalmente, aquellos diestros en la técnica pueden usar espectrometría líquida de centelleo para medir el contenido de cada isótopo de carbono y una relación de ellos, para calcular el valor en la ecuación 1.

60 Cuando el contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) de carbón basado en biomasa medido en la ecuación 1 es por lo menos aproximadamente 60 % en peso, una resina de ácido poliláctico y una composición de resina de ácido poliláctico que comprende la misma pueden contener mayor cantidad de resina y carbón basada en biomasa, permitiendo de ese modo propiedades amigables con el medio ambiente y capacidad de degradación biológica mejoradas.

65 Más específicamente, una resina de ácido poliláctico y una composición de resina de ácido poliláctico que comprende la misma con tan elevado contenido de carbono orgánico (%C_{bio}), pueden exhibir propiedades amigables con el medioambiente, como se explica posteriormente.

Los productos bioquímicos tales como resinas de ácido poliláctico son biodegradables y liberan menores cantidades de dióxido de carbono; de acuerdo con el presente nivel de tecnología, la cantidad de dióxido de carbono liberada puede ser reducida hasta en un 108%, y la energía requerida para la manufactura de resinas puede ser ahorrada en hasta 50%, comparada con productos petroquímicos. Adicionalmente, cuando se usa un material de biomasa en lugar de combustibles fósiles, para la manufactura de un bioplástico, la cantidad de emisión de CO₂ calculada mediante el Análisis de Ciclo de Vida (LCA, procedimientos para evaluar el ciclo de vida) que cumple ISO 14000, puede ser reducida en hasta aproximadamente 70%.

Como un ejemplo específico, de acuerdo con NatureWorks, se liberaron 3.4 kg de CO₂ cuando se produjo 1 kg de una resina PET, mientras se liberaron 0.77 kg de CO₂ por 1 kg de una resina de ácido poliláctico, es decir, un bioplástico, que muestra una reducción de aproximadamente 77% en el CO₂. También, en términos de consumo de energía, tal bioplástico requirió sólo 56% de energía, comparada con el consumo de energía para PET. Sin embargo, las resinas convencionales de ácido poliláctico tuvieron limitaciones debido a baja flexibilidad, y se observó que las ventajas de un bioplástico como se describieron anteriormente serían perjudicadas de manera significativa cuando se emplean otros ingredientes tales como un plastificante, para remediar dicho problema.

Sin embargo, una resina de ácido poliláctico y una composición de resina de ácido poliláctico que comprende la misma, que satisfacen el elevado contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) como se describió anteriormente, pueden exhibir las ventajas de un bioplástico y pueden ser usadas en diferentes aplicaciones porque se resuelve el problema de baja flexibilidad de una resina de ácido poliláctico.

De acuerdo con ello, una resina de ácido poliláctico y una composición de resina de ácido poliláctico que comprende la misma, que satisfacen el elevado contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) como se describió anteriormente, tienen las ventajas de un bioplástico y pueden así exhibir propiedades amigables con el medio ambiente mediante la reducción significativa de emisiones de CO₂ y consumo de energía. Tales propiedades amigables con el medio ambiente pueden ser medidas por, por ejemplo, evaluación de ciclo de vida de una composición de resina de ácido poliláctico y similares.

En la composición de resina de ácido poliláctico, la resina de ácido poliláctico puede comprender isótopo ¹⁴C en una cantidad de aproximadamente 7.2×10^{-11} a 1.2×10^{-10} % en peso, aproximadamente 9.6×10^{-11} a 1.2×10^{-10} % en peso, o aproximadamente 1.08×10^{-10} a 1.2×10^{-10} % en peso. La resina de ácido poliláctico que comprende dicha cantidad de isótopo ¹⁴C puede tener mayores cantidades de resina y carbono, o sustancialmente toda la resina y carbono derivado de biomasa, exhibiendo de ese modo capacidad de degradación biológica y propiedades amigables con el medio ambiente mejoradas adicionalmente.

En la resina de ácido poliláctico, la unidad repetitiva de ácido poliláctico de un segmento duro puede derivarse de una biomasa, y la unidad estructural de polioli a base de poliolefina de un segmento blando puede derivarse de una biomasa también. Tal unidad estructural de ácido poliláctico puede ser obtenida, por ejemplo, a partir de una resina de polioli a base de poliolefina, que se deriva de una biomasa. La biomasa puede ser cualquier fuente de planta o animal, por ejemplo, una fuente de planta tal como maíz, caña de azúcar o tapioca. Como tal, la resina de ácido poliláctico que comprende la unidad estructural de polioli a base de poliolefina derivada de una biomasa y la composición de resina de ácido poliláctico que comprende la misma pueden contener una cantidad mayor de contenido de carbono orgánico (%C_{bio}), por ejemplo, por lo menos aproximadamente 90 % en peso o por lo menos aproximadamente 95 % en peso.

En la resina de ácido poliláctico, el segmento duro derivado de una biomasa tiene un contenido de carbono orgánico (%C_{bio}), como se definió en la ecuación 1, de por lo menos aproximadamente 90 % en peso, preferiblemente aproximadamente 95 a 100 % en peso; y el segmento blando derivado de una biomasa tiene un contenido de carbono orgánico (%C_{bio}), como se definió en la ecuación 1, de por lo menos aproximadamente 70 % en peso, preferiblemente aproximadamente 75 a 95 % en peso.

La composición de resina que comprende la resina de ácido poliláctico a base de biomasa tiene el elevado contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) de carbón basado en biomasa de por lo menos aproximadamente 60 % en peso, o por lo menos aproximadamente 80 % en peso, alcanzando con ello el criterio para obtener la certificación "Biomass Pla" del JBPA, una certificación basada en la norma ASTM D6866. Por ello, la resina de ácido poliláctico puede portar de manera válida la etiqueta "Biomass-based" del JORA.

En la resina de ácido poliláctico, la unidad repetitiva de ácido poliláctico de la fórmula 1 incluida en el segmento duro puede referirse a un homopolímero de ácido poliláctico o una unidad repetitiva del homopolímero. Tal unidad repetitiva de ácido poliláctico puede ser obtenida de acuerdo con métodos convencionales para la preparación de un homopolímero de ácido poliláctico, bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, puede ser obtenida mediante un método de formación de una L- o D-lactida, es decir, un dímero cíclico de ácido L- o D láctico y llevando a cabo una polimerización con apertura de anillo, o mediante un método de policondensación directa de ácido L- o D láctico. Entre ellos, es preferible el método de polimerización con apertura de anillo porque puede suministrar la unidad repetitiva de ácido poliláctico en un mayor grado de polimerización. También, la unidad repetitiva de ácido poliláctico puede ser preparada mediante copolimerización de L-lactida y D-lactida a una cierta relación de modo que se haga

no cristalino al copolímero, pero la unidad repetitiva de ácido poliláctico es preparada preferiblemente mediante homopolimerización de L-lactida o D-lactida con objeto de aumentar la resistencia al calor de una película que comprende la resina de ácido poliláctico. Más específicamente, un material de L- o D-lactida con pureza óptica de por lo menos 98% puede ser sometido a polimerización con apertura de anillo para obtener la unidad repetitiva de ácido poliláctico. Una menor pureza óptica puede reducir la temperatura (T_m) de fusión de la resina de ácido poliláctico.

Entre tanto, la unidad repetitiva de polioli a base de poliolefina incluida en el segmento blando de la resina de ácido poliláctico, tiene una estructura en la cual las unidades estructurales de polioli a base de poliolefina de la fórmula 2 están unidas de una manera lineal o ramificada vía un enlace uretano (-C(=O)-NH-) o un enlace éster (-C(=O)-O-). Específicamente, la unidad estructural de polioli a base de poliolefina puede referirse a un polímero (por ejemplo, poli 1,2-butadieno o poli 1,3-butadieno) preparados a partir de monómeros tales como butadieno, o una unidad estructural del polímero, un polibutadieno (HTPB) en fase líquida terminado en hidroxilo con un promedio aritmético de peso molecular de 1,000 a 5,000 preparado a partir de una reacción de hidrogenación, que puede tener un grupo hidroxilo en su extremo terminal.

El grupo hidroxilo terminal de la unidad estructural de polioli a base de poliolefina o un prepolímero preparado mediante polimerización de adición entre el grupo hidroxilo terminal de la unidad estructural de polioli a base de poliolefina y lactida, pueden reaccionar con diisocianato o compuestos de diisocianato o con mayor grado de funcionalidad, para formar un enlace uretano. Entre tanto, el grupo hidroxilo terminal de la unidad estructural de polioli a base de poliolefina puede reaccionar con lactida o un compuesto derivado de ácido láctico, para formar un enlace éster (-C(=O)-O-). Las unidades estructurales de polioli a base de poliolefina están unidas de una manera lineal o ramificada vía tal enlace uretano o éster para formar la unidad repetitiva de polioli a base de poliolefina.

La relación molar del grupo hidroxilo terminal de la unidad estructural de polioli a base de poliolefina al grupo isocianato de diisocianato o compuesto de isocianato con mayor grado de funcionalidad puede ser 1:0.50 a 1:0.99. Preferiblemente, la relación molar del grupo hidroxilo terminal de la unidad estructural de polioli a base de poliolefina: el grupo isocianato de compuesto de isocianato puede ser aproximadamente 1:0.60 a aproximadamente 1:0.95, más preferiblemente, aproximadamente 1: 0.70 a aproximadamente 1:0.90.

Un polímero en el cual las unidades estructurales de polioli a base de poliolefina están unidas de manera lineal vía un enlace uretano, o una unidad repetitiva del polímero, puede ser denominado como una unidad repetitiva de poliuretano polioli y puede tener un grupo hidroxilo en su terminal. De acuerdo con ello, la unidad repetitiva de polioli a base de poliolefina puede actuar como un iniciador para la formación de la unidad repetitiva de ácido poliláctico en el proceso de polimerización. Cuando la relación molar del grupo hidroxilo terminal: grupo isocianato es 0.99 o menor, el número de grupos hidroxilo terminales de la unidad repetitiva de poliuretano polioli no es suficiente ($OHV < 1$); así, puede actuar de manera adecuada como un iniciador. También, cuando la relación molar del grupo hidroxilo: el grupo isocianato es 0.50 o mayor, previene que el grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de polioli a base de poliolefina, sea excesivo también ($OHV > 35$); así, es posible obtener unidades repetitivas de ácido poliláctico y resinas de ácido poliláctico con altos pesos moleculares.

El polímero que tiene la unidad repetitiva de polioli a base de poliolefina puede tener un promedio aritmético de peso molecular de aproximadamente 1,000 a 100,000, preferiblemente aproximadamente 10,000 a 50,000. Cuando el promedio aritmético de peso molecular del polímero que tiene la unidad repetitiva de polioli a base de poliolefina es aproximadamente 1,000 a 100,000, la resina de ácido poliláctico y una película preparada a partir de la composición de resina que comprende aquella exhiben flexibilidad, resistencia a la humedad y propiedades mecánicas mejoradas.

El compuesto de diisocianato puede ser cualquier compuesto que tiene por lo menos dos grupos isocianato, en puede formar un enlace uretano con el grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de polioli a base de poliolefina: puede derivarse de combustibles fósiles.

Ejemplos de los compuestos de diisocianato incluyen 1,6-hexametilen diisocianato, 2,4-toluen diisocianato, 2,6-toluen diisocianato, 1,3-xilen diisocianato, 1,4-xilen diisocianato, 1,5-naftalen diisocianato, m-fenilen diisocianato, p-fenilen diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano diisocianato, 4,4'-bisfenilen diisocianato, hexametilen diisocianato, isoforon diisocianato, y difenilmetano diisocianato hidrogenado. Los compuestos de isocianato multifuncional con por lo menos tres grupos funcionales isocianato pueden ser seleccionados de entre el grupo consistente en un oligómero de los compuestos de diisocianato, un polímero de los compuestos de diisocianato, un multímero tipo anular de los compuestos de diisocianato, un hexametilen diisocianato isocianurato, un compuesto de triisocianato, y un isómero de ellos. Adicionalmente, varios otros compuestos de diisocianato bien conocidos por aquellos expertos en la técnica pueden ser usados sin limitaciones particulares. Considerando la habilidad de impartir flexibilidad a la resina de ácido poliláctico, se prefiere 1,6-hexametilen diisocianato.

Entre tanto, la resina de ácido poliláctico incluida en la composición puede comprender un copolímero de bloque, en el cual el grupo carboxilo terminal de dicha unidad repetitiva de ácido poliláctico presente en el segmento duro está unido al grupo hidroxilo terminal de dichas unidades estructurales de polioli a base de poliolefina presentes en el

segmento blando, vía un enlace éster, o un copolímero de bloque en el cual los copolímeros de bloque están unidos de una manera lineal o ramificada vía un enlace uretano.

Específicamente, el grupo carboxilo terminal de dicha unidad repetitiva de ácido poliláctico puede estar unido al grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliuretano polioliol vía un enlace éster en el copolímero de bloque. Por ejemplo, la estructura química del copolímero de bloque puede ser representada mediante las siguientes fórmulas generales 1 y 2:

[Fórmula general 1] Unidad repetitiva de ácido poliláctico (L)-(E)-unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina(O-U-O-U-O)-(E)-unidad repetitiva de ácido poliláctico(L)

[Fórmula general 2] Unidad repetitiva de ácido poliláctico(L)-(E)-unidad estructural de polioliol a base de poliolefina(O)-(E)-unidad repetitiva de ácido poliláctico(L)-(U)-unidad repetitiva de ácido poliláctico(L)-(E)-unidad estructural de polioliol a base de poliolefina(O)-(E)-unidad repetitiva de ácido poliláctico(L),

en las que, O se refiere a la unidad estructural de polioliol a base de poliolefina, U se refiere a un enlace uretano, y E se refiere a un enlace éster.

Dado que la resina de ácido poliláctico comprende un copolímero de bloque en el cual la unidad repetitiva de ácido poliláctico y la unidad estructural o repetitiva de polioliol a base de poliolefina están unidas mutuamente, se suprime el sangrado de la unidad estructural o repetitiva de polioliol a base de poliolefina, que es responsable por la flexibilidad. De acuerdo con ello, la película producida a partir de ella puede tener excelente resistencia a la humedad, transparencia, propiedades mecánicas, resistencia al calor, o propiedad antibloqueo. Adicionalmente, dado que por lo menos algunas de las unidades estructurales o repetitivas de ácido poliláctico y las unidades repetitivas de polioliol a base de poliolefina tienen una forma de un copolímero de bloque, pueden optimizarse la distribución de peso molecular, temperatura (Tg) de transición vítrea y temperatura (Tm) de fusión de la resina de ácido poliláctico, y pueden mejorarse las propiedades mecánicas, flexibilidad, resistencia al calor, etc. de la película producida a partir de ellas.

Sin embargo, no es necesario que todas las unidades repetitivas de ácido poliláctico incluidas en la resina de ácido poliláctico estén unidas a las unidades estructurales o repetitivas de polioliol a base de poliolefina, para formar un copolímero de bloque. Por lo menos algunas de las unidades repetitivas de ácido poliláctico pueden ser un homopolímero de ácido poliláctico, que no se une a las unidades estructurales o repetitivas de polioliol a base de poliolefina. En este caso, la resina de ácido poliláctico puede ser una mezcla que comprende: un copolímero de bloque en el cual el grupo carboxilo terminal de la unidad repetitiva de ácido poliláctico contenido en el segmento duro, está enlazado al grupo hidroxilo terminal de la unidad estructural de polioliol a base de poliolefina contenido en el segmento blando, vía un enlace éster, un copolímero de bloque preparado mediante unión de dichos copolímeros de bloque en una forma lineal o ramificada vía un enlace uretano, y un homopolímero de ácido poliláctico que permanece no acoplado con la unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina.

Entre tanto, la resina de ácido poliláctico puede comprender el segmento duro en una cantidad de aproximadamente 65 a 95 partes en peso, aproximadamente 80 a 95 partes en peso, o aproximadamente 82 a 92 partes en peso; y el segmento blando en una cantidad de aproximadamente 5 a 35 partes en peso, aproximadamente 5 a 20 partes en peso, o aproximadamente 8 a 18 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del total de resina de ácido poliláctico (cuando el homopolímero de ácido poliláctico es incluido opcionalmente, 100 partes en peso es la suma del peso del copolímero de bloque y el homopolímero).

Si el contenido del segmento duro es 95 partes en peso o menos, puede suministrarse una resina de ácido poliláctico con un elevado peso molecular, y pueden mejorarse las propiedades mecánicas de la misma, por ejemplo, fortaleza de la película, etc. Adicionalmente, pueden mejorarse las propiedades de deslizamiento, capacidad de procesamiento o estabilidad dimensional de la película durante el proceso de empaque, debido a que no se reduce la temperatura de transición vítrea de la película. También, si el contenido del segmento blando es 35 partes en peso o menos, pueden mejorarse la flexibilidad y resistencia a la humedad de la resina de ácido poliláctico y de la película preparada a partir de ella. En particular, la temperatura de transición vítrea de la resina de ácido poliláctico es apropiada y así, puede mejorarse la flexibilidad de la película. También, la unidad estructural o repetitiva del polioliol a base de poliolefina del segmento blando puede funcionar como un iniciador, previniendo de ese modo el descenso de la tasa de conversión de polimerización y permitiendo la formación de una resina de ácido poliláctico que tiene un alto peso molecular.

Entre tanto, la composición de resina de ácido poliláctico comprende la resina de ácido poliláctico junto con un antioxidante. El antioxidante puede suprimir un amarillamiento de la resina de ácido poliláctico, mejorando de ese modo la apariencia de la composición de resina y de la película. Además, el antioxidante puede suprimir la oxidación o degradación térmica del segmento blando.

Con este propósito, la composición de resina de ácido poliláctico puede comprender el antioxidante en una cantidad de aproximadamente 100 a 3,000 ppm en peso, aproximadamente 100 a 2,000 ppm en peso, aproximadamente 500

a 1,500 ppm en peso, o aproximadamente 1,000 a 1,500 ppm en peso, sobre la base de la cantidad de los monómeros (por ejemplo, ácido láctico o lactida) para formar la unidad repetitiva de ácido poliláctico de la resina de ácido poliláctico.

- 5 Cuando el contenido de antioxidante es 100 ppm en peso o mayor, puede prevenirse un amarillamiento de la resina de ácido poliláctico, el cual es causado por la oxidación de un ingrediente de flexibilización tal como el segmento blando, y la apariencia de la composición de resina y de la película pueden ser buenas. También, cuando el contenido del antioxidante es 3,000 ppm en peso o menor, la tasa de polimerización de la lactida se mantiene apropiada y el antioxidante contribuye a la generación del segmento duro que comprende la unidad repetitiva de
10 ácido poliláctico. Como resultado, pueden mejorarse las propiedades mecánicas de la resina de ácido poliláctico.

- 15 En el caso donde el antioxidante está comprendido en una cantidad mencionada anteriormente (por ejemplo, en el caso donde la resina de ácido poliláctico y la composición de resina son preparadas mediante adición del antioxidante en una cantidad mencionada anteriormente durante la polimerización de la resina de ácido poliláctico), pueden mejorarse la conversión de polimerización y el grado de polimerización de la resina de ácido poliláctico, para aumentar la productividad. Además, dado que la composición de resina pueda exhibir superior estabilidad al calor en el proceso de formación de película por encima de 180°C, suprime la formación de monómeros tales como lactida o ácido láctico, o materiales de bajo peso molecular que tienen una cadena de oligómero cíclico.

- 20 Por ello, es posible suministrar una película de empaque que tiene no sólo apariencia superior, sino también flexibilidad mejorada, así como propiedades generales tales como propiedades mecánicas, resistencia al calor, propiedad antibloqueo, y similares, como resultado de la supresión de un descenso en el peso molecular de la resina de ácido poliláctico y del cambio de color (amarillamiento) de la película.

- 25 Como para el antioxidante, pueden usarse uno o más antioxidantes seleccionados de entre el grupo que consiste en un antioxidante a base de fenol, un antioxidante a base de amina, un antioxidante a base de tio, y un antioxidante a base de fosfito impedidos, y pueden usarse también otros diferentes antioxidantes conocidos aplicables a una composición de resina de ácido poliláctico.

- 30 Dado que la composición de resina de ácido poliláctico puede tener una unidad repetitiva de éster, la composición de resina tiende a oxidarse o degradarse por vía térmica fácilmente, durante una reacción de polimerización a alta temperatura o proceso de extrusión o configuración a alta temperatura. Por ello, es preferible usar los estabilizantes térmicos, estabilizantes de polimerización o antioxidantes descritos anteriormente. Ejemplos específicos de
35 antioxidantes incluyen estabilizantes térmicos a base de ácido fosfórico, tales como ácido fosfórico, trimetil fosfato, o trietil fosfato; antioxidantes primarios impedidos a base de fenol tales como 2,6-dit-butil-p-cresol, octadecil-3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato, tetrabis[metilen-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxiifenil) propionato]metano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-hidroxi-bencil)benzeno, 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencilfosfito dietil éster, 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol) o glicol éster de ácido bis[3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-tert-butilfenil)butanoico]; antioxidantes secundarios a base de amina tales como fenil- α -naftil amina, fenil- β -naftil amina, N,N'-difenil-p-fenileno diamina o N,N'-di- β -naftil-p-fenileno diamina; antioxidantes secundarios a base de tio tales como dilauril disulfuro, dilauril tiopropionato, distearil tiopropionato, mercaptobenzotiazol o tetrametiluram disulfuro tetrabis[metilen-3-(lauril)tiopropionato]metano; o antioxidantes secundarios a base de fosfito, tales como trifenil fosfito, tris(nonilfenil)fosfito, triisodecil fosfito, bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritrol difosfito o tetrakis[2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenil]éster de ácido (1,1'-bifenil)-4,4'-diilbisfosfonoso. Entre ellos, se prefiere al máximo el uso de un
45 antioxidante a base de fosfito en combinación con otro antioxidante.

- Adicionalmente al antioxidante descrito anteriormente, la composición de resina de ácido poliláctico puede comprender diferentes aditivos, tales como un plastificante, un estabilizante frente a UV, un agente de bloqueo de color, un agente antibrillo, un desodorante, un agente ignífugo, un agente contra el clima, un agente antiestático, un agente de liberación, un intercambiador iónico, un pigmento colorante, y partículas orgánicas o inorgánicas.
50

- Los ejemplos del plastificantes incluyen plastificantes a base de ésteres de ácido ftálico, tales como dietil ácido ftálico, dioctil ácido ftálico, y dicitlohexil ácido ftálico; plastificantes a base de ésteres dibásicos alifáticos, tales como di-1-butil ácido adípico, di-n-octil ácido adípico, di-n-butil ácido sebáico, y di-2-etil hexil ácido azelaico; plastificantes a base de ésteres de ácido fosfórico, tales como difenil-2-etil hexil ácido fosfórico y difenil octil ácido fosfórico; plastificantes a base de ésteres de ácido polihidroxycarbónico, tales como tributil ácido acetil cítrico, tri-2-etil hexil ácido acetil cítrico, y tributil ácido cítrico; plastificantes a base de ésteres de ácidos grasos, tales como metil ácido acetil ricinoleico, y amil ácido esteárico; plastificantes a base de ésteres de alcoholes polihídricos tales como triacetato de glicerina; y plastificantes a base de epoxi, tales como aceite epoxilado de soja, butil éster de ácidos grasos de aceite epoxilado de semilla de lino, y octil ácido esteárico epoxilado. También, los ejemplos de pigmentos colorantes pueden incluir pigmentos inorgánicos tales como negro carbón, óxido de titanio, óxido de zinc y óxido de hierro; y pigmentos orgánicos tales como cianinas, fósforos, quinonas, perinonas, isoindolinonas, y tioindigos. Pueden usarse partículas orgánicas o inorgánicas para mejorar la propiedad antibloqueo de una película, y ejemplos de ellas pueden incluir sílice, sílice coloidal, alúmina, sol de alúmina, talco, mica, carbonato de calcio, poliestireno, poli metil metacrilato, y silicona. Además, pueden emplearse diferentes aditivos aplicables a resinas o películas de ácido poliláctico.
65

La resina de ácido poliláctico en la composición de resina puede tener un promedio aritmético de peso molecular de aproximadamente 50,000 a 200,000, preferiblemente aproximadamente 50,000 a 150,000. También, la resina de ácido poliláctico puede tener un promedio ponderado de peso molecular de aproximadamente 100,000 a 400,000, preferiblemente aproximadamente 100,000 a 320,000. Los pesos moleculares pueden influir en la capacidad de procesamiento de la composición de resina y las propiedades mecánicas de la película. Cuando el peso molecular es 50,000 o mayor, la viscosidad en fundido de la resina es adecuada durante un proceso de fusión, tal como extrusión, y así, pueden mejorarse la capacidad de procesamiento de la película y propiedades mecánicas tales como fuerza. También, cuando el peso molecular es 200,000 o menor, puede alcanzarse excelente capacidad de procesamiento de la película y productividad, debido a una adecuada viscosidad en fundido de la resina.

Adicionalmente, la resina de ácido poliláctico puede tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn), definida como una relación del promedio ponderado de peso molecular (Mw) al promedio aritmético de peso molecular (Mn), de aproximadamente 1.60 a 3.0, preferiblemente aproximadamente 1.80 a 2.15. La resina de ácido poliláctico con la distribución de peso molecular dentro del intervalo anterior tiene una apropiada viscosidad en fundido y propiedades de fusión durante un proceso de fusión tal como la extrusión, de modo que puede ser procesada y extrudida hasta una película, de modo efectivo. La película que contiene la resina de ácido poliláctico exhibe buenas propiedades mecánicas, tales como fuerza, etc.

También, la resina de ácido poliláctico puede tener la temperatura (Tm) de fusión de aproximadamente 145 a 178°C, preferiblemente aproximadamente 160 a 178 °C, o aproximadamente 165 a 175°C. Cuando la temperatura de fusión es 145°C o mayor, la película preparada a partir de la resina de ácido poliláctico puede tener buena resistencia al calor. Además, cuando la temperatura de fusión es 178°C o menor, la resina de ácido poliláctico puede tener buena capacidad de procesamiento de la película.

Adicionalmente, la resina de ácido poliláctico, por ejemplo, el copolímero de bloque contenido allí tiene una temperatura (Tg) de transición vítrea de aproximadamente 20 a 55°C, o aproximadamente 25 a 55°C, o aproximadamente 30 a 55°C. La resina de ácido poliláctico que tiene dicho intervalo de temperatura de transición vítrea habilita a la película que comprende la composición de resina, para tener flexibilidad optimizada y rigidez adecuada como una película para empaque. Cuando la temperatura de transición vítrea de la resina de ácido poliláctico es 20°C o mayor, la película preparada a partir de ella exhibe rigidez adecuada, y así puede tener buena propiedad de deslizamiento, capacidad de ser procesada, estabilidad dimensional o propiedad antibloqueo durante un proceso de empaque que usa la película. También, cuando la temperatura de transición vítrea de la resina de ácido poliláctico es 55°C o menor, la película preparada a partir de ellas muestra buena flexibilidad y propiedad de adhesión mejorada para envolver un producto, y así puede ser útil como una película de empaque debido a la reducción de ruido.

Entre tanto, la composición de resina puede comprender monómeros residuales (por ejemplo, monómeros de lactida usados para formar la unidad repetitiva de ácido poliláctico) en una cantidad inferior a aproximadamente 1 % en peso, preferiblemente aproximadamente 0.01 a 0.5 % en peso, sobre la base del peso de la resina de ácido poliláctico. Dado que la composición de resina comprende la resina de ácido poliláctico que incluye el copolímero de bloque que tiene un cierto rasgo estructural y el antioxidante, la mayoría de los monómeros de lactida empleados en el proceso de preparación participan en la polimerización y forman la unidad repetitiva de ácido poliláctico; y no ocurre realmente la despolimerización o degradación de la resina de ácido poliláctico. Por ello, la composición de resina de ácido poliláctico puede mantener los monómeros residuales, por ejemplo, monómeros residuales de lactida, en un nivel mínimo.

Si el contenido de monómeros residuales es aproximadamente menor a 1 % en peso, no ocurre un problema de olor en el proceso de formación de película, cuando se usa la composición de resina. También, habilita a la resina de ácido poliláctico para tener un adecuado peso molecular, lo cual da como resultado el mejoramiento de la fortaleza de la película. La película puede ser aplicada con seguridad para un empaque de alimentos.

Entre tanto, la composición de resina de ácido poliláctico puede tener un valor b de color inferior a 10, preferiblemente 5 o inferior, en productos en pella. Dado que el amarillamiento de la resina de ácido poliláctico puede ser inhibido por el antioxidante incluido en la composición de resina, puede tener un valor b de color inferior a 10. Si el valor b de color de la composición de resina es inferior a 10, la apariencia de la película preparada a partir de ella puede ser buena y puede mejorarse el valor del producto.

A continuación, se explicará en detalle el método de preparación de la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención.

<Preparación de la unidad estructural de polioli a base de poliolefina>

Primero, se introduce un grupo hidroxilo en el terminal de un polímero conjugado (poli 1,2-butadieno o poli 1,3-butadieno) preparado mediante polimerización de monómeros de butadieno, y entonces se lleva a cabo una reacción de hidrogenación, para obtener un (co)polímero que tiene las unidades estructurales de polioli a base de poliolefina mediante formación de polibutadieno (HTPB) terminado en hidroxilo, con un peso molecular de 1,000 a

3,000. Este proceso puede ser realizado usando un método convencional para la preparación de un (co)polímero de polioliol a base de poliolefina.

<Preparación de unidad repetitiva A de polioliol a base de poliolefina>

5 Entonces, se cargan dentro de un reactor el (co)polímero que tiene las unidades estructurales de polioliol a base de poliolefina, un compuesto de isocianato multifuncional y un catalizador de reacción de uretano, se calienta y se agita para ejecutar una reacción de uretano. A través de esta reacción, más de dos grupos isocianato del compuesto de isocianato y los grupos hidroxilo terminales del (co)polímero, se unen para formar un enlace uretano. Como resultado, puede formarse un (co)polímero que comprende una unidad repetitiva de poliuretano polioliol, en el cual las unidades estructurales de polioliol a base de poliolefina están unidas en una forma lineal o ramificada vía un enlace uretano. Este sirve como segmento blando en la resina de ácido poliláctico. El (co)polímero de poliuretano polioliol puede tener las unidades repetitivas de polioliol a base de poliolefina en ambos extremos terminales, en una forma de O-U-O-U-O o OU(-O)-O-U-O en la cual las unidades estructurales de polioliol a base de poliolefina (O) están unidas en una manera lineal o ramificada vía un enlace uretano (U).

<Preparación de unidad repetitiva B de polioliol a base de poliolefina>

20 También, se cargan dentro de un reactor el (co)polímero que comprende la unidad estructural de polioliol a base de poliolefina, ácido láctico (ácido láctico D o L), lactida (lactida D o L), y un catalizador de condensación o un catalizador de polimerización por apertura de anillo, se calienta y se agita para ejecutar una reacción de poliestерificación o una polimerización con apertura de anillo. A través de esta reacción, dicho ácido láctico (ácido láctico D o L) o lactida (lactida D o L) es unido con los grupos hidroxilo terminales del (co)polímero para formar un enlace éster. Como resultado, puede formarse un (co)polímero que comprende una unidad repetitiva de ácido poliláctico (L) y una unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina, en las cuales las unidades estructurales de polioliol a base de poliolefina están unidas de una manera lineal o ramificada vía el enlace éster. El polioliol a base de poliolefina y el (co)polímero de ácido poliláctico pueden tener las unidades repetitivas de ácido poliláctico en ambos extremos terminales en una forma de L-E-O-E-L en la cual la unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina (O) está unida de modo lineal vía enlaces éster (E).

30 Dos o más grupos isocianato del compuesto de isocianato y los grupos hidroxilo terminales del (co)polímero están unidos de una manera lineal o ramificada vía un enlace uretano, produciendo con ello la resina de ácido poliláctico, por ejemplo en una forma de L-E-O-E-L-U-L-E-O-E-L.

35 Las unidades repetitivas de polioliol a base de poliolefina preparadas a partir del butadieno pueden derivarse de biomasa, por ejemplo, un recurso de planta, y así, el (co)polímero de polioliol a base de poliolefina puede tener el contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) de por lo menos aproximadamente 70 % en peso.

40 La reacción de uretano puede ser llevada a cabo en presencia de un catalizador de estaño, por ejemplo, octoato estannoso, dibutil estaño dilaurato, dioctil estaño dilaurato, y similares. Adicionalmente, la reacción de uretano puede ser llevada a cabo bajo la condición típica de reacción para la preparación de resina de poliuretano. Por ejemplo, el compuesto de isocianato y el (co)polímero de polioliol a base de olefina son sometidos a una reacción a 70 a 80°C por 1 a 5 horas en presencia de un catalizador de reacción de uretano bajo una atmósfera de nitrógeno, para dar un (co)polímero que comprende una unidad repetitiva de polioliol de poliolefina.

45 A continuación, la composición de resina de ácido poliláctico que comprende el copolímero de bloque (o la resina de ácido poliláctico que comprende la misma) y el antioxidante pueden ser preparados mediante una reacción de policondensación de ácido láctico (ácido láctico D o L) o una polimerización con apertura de anillo de lactida (lactida D o L) en la presencia del antioxidante y el (co)polímero que comprende la unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina. Esto es, de acuerdo con estas polimerizaciones, la resina de ácido poliláctico que tiene una unidad repetitiva de ácido poliláctico, como un segmento duro, es formada mientras el amarillamiento de la resina debido a la oxidación de los segmentos suaves puede ser suprimido por el antioxidante. Durante este proceso, la unidad repetitiva de poliuretano polioliol se une a por lo menos algunos de los grupos terminales de la unidad repetitiva de ácido poliláctico, de modo que se produce un copolímero de bloque.

50 Además, puede prepararse un prepolímero mediante combinación de polioliol a base de poliolefina y lactida. Entonces, el prepolímero puede ser sometido a una reacción de extensión de cadena, con un compuesto de diisocianato para obtener el polímero conocido a base de ácido poliláctico, o a una relación con compuestos de isocianato que tienen por lo menos dos grupos funcionales, para obtener el conocido copolímero de bloque tipo ramificado, y puede prepararse una composición de resina que comprende el copolímero.

60 Entre tanto, la polimerización con apertura de anillo de lactida puede ser ejecutada en presencia de un catalizador de metal tal como un metal alcalinotérreo, un metal de tierras raras, un metal de transición, aluminio, germanio, estaño y antimonio. Más específicamente, el catalizador metálico puede estar en la forma de sales de ácido carbónico, alcóxidos, haluros, óxidos o carbonatos. Preferiblemente, como un catalizador metálico puede usarse octoato estannoso, tetraisopropóxido de titanio, o triisopropóxido de aluminio.

Adicionalmente, la formación de la unidad repetitiva de ácido poliláctico tal como la polimerización con apertura de anillo de lactida puede ser llevada a cabo de manera continua en el mismo reactor en el cual tuvo lugar la reacción de uretano. En otras palabras, un polímero de polioliol a base de poliolefina y un compuesto de isocianato son sometidos a una reacción de uretano para dar un polímero que comprende una unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina, y entonces se añaden continuamente al mismo reactor un monómero tal como lactida, etc. y un catalizador, con objeto de obtener una unidad repetitiva de ácido poliláctico. Como resultado, el polímero que comprende unidades repetitivas de polioliol a base de poliolefina actúa como un iniciador, y permite la producción continua de la unidad repetitiva de ácido poliláctico y la resina de ácido poliláctico que comprende la misma, con elevado rendimiento y productividad. De manera similar, un polioliol a base de poliolefina es sometido a una polimerización con apertura de anillo con un iniciador de lactida, y entonces se añade continuamente al mismo reactor un compuesto de isocianato, para llevar a cabo una reacción de extensión de cadena de modo que se obtenga la unidad repetitiva de ácido poliláctico y la resina de ácido poliláctico que comprende la misma, con elevado rendimiento y productividad.

Dado que la composición de resina de ácido poliláctico comprende un copolímero de bloque (resina de ácido poliláctico) en el cual se combinan segmentos duros y segmentos blandos específicos, puede exhibir flexibilidad con mayor mejoramiento mientras muestra la capacidad de degradación biológica de la resina de ácido poliláctico. También, esta composición de resina puede minimizar el sangrado del segmento blando, que es responsable por la flexibilidad, y puede prevenir extensamente la reducción inducida por el segmento blando de la resistencia a la humedad, propiedades mecánicas, resistencia al calor, transparencia o propiedad de nubosidad de la película.

Adicionalmente, la resina de ácido poliláctico es preparada para tener una temperatura específica de transición vítrea y, opcionalmente, una temperatura (T_m) de fusión específica. De acuerdo con ello, una película preparada a partir de ella exhibe flexibilidad y rigidez optimizadas como un material de empaque, y también tiene buena capacidad de procesamiento en fundido, propiedad antibloqueo y resistencia al calor. Así, la resina de ácido poliláctico y la composición de resina que la incluye pueden ser usadas preferiblemente como un material de empaque tal como una película.

También, puede suprimirse el amarillamiento de la resina de ácido poliláctico, debido a la presencia de un antioxidante en el proceso de preparación o en el uso, y la composición de resina que comprende estos componentes habilita la producción de una película para empaque que tiene superiores propiedades generales tales como flexibilidad mejorada de manera significativa y excelente propiedad mecánica, mientras permite apariencia y calidad de producto superiores.

En otras palabras, la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención comprende la unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina como un segmento blando, y así una película preparada a partir de la composición de resina de ácido poliláctico exhibe flexibilidad mejorada de manera significativa.

También, el polioliol a base de poliolefina del segmento blando, que es no polar comparado con la resina de ácido poliláctico, es decir segmento duro, puede disminuir el contenido de humedad de la resina, y puede mejorarse de manera significativa la resistencia a la humedad de la resina.

A continuación, se describen más específicamente la función y efectos de la presente invención, mediante los siguientes ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos son suministrados sólo para propósitos de ilustración, y la presente invención no está limitada a ellos.

Los materiales usados en los siguientes ejemplos y ejemplos de comparación son dados como sigue:

1. Unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina y correspondientes con ella

- HTPB 1.0: polibutadieno (HTPB) terminado en hidroxilo con un peso molecular de 1,000, que es preparado mediante introducción de un grupo hidroxilo en el extremo terminal de un polímero conjugado de monómeros de butadieno (poli 1,2-butadieno o poli 1,3-butadieno), seguido por una reacción de hidrogenación.

- HTPB 2.0: polibutadieno (HTPB) terminado en hidroxilo con un peso molecular de 2,000, que es preparado mediante introducción de un grupo hidroxilo en el extremo terminal de un polímero conjugado de monómeros de butadieno (poli 1,2-butadieno o poli 1,3-butadieno), seguido por una reacción de hidrogenación.

- HTPB 3.0: polibutadieno (HTPB) terminado en hidroxilo con un peso molecular de 3,000, que es preparado mediante introducción de un grupo hidroxilo en el extremo terminal de un polímero conjugado de monómeros de butadieno (poli 1,2-butadieno o poli 1,3-butadieno), seguido por una reacción de hidrogenación.

- HTPB 5.0: polibutadieno (HTPB) terminado en hidróxido con un peso molecular de 5,000, que es preparado mediante introducción de un grupo hidroxilo en el extremo terminal de un polímero conjugado de monómeros de butadieno (poli 1,2-butadieno o poli 1,3-butadieno), seguido por una reacción de hidrogenación.

- PEG 8.0: polietilen glicol; un promedio aritmético de peso molecular de 8,000.

- PBSA 11.0: poliéster poliálcool alifático preparado mediante la policondensación de 1,4-butanodiol, ácido succínico, y ácido adípico; un promedio aritmético de peso molecular de 11,000.

5

2. Compuesto de diisocianato e isocianato con por lo menos tres grupos funcionales

- HDI: hexametilendiisocianato

10

- TDI: 2,4- o 2,6-toluidil diisocianato (toluen diisocianato: TDI)

- D-L75: Bayer, Desmodur L75 (trimetilol propano + 3 toluen diisocianato)

3. Monómero de lactida

15

Lactida L o D: producto manufacturado por Purac, pureza óptica de 99.5% o mayor, contiene únicamente carbonos orgánicos derivados de biomasa

4. Antioxidantes, etc.

20

- TNPP: tris(nonilfenil)fosfito

- U626: bis(2,4-di-*t*-butilfenil)pentaeritritol difosfito

25

- S412: tetrakis[metano-3-(lauril)propionato]metano

- PEPQ: tetrakis[2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenil]éster del ácido (1,1'-bifenil)-4,4'-diilbisfosfonoso

- I-1076: octadecil 3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionato

30

- O3: glicol éster de ácido bis[3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-*tert*-butil-fenil)butanoico]

Ejemplos 1 a 6: preparación de resinas de ácido poliláctico A a F

35

De acuerdo con los ingredientes y cantidades mostrados en la tabla 1 abajo, se cargaron reactivos y un catalizador dentro de un reactor de 8 L equipado con un tubo para nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluente y un sistema de vacío. Se usó dibutil estaño dilaurato como un catalizador en una cantidad de 130 ppm en peso, sobre la base del peso total de los reactivos. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se llevó a cabo una reacción de uretano a 70°C por 2 horas, y entonces se alimentaron dentro del reactor 4 kg de lactida L (o D), seguido por enjuague con nitrógeno cinco veces.

40

A continuación, se calentó la mezcla de reacción a 150°C para disolver completamente la lactida L (o D). Se diluyó catalizador de estaño 2-etilhexilato de 120 ppm en peso, sobre la base del peso total de los reactivos, con 500 mL de tolueno, y se alimentó la solución diluida al reactor a través de la entrada de catalizador. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, se llevó a cabo la reacción a 185°C por 2 horas, y entonces a través de la entrada de catalizador se añadió ácido fosfórico a la mezcla de reacción en una cantidad de 200 ppm en peso y se mezcló allí por 15 minutos para desactivar el catalizador. Después de la desactivación del catalizador, se aplicó una condición de vacío al reactor, hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, para retirar la lactida L (o D) que no reaccionó (aproximadamente 5 % en peso del peso alimentado inicialmente). Se midieron el peso molecular, T_g, T_m, %C_{bio}, y similares de la resina obtenida, y se muestran en la tabla 1.

45

50

Ejemplo 7: Preparación de resina G de ácido poliláctico

Como se muestra en la tabla 1 abajo, se cargaron 865 g de HTPB 2.0 y 3.9 kg de L-lactida, 0.1 kg de D-lactida, y 0.8 g de U626 dentro de un reactor de 8 L equipado con un tubo para nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluente y un sistema de vacío, seguido por enjuague con nitrógeno cinco veces. A continuación, se calentó una mezcla de reacción a 150°C para disolver completamente la lactida. Se diluyó catalizador de estaño 2-etilhexilato de 120 ppm en peso sobre la base del peso total de los reactivos con 500 mL de tolueno, y la solución diluida fue alimentada al reactor a través de la entrada de catalizador. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, se llevó a cabo una reacción a 185°C por 2 horas, y entonces se añadió ácido fosfórico a la mezcla de reacción en una cantidad de 200 ppm en peso a través de la entrada de catalizador y se mezcló allí por 15 minutos para desactivar el catalizador. Después de la desactivación del catalizador, se aplicó una condición de vacío al reactor hasta que la presión alcanzó 0.5 torr (aproximadamente 5 % en peso del peso alimentado inicialmente). Entonces se introdujeron al reactor a través de la entrada de catalizador, HDI y una dilución de 120 ppm en peso del catalizador dibutil estaño dilaurato en 500 mL de tolueno, como se muestra en la tabla 1. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se llevó a cabo

55

60

65

una reacción de polimerización a 190°C por 1 hora, y se midieron el peso molecular, Tg, Tm, %C_{bio}, etc. de la resina obtenida, y se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 8: preparación de resina H de ácido poliláctico

Se preparó una resina de ácido poliláctico de acuerdo con el mismo procedimiento que en el ejemplo 7, excepto porque se usaron 885 g de HTPB 2.0, 3.8 kg de L-lactida, y 0.2 kg de D-lactida, como se muestra en la tabla 1 abajo, seguido por la introducción de HDI, D-L75 y como un antioxidante, 2 g de TNPP en lugar de U626. Se midieron el peso molecular, Tg, Tm, %C_{bio}, etc. de la resina obtenida y se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 1 comparativo: preparación de resina I de ácido poliláctico

Como se muestra en la tabla 1 abajo, se cargaron 2.4 kg de poliol PEG 8.0 y 4 kg de L-lactida en un reactor de 8 L equipado con un tubo para nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluente y un sistema de vacío, seguido por enjuague con nitrógeno cinco veces. A continuación, se calentó una mezcla de reacción a 150°C para disolver completamente la L-lactida. Se diluyó catalizador de estaño 2-etilhexilato de 120 ppm en peso sobre la base del peso total de los reactivos con 500 mL de tolueno, y la solución diluida fue alimentada al reactor a través de la entrada de catalizador. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, se llevó a cabo una reacción a 185°C por 2 horas, y entonces se añadió ácido fosfórico a la mezcla de reacción en una cantidad de 200 ppm en peso a través de la entrada de catalizador y se mezcló allí por 15 minutos para desactivar el catalizador. Después de la desactivación del catalizador, se aplicó una condición de vacío al reactor hasta que la presión alcanzó 0.5 torr para retirar la L-lactida que no reaccionó. Se midieron el peso molecular, Tg, Tm, %C_{bio}, etc. de la resina obtenida y se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 2 comparativo: preparación de resina J de ácido poliláctico

Se preparó una resina de ácido poliláctico de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 comparativo, excepto porque se usaron 6 g de 1-dodecanol en lugar de poliol PEG 8.0 como se muestra en la tabla 1 abajo. Se midieron el peso molecular, Tg, Tm, %C_{bio}, etc. de la resina obtenida y se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 3 comparativo: preparación de resina K de ácido poliláctico

Como se muestra en la tabla 1 abajo, se cargaron PBSA 11.0 poliol (poliéster poliol) y HDI dentro de un reactor de 8 L equipado con un tubo para nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluente y un sistema de vacío, seguido por enjuague con nitrógeno cinco veces. Se usó dibutil estaño dilaurato como un catalizador en una cantidad de 130 ppm en peso sobre la base del peso total de reactivos. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se llevó a cabo una reacción de uretano a 190°C por 2 horas, y entonces se alimentaron al reactor 4 kg de L-lactida, y se disolvieron completamente a 190°C en una atmósfera de nitrógeno. Se diluyeron con 500 mL de tolueno, estaño 2-etilhexilato como un catalizador de polimerización por adición y dibutil estaño dilaurato como un catalizador de intercambio de éster y/o éster amida en cantidades de 120 ppm en peso y 1,000 ppm en peso, respectivamente, sobre la base del peso total de los reactivos. La solución diluida fue alimentada al reactor a través de la entrada de catalizador. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, se llevó a cabo la reacción a 190°C por 2 horas, y entonces se añadió ácido fosfórico a la mezcla de reacción en una cantidad de 200 ppm en peso a través de la entrada de catalizador y se mezcló allí por 15 minutos para desactivar el catalizador. Después de la desactivación del catalizador, se aplicó una condición de vacío al reactor hasta que la presión alcanzó 0.5 torr para retirar la L-lactida que no reaccionó (aproximadamente 5 % en peso del peso alimentado inicialmente). Se midieron el peso molecular, Tg, Tm, %C_{bio}, etc. de la resina obtenida y se muestran en la tabla 1.

Ejemplo experimental

(1) NCO/OH: relación molar de "grupo isocianato de compuesto de diisocianato (por ejemplo hexametileno diisocianato)/grupo terminal hidroxilo de unidad repetitiva de poliol a base de poliéter (o (co)polímero)" para una reacción para formar unidades repetitivas de poliol a base de poliolefina.

(2) OHV (KOH mg/g): medido mediante la disolución en diclorometano de la unidad repetitiva de poliol a base de poliolefina (o (co)polímero), acetilación de la unidad repetitiva, hidrólisis de la unidad repetitiva acetilada para generar ácido acético, y titulación del ácido acético con KOH 0.1 N en metanol. Corresponde al número de grupos hidroxilo terminales de las unidades repetitivas de poliol a base de poliolefina (o (co)polímero).

(3) Mw y Mn (g/mol) y distribución de peso molecular (Mw/Mn): medidas mediante aplicación de un 0.25 % en peso de solución de resina de ácido poliláctico en cloroformo a cromatografía de permeación en gel (manufacturada por Viscotek TDA 305, columna: Shodex LF804 * 2ea). Se usó poliestireno como un material estándar para determinar el promedio ponderado de peso molecular (Mw) y promedio aritmético de peso molecular (Mn). Se calculó una distribución de peso molecular, a partir de Mw y Mn.

ES 2 666 994 T3

- 5 (4) T_g (temperatura de transición vítrea, °C): medida con un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por TA Instruments) mientras se enfriaba rápidamente la muestra fundida y luego se incrementaba la temperatura de la muestra a una tasa de 10°C/min. Se determinó la T_g a partir del valor medio de la línea tangencial de una curva endotérmica y una línea base.
- (5) T_m (temperatura de fusión, °C): medida con un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por TA Instruments) mientras se enfriaba rápidamente la muestra fundida y luego se aumentaba la temperatura de la muestra a una tasa de 10°C/min. Se determinó T_m a partir del valor máximo del pico endotérmico de fusión del cristal.
- 10 (6) contenido de monómero residual (lactida) (% en peso): medido mediante disolución de 0.1 g de la resina en 4 mL de cloroformo, adición a ella de 10 mL de hexano, y filtración de la mezcla resultante, seguido por un análisis de GC.
- 15 (7) contenido de unidad repetitiva de polioli a base de poliolefina (% en peso): el contenido de unidades repetitivas de polioli a base de poliolefina en resina preparada de ácido poliláctico, fue medido usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) 600 MHz.
- (8) color b del chip: el valor b de color del chip de resina fue medido usando Chroma meter CR-410 fabricado por Konica Minolta Sensing Co., y fue expresado como un valor medio de cinco mediciones.
- 20 (9) contenido de carbono orgánico de carbón basado en biomasa (%C_{bio}): prueba para la medición de contenido de material a base de biomasa, usando la cantidad de radiocarbono orgánico (porcentaje moderno; ¹⁴C), basado en ASTM D6866; se midió el contenido de carbono orgánico de carbono basado en biomasa.

[Tabla 1]

	Resina A	Resina B	Resina C	Resina D	Resina E	Resina F	Resina G	Resina H	Resina I	Resina J	Resina K
HTPB 2.0 (g)		475			104		865	885			
HTPB 1.0 (g)			231	208							
HTPB 3.0 (g)	490										
HTPB 5.0 (g)						1607					
PEG 8.0 (g)									2400		
PBSA 11.0 (g)											800
1-dodecanol (g)										6	
HDI (g)	17	32		19	2	122	55	3			9.5
TDI (g)			36								
D-L75 (g)								3			
NCO/OH	0.65	0.85	0.92	0.55	0.5	0.96	0.8				0.8
OHV (KOH mg/g)	9	6	7	29	7	2	4	4	47		3
TNPP (g)			4					2			
U626 (g)	2	3			6	9.6	0.8			3	
PEPQ (g)				4							
S412 (g)				2							
1-1076 (g)		1									
03 (g)	2										
L-lactida (g)	4000		4000		4000	4000	3900	3800	4000	4000	4000
D-lactida (g)		4000		4000			100	200			
Antioxidante (ppm en peso)	1000	1000	1000	1500	1500	2400	200	500	0	750	0
IV (dl/g)	0.95	1.38	1.5	0.66	0.9	1.25			0.2	1.55	
Mn (x 1,000, g/mol)	75	120	145	62	70	61	129	121	14	128	65
Mw (x 1,000, g/mol)	165	240	320	108	152	110	280	340	26	295	185
MWD	2.2	2.0	2.2	1.7	2.2	1.8	2.2	2.7	1.9	2.3	2.8

(continuación)

	Resina A	Resina B	Resina C	Resina D	Resina E	Resina F	Resina G	Resina H	Resina I	Resina J	Resina K
Tg (°C)	50	49	54	55	46	30	40	42	15	65	18
Tm (°C)	171	168	174	174	164	145	155	153	130	176	85, 165
Color b	3	2	2	3	5	8	8	7	5	4	13
Unidad repetitiva de poliol a base de poliiolefina (% en peso)	11%	11%	6%	5%	15%	30%	19%	18%	39%	0%	18%
Monómero residual (% en peso)	0.45	0.4	0.3	0.65	0.55	0.78	0.92	0.88	8	0.3	2.5
Biomasa C (% en peso, ASTM D6866)	88%	90%	92%	94%	85%	69%	79%	81%	57%	97%	78%

5 Como se muestra en la tabla 1, las Resinas A a H de acuerdo con los ejemplos 1 a 8 fueron resinas de ácido poliláctico (copolímeros de bloque): que fueron preparadas sometiendo polioliol a base de poliolefina que tenía un peso molecular de 1,000 a 5,000 a una reacción de uretano con 1,6-hexametileno diisocianato o 2,4-tolueno diisocianato a una relación molar de NCO/OHV de 0.5 a 0.99 para dar una unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina (o (co)polímero) en la cual las unidades estructurales de polioliol a base de poliolefina, tales como el polibutadieno terminado en hidroxilo, se unieron de manera lineal, y usando el mismo compuesto como un segmento blando y como un iniciador para la polimerización; o sometiendo el polioliol a base de poliolefina que tenía un peso molecular de 1,000 a 5,000 a una polimerización por adición con lactida para dar prepolímero de copolímero de polioliol a base de poliolefina y resina de ácido poliláctico, y entonces sometiendo el mismo compuesto a una reacción de uretano con 1,6-hexametileno diisocianato o compuesto D-L75 para una extensión de cadena.

15 Las composiciones de resina de ácido poliláctico de los ejemplos 1 a 8 fueron polimerizadas en presencia de un antioxidante, y pudo verse que las resinas exhibían bajo valor b de color debido a la supresión del amarillamiento, y que el contenido de monómero residual era bajo. También, estas resinas usaron monómeros que incluían carbono orgánico de carbono basado en biomasa de acuerdo con la norma ASTM D6866, teniendo así un %C_{bio} de por lo menos aproximadamente 60 % en peso.

20 En las resinas de ácido poliláctico, se encontró que la unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina (o (co)polímero) o el polioliol a base de poliolefina y el copolímero de resina de ácido poliláctico tenían un OHV de 2 a 30, de modo que pudieron actuar como un iniciador para la polimerización de unidad repetitiva de ácido poliláctico.

25 Adicionalmente, las resinas finales de ácido poliláctico A a H tenían un promedio ponderado de peso molecular de 100,000 a 400,000, una distribución de peso molecular de 1.80 a 3.0, T_g de 20 a 55°C, y T_m de 145 a 178°C. Así, estas resinas pueden ser preparadas hasta dar chips, y ellos solos pueden tener una viscosidad en fundido adecuada a una temperatura de extrusión de película de por lo menos 200°C. Además, se observó que el amarillamiento ocurrió raramente debido a bajo contenido de lactida residual en las resinas, el cual es menor a 1 % en peso, dando como resultado un valor b de color bajo, inferior a 10.

30 En contraste, la Resina I de acuerdo con el Ejemplo 1 comparativo es una resina de ácido poliláctico preparada usando polietileno glicol de un peso molecular de 8,000 como un iniciador para la polimerización con apertura de anillo de L-lactida, sin pasar a través de una reacción de uretano. En este caso, sin embargo, el OHV del iniciador era demasiado alto para obtener una resina de ácido poliláctico con un promedio ponderado de peso molecular deseado. Además, se confirmó que la Resina I incluía una cantidad excesiva de lactida residual, y tenía baja conversión de polimerización y una viscosidad en fundido muy baja a una temperatura de 200°C o más. También, la Resina I tuvo un %C_{bio} de menos de 60 % en peso.

40 La Resina J de acuerdo con el Ejemplo 2 comparativo es una resina de ácido poliláctico, preparada mediante una polimerización con apertura de anillo de L-lactida, usando una pequeña cantidad de 1-dodecanol como un iniciador de acuerdo con un método convencional de preparación de una resina de ácido poliláctico, sin introducir un segmento blando (unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina). Se halló que esta resina tenía una distribución muy amplia de peso molecular, de 2.30.

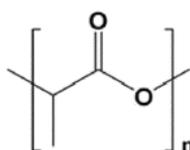
45 Por último, la Resina K de acuerdo con el Ejemplo 3 comparativo es un copolímero poliláctico que fue preparado empleando un poliuretano formado a partir de una unidad repetitiva de poliéster polioliol, tal como PBSA, en lugar de unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina, como un segmento blando, mientras se hacía copolimerización del poliuretano con lactida en la presencia de un catalizador de polimerización con apertura de anillo, un catalizador de intercambio de ésteres, y/o un catalizador de intercambio de éster amida. En este copolímero a base de ácido poliláctico, se introdujo aleatoriamente el poliuretano en pequeños tamaños de segmento y se realizó copolimerización con la unidad repetitiva de ácido poliláctico durante la reacción de intercambio de éster y/o éster amida. La Resina K tuvo una amplia distribución de peso molecular, 2.85, y su T_m fue relativamente bajo. Además, la Resina K no contenía un antioxidante. Así, se confirmó que el contenido de lactida residual fue relativamente alto y el valor b de color fue considerablemente alto.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de ácido poliláctico que comprende:

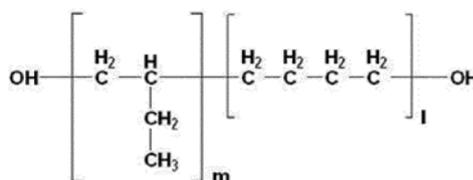
- 5 una resina de ácido poliláctico que comprende un segmento duro que incluye una unidad repetitiva de ácido poliláctico de la fórmula 1 y un segmento blando que comprende una unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina en el cual las unidades estructurales de polioliol a base de poliolefina de la fórmula 2 están unidas de una manera lineal o ramificada vía un enlace uretano o un enlace éster, en la que el contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) de carbono basado en biomasa, como se define en la ecuación 1, es por lo menos 60 % en peso, en la que, en las fórmulas 1 y 2, n es un entero de 700 a 5,000, y m + 1 es un entero de 5 a 200; y un antioxidante:

[Fórmula 1]



15

[Fórmula 2]



20 [Ecuación 1]

% C_{bio} = (relación en peso del isótopo ¹⁴C al ¹²C del contenido de carbono total en la resina de ácido poliláctico) / (relación en peso del isótopo ¹⁴C al ¹²C del contenido de carbono total en un material estándar de carbono a base de biomasa)

25

2. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, en la que el contenido del isótopo ¹⁴C sobre la base del peso total de carbono en la resina de ácido poliláctico es 7.2 x 10⁻¹¹ a 1.2 x 10⁻¹⁰ % en peso.

3. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, en la que el segmento blando tiene el contenido de carbono orgánico (%C_{bio}) de carbono basado en biomasa, como se define en la ecuación 1, de por lo menos 70 % en peso.

4. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, en la que la resina de ácido poliláctico tiene un promedio aritmético de peso molecular de 50,000 a 200,000, y un promedio ponderado de peso molecular de 100,000 a 400,000.

5. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, en la que la resina de ácido poliláctico tiene una temperatura (T_g) de transición vítrea de 20 a 55°C, y una temperatura (T_m) de fusión de 145 a 178°C.

6. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, en la que el enlace uretano es formado por una reacción entre el grupo hidroxilo terminal de la unidad estructural de polioliol a base de poliolefina o un prepolímero, preparado mediante polimerización por adición entre el grupo hidroxilo terminal de la unidad estructural de polioliol a base de poliolefina y lactida; y diisocianato o compuesto de isocianato con dos o más grupos funcionales.

7. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, en la que la resina de ácido poliláctico comprende un copolímero de bloque en el cual el grupo carboxilo terminal de las unidades repetitivas de ácido poliláctico contenidas en el segmento duro, está unido al grupo hidroxilo terminal de las unidades estructurales de polioliol a base de poliolefina contenidas en el segmento blando, vía un enlace éster, o un copolímero de bloque en el cual los copolímeros de bloque están unidos de una manera lineal o ramificada vía un enlace uretano.

50

8. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 7, en la que la resina de ácido poliláctico comprende además un homopolímero de ácido poliláctico el cual permanece no acoplado con la unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina.

9. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, en la que el polímero de la unidad repetitiva de polioliol a base de poliolefina tiene un promedio aritmético de peso molecular de 1,000 a 100,000.

10. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 6, en la que la relación molar del grupo hidroxilo terminal de la unidad estructural de polioliol a base de poliolefina al grupo isocianato de diisocianato o de compuesto de isocianato con dos o más grupos funcionales, es 1:0.50 a 1:0.99.
- 5 11. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, en la que la resina de ácido poliláctico comprende el segmento duro en una cantidad de 65 a 95 partes en peso y el segmento blando en una cantidad de 5 a 35 partes en peso, por 100 partes en peso del total de resina de ácido poliláctico.
- 10 12. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, en la que el antioxidante es usado en una cantidad de 100 a 3,000 ppm en peso, sobre la base de la cantidad de monómeros para formar la unidad repetitiva de ácido poliláctico.
13. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, que tiene un valor b de color inferior a 10.
- 15 14. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, que comprende monómeros residuales en una cantidad inferior a 1 % en peso, sobre la base del peso total de resina de ácido poliláctico.
- 20 15. La composición de resina de ácido poliláctico de la reivindicación 1, en la que el antioxidante comprende por lo menos un antioxidante seleccionado de entre el grupo que consiste en un antioxidante a base de fenol, un antioxidante a base de amina, un antioxidante a base de tio, y un antioxidante a base de fosfito, impedidos.