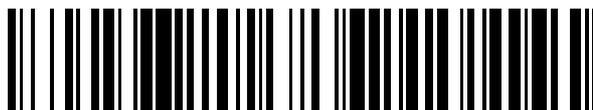


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 723**

51 Int. Cl.:

B29C 47/00	(2006.01)
B29C 47/88	(2006.01)
B29C 55/06	(2006.01)
B29K 67/00	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)
D07B 1/02	(2006.01)
D07B 5/00	(2006.01)
D07B 7/16	(2006.01)
D02G 3/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2009 PCT/NL2009/050802**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2010 WO10074576**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2009 E 09775364 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2379641**

54 Título: **Productos de ácido poliláctico y su uso**

30 Prioridad:

24.12.2008 EP 08172939

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

31.05.2018

73 Titular/es:

**LANKHORST PURE COMPOSITES B.V. (100.0%)
Prinsengracht 2
8607 AD Sneek, NL**

72 Inventor/es:

**WOLTERS-ZUUR, ASTRID MARLEEN;
WILDSCHUT, DURK y
EBLAGON, FERNANDO ANDRES**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 670 723 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

Productos de ácido poliláctico y su uso

5 La invención está dirigida a los materiales que comprenden ácido poliláctico (PLA).

10 El ácido poliláctico tiene una fórmula estructural $[-C(CH_3)-C(O)-O-]_n$. Una de las propiedades clave de PLA es que este es biodegradable, es decir, puede romperse cuando se convierte en composta bajo la influencia de la acción enzimática en el transcurso del tiempo. El desarrollo de polímeros biodegradables es de interés particular en la agricultura; en particular en la horticultura. Ha existido una necesidad muy conocida de cintas (o hilos, cables y similares) elaboradas de un material biodegradable, que puedan ser usadas, por ejemplo, para amarrar plantas o similares. Actualmente estas cintas se elaboran de plásticos no degradables, tales como poliolefinas. Como resultado, el desecho orgánico que se produce (por ejemplo, hojas, tallos o plantas completas) en la operación de horticultura actual debe ser limpiado de estos plásticos no degradables antes de la conversión en composta para obtener un material completamente biodegradable. Esta limpieza se realiza usualmente a mano y es por lo tanto costosa y consume tiempo.

20 Sería conveniente tener cintas biodegradables que puedan ser utilizadas para el propósito anteriormente indicado en la industria, en particular en horticultura. Un objetivo de la presente invención es proporcionar materiales de PLA para los propósitos anteriormente indicados, en particular para el uso en horticultura para amarrar plantas o piezas de plantas.

25 En el pasado, ha habido intentos de producir cintas de PLA para el propósito anteriormente mencionado. No obstante, estos intentos no han producido productos con propiedades adecuadas. Se constató que una de las operaciones importantes en la producción de cintas adecuadas para este propósito es una etapa de fibrilación. La etapa de fibrilación consiste en aplicar uno o más cortes pequeños en la dirección longitudinal de las cintas. Típicamente, se utiliza un rodillo de aguja o rodillo de espiga para este propósito. Al hacerlo, la cinta se vuelve más flexible, lo que es esencial para obtener un producto que realmente pueda atarse en un nudo. Utilizando los materiales de PLA de la técnica anterior, se descubrió que la etapa de fibrilación podría no llevarse a cabo con éxito, porque conduciría a la rotura o división de la cinta, lo que produce un producto inadecuado.

30 La patente EP-A-1 514 902 describe las películas de PLA biaxialmente estiradas que comprenden un tipo específico de plastificante. Las películas de EP-A-1 514 902 se estiran a una proporción de aumento de área de 7 veces o más. El estiramiento longitudinal a proporciones por encima de 4, en particular en la dirección de la máquina, no es sugerido ni descrito en este documento. Los plastificantes son agregados a las composiciones de la patente EP-A-1 514 902 para aumentar la tenacidad a la fractura de la matriz de PLA y de este modo reducir la división de la cinta. No obstante, esta solución tiene el efecto de reducir el módulo elástico de los materiales. Consecuentemente, se describe que los materiales descritos en la patente EP-A-1 514 902 tienen un módulo E que generalmente es inferior a 1,5 GPa, que es relativamente bajo. Se conoce que la adición de algunos plastificantes, también conocidos como lubricantes internos, conduce a un aumento en las proporciones de deformación, como es fácilmente observable a partir del impacto en la Tg de los polímeros modificados según lo descrito por Baiardo y otros (Journal of Applied Polymer Science, 90 (2003) 1731-1738). Las altas proporciones de deformación son inaceptables en muchas situaciones, en particular para las aplicaciones consideradas por la presente invención. También, estos lubricantes internos pueden ser algunas veces lixiviados o solo migran hacia la superficie del material y conducen a plásticos frágiles, a menor capacidad de formación de nudos debido a una superficie resbaladiza sobre las cuerdas o hilos, y/o a enfermedades en caso de incompatibilidad con las plantas.

45 La patente JP-A-2004/115051 describe bandas para empaque que comprenden una mezcla de 10-45 % en peso de PLA y un copoliéster aromático alifático. Las bandas son proporcionadas con irregularidades en la superficie al menos sobre una cara. Los copoliésteres alifáticos-aromáticos son ampliamente utilizados para mejorar la capacidad de procesamiento de PLA y pueden dar tenacidades más altas en las cintas e hilos así producidos. No obstante, se encontró que estos copolímeros son insuficientemente estables a la luz UV y requieren estabilización a la luz UV con el fin de ser utilizados en aplicaciones donde el material pudiera ser expuesto a la luz solar. Por otra parte, se encontró que PLA como un polímero puro (es decir que comprende por ejemplo más del 95 % en peso de PLA, preferentemente más del 97 % en peso, con mayor preferencia más del 99 % en peso) ofrece una muy buena estabilidad a la luz UV mientras que la adición de copoliésteres del tipo descrito en la patente JP-A- 2004/115051 en niveles tan bajos como de 5 % en peso ya conducen a degradación acelerada, como se puede observar a partir del Ejemplo de Comparación de Material 1 más adelante.

55 La patente JP-A-2003/260733 describe una película estirada biaxialmente que comprende PLA a base de ácido láctico no racémico que está enriquecido en el enantiómero L. El estiramiento biaxial que se lleva a cabo en X/Y está entre 0,9 y 2,0, en donde X es la proporción de estiramiento en la dirección de la máquina y Y es la proporción de estiramiento en la dirección transversal. Las proporciones de estiramiento totales en la dirección de la máquina mayores de 4 no son ni descritas ni sugeridas en el documento. La resistencia al desgarre en la dirección lateral es muy baja, menor de 50 mW, aparentemente debido a que las propiedades de corte de película son un problema.

65 Los productos de PLA de la presente invención tienen la forma de una cinta, película o hilo o una forma similar. En general, estos están caracterizados por una longitud que es considerablemente más larga que su espesor. Típicamente, el producto es un objeto en forma de cuerda que tiene una longitud que es más de 100 veces su espesor. Por ejemplo, un carrete típico puede comprender aproximadamente 5000 m de cinta que tiene un espesor de 0,1 mm o menos. La cinta

puede también ser torcida, en cuyo caso un diámetro típico es de aproximadamente 2,5 mm. Su sección transversal puede ser de cualquier forma. Típicamente es circular, cuadrada o rectangular. Además el producto puede estar compuesto de múltiples filamentos.

5 Para mejorar las propiedades mecánicas de los productos de PLA, los presentes inventores han realizado una investigación intensa y han investigado en particular la posibilidad de mejorar estas propiedades mediante la aplicación de una o más etapas de estiramiento (o estirado). A este respecto es importante hacer notar que no todos los materiales poliméricos son "estirables" en un sentido práctico, es decir estirables a una escala industrial utilizando procesos automatizados con un alto rendimiento, por ejemplo del orden de kilogramos/minuto (por ejemplo 1 kg/min) o más. Muchos materiales poliméricos tienen una resistencia que es insuficiente para aplicar estiramiento a una escala práctica. Esto puede ser provocado por las propiedades físicas del polímero y/o por heterogeneidades en el producto.

15 Hasta ahora, se creía que los productos de PLA del tipo anteriormente mencionado (cintas, películas, hilos etc.) podrían no ser estirados a una escala industrial, debido a que los productos eran muy susceptibles al rompimiento. Si tal un producto de PLA fue enrollado en un aparato de estiramiento industrial, por ejemplo, del tipo mostrado en la figura 1, se pensó que no era posible ninguna operación a una escala industrial, a menos que se tomaran medidas especiales, tales como la adición de cantidades considerables de plastificante, debido a que el producto podría romperse antes de que se hiciera cualquier estiramiento relevante.

20 Los presentes inventores han encontrado que al seleccionar cuidadosamente el material de partida de PLA, era posible estirar cintas, películas, hilos y similares que comprenden este PLA, a una proporción de estiramiento total de más de 1:4. Se encontró además que el estiramiento a una proporción de estiramiento de más de 1:4 en una etapa de estiramiento no siempre es posible y puede conducir a rompimiento del material. Por lo tanto, preferentemente, el estiramiento a una proporción de estiramiento total, es llevado a cabo en más de una etapa de estiramiento, en donde en la primera etapa de estiramiento la proporción de estiramiento está por debajo de 1:4, y la segunda etapa de estiramiento u otra adicional es llevado a cabo con una proporción de estiramiento total de más de 1:4, con mayor preferencia más de 1:5, aún con mayor preferencia más de 1:6. En general, se prefiere mantener la proporción de estiramiento total por debajo de 1:11, preferentemente por debajo de 1:8. Al llevar a cabo la etapa de estiramiento se observa el blanqueamiento del material de PLA. Esto es indicativo de una resistencia incrementada. Al llevar a cabo el estiramiento en una etapa de estiramiento de múltiples etapas puede ser obtenido un excelente control de las propiedades del material.

35 De la técnica anterior, por ejemplo de la patente JP A 2003/260733, el estiramiento biaxial ha sido también utilizado para la producción de cintas de PLA. No obstante, este uso conocido del estiramiento biaxial estaba dirigido a reducir la resistencia al desgarre de las películas, aparentemente para hacerlas adecuadas para las operaciones de corte a alta velocidad. Este estiramiento biaxial limitado (proporción de estiramiento biaxial de 2 o menos), no tiene efecto sobre la tenacidad a la fractura ya baja del material. Esto puede ser claramente observado a partir del Ejemplo 6 más adelante. El PLA no estirado tiene un alargamiento muy bajo en caso de falla y tenacidad, lo que se refleja en la poca absorción de energía de una cinta fabricada con dicho material. Durante el estiramiento, PLA sufre una transición de cristalino a semicristalino debido al alineamiento de las moléculas inducido por la tensión. Esto se refleja por un cambio en el color de las cintas o películas de transparente a blanco debido al agrietamiento. Este efecto se muestra a diferentes proporciones de estiramiento dependiendo de la temperatura y el estiramiento a más alta temperatura mueve este efecto a proporciones de estiramiento más altas. El alargamiento hasta la falla y la absorción de energía alcanzan un valor óptimo justo antes de que la cinta se vuelva blanca. Con estiramiento más alto, la tenacidad sigue creciendo, pero la tenacidad a la fractura de las películas o cintas producidas nuevamente disminuye. El estiramiento uniaxial o biaxial por debajo de una proporción de estiramiento (SR) total de 4 producirá películas y cintas que son relativamente débiles y difíciles de manejar.

45 Por lo tanto, en un aspecto la presente invención se dirige a una cinta, película o hilo o similar que comprende PLA, que se estira a una proporción de estiramiento total de al menos 1:4. Se nota que, de conformidad con el conocimiento de los inventores una cinta de PLA puro no ha sido previamente estirada a estas altas proporciones de estiramiento. Como conoce la persona experta en la técnica, mediante el estiramiento de producto, este cambia estructuralmente, entre otras cosas en que las moléculas (cadenas poliméricas) son reacomodadas. Esta estructura cambiada es reflejada por una resistencia a la tracción incrementada y un módulo de elasticidad (módulo E) incrementado. De este modo, la resistencia a la tracción y/o el módulo E son de hecho características del producto y pueden ser utilizadas para caracterizar el producto. De acuerdo con la invención, pueden ser proporcionados productos que tienen una resistencia a la tracción de 150 MPa o más, un alargamiento hasta el rompimiento típicamente de 7-25 % y un módulo E de 4,5 GPa o mayor. Como una comparación, el PLA no estirado tiene típicamente una resistencia a la tracción de aproximadamente 60 MPa, un alargamiento hasta el rompimiento de 1 % y un módulo E de aproximadamente 3 GPa.

60 El módulo E como se usa en la presente puede ser determinado utilizando métodos conocidos en la técnica. A no ser que se indique de otro modo, todos los valores utilizados en la presente invención son obtenidos mediante el uso del método de prueba estándar EN 10002.

65 Los productos de la invención son preferentemente elaborados ya sea mediante extrusión de película vaciada o mediante extrusión de película soplada. La proporción de estiramiento total, como se utiliza en la presente, se refiere principalmente al estiramiento unidireccional, en particular al estiramiento en la dirección de la máquina (longitudinal). Sin embargo, cierto estiramiento transversal generalmente no puede ser evitado, en particular cuando se lleva a cabo la extrusión de película

soplada. De acuerdo con la presente invención, la proporción de estiramiento total en la dirección de la máquina (X) es más de 4, mientras que la relación de estiramiento total en la dirección transversal a la película (Y) es menor que 1,5, de manera que la proporción de estas proporciones de estiramiento (X/Y, el aspecto de la proporción de estiramiento biaxial) es de 2,7 o más, pero preferentemente de 4 o más.

Uno de los parámetros encontrados de influencia sobre la capacidad de estiramiento es la temperatura de transición vítrea T_g, de PLA. De acuerdo con la presente invención, si el material va a ser estirado en una etapa de estiramiento simple, el PLA debe tener preferentemente una T_g de 60 °C o mayor, con mayor preferencia de 60-75 °C. Esta es más alta que la T_g de la mayoría de los PLA comercialmente obtenidos, que típicamente tienen una T_g de aproximadamente 50 °C. Se encontró que los productos de PLA que tienen una T_g menor de 60 °C, por ejemplo 58 °C son menos adecuados para el proceso aplicando una etapa de estiramiento simple. Sin embargo, cuando más de una etapa de estiramiento es aplicada, estos materiales pueden también ser utilizados.

Preferentemente, se usa PLA que está enantioméricamente enriquecido, preferentemente con el enantiómero L que es el enantiómero principal, con mayor preferencia más de 85 % en peso de las unidades monoméricas que constituyen al PLA es ácido L-láctico, aún con mayor preferencia más de 90 % en peso, con la máxima preferencia entre 96-98 % en peso. Se encontró que esto mejora la capacidad de procesamiento y las propiedades mecánicas requeridas para la aplicación en la horticultura.

Otro parámetro de gran influencia sobre la capacidad de estiramiento es la temperatura de fusión T_m, de PLA. De acuerdo con la presente invención, si el material va a ser estirado en una etapa de estiramiento simple, el PLA debe tener preferentemente una T_m de 160 °C o menor, preferentemente de 130-160 °C, con mayor preferencia de aproximadamente 150 °C. Esta es más baja que la T_m de la mayoría de los PLA comercialmente obtenibles, que tienen típicamente una T_m de aproximadamente 170-185 °C. Sin embargo, cuando más de una etapa de estiramiento es aplicada, los productos de PLA que tienen una T_m mayor que 160 °C pueden ser también utilizados.

Los productos de PLA de la invención pueden comprender además aditivos para mejorar la capacidad de procesamiento o para cambiar las propiedades ópticas. Preferentemente el producto está libre o esencialmente libre (es decir, conteniendo típicamente menos de 0,5 % en peso) de plastificantes.

Una ventaja importante del uso de PLA en la horticultura es que este no se degrada, o difícilmente se degrada bajo la influencia de la radiación de la luz UV, en contraste a otros materiales utilizados para este propósito, tales como el polipropileno, el cual generalmente por esta razón requiere la adición de un estabilizador de la luz UV. No necesitan ser agregados estabilizadores de la luz UV a los productos de la presente invención. En una modalidad de la invención, no están presentes aditivos y el producto consiste esencialmente de PLA, es decir más de 95 % de peso del producto es PLA. Más de 95 % en peso, preferentemente más de 97 % en peso, con mayor preferencia más de 99 % del producto es PLA.

Los productos de la presente invención muestran excelente capacidad de conversión en composta, lo cual puede ser mejorado aún más al proporcionar una alta área superficial específica originada por la fibrilación. De este modo, los materiales de la invención se degradan típicamente cuando son convertidos en composta a la misma velocidad o una velocidad comparable al material vegetal o incluso más rápido.

En una modalidad preferida, las cintas son producidas utilizando un equipo como se representa esquemáticamente en la figura 1.

Con referencia a la figura 1, en una modalidad del proceso de la invención la materia prima de PLA, usualmente en forma de gránulos, es alimentada a un extrusor, donde ésta es forzada a través del colorante 2. Posteriormente, el material es enfriado al alimentarlo sobre el rodillo 3 el cual es colocado en un baño de agua, que tiene una temperatura típicamente de 15-45 °C. El material después se alimenta al divisor 4, donde la cinta es cortada en dos o más tiras. Una primera etapa de estiramiento es llevada a cabo al alimentar primeramente el material en el rodillo 1, después a un primer horno, donde este se calienta a una temperatura típicamente de 75-95 °C, preferentemente de 80-90 °C, y después al rodillo 2. Al seleccionar la velocidad de rodillo para el rodillo 2 mayor que la velocidad de rodillo para el rodillo 1, el material de PLA es estirado. Posteriormente, es llevada a cabo una segunda etapa de estiramiento al alimentar primeramente el material a un segundo horno, donde este se calienta a una temperatura típicamente de 95-120 °C, preferentemente de 100-110 °C, y después al rodillo 3, en donde la velocidad de rodillo para el rodillo 3 es elegida más alta que la velocidad de rodillo para el rodillo 2. Finalmente, el producto es enrollado en carretes.

Preferentemente, los rodillos godet se usan para los rodillos 1-3. Preferentemente, después de que la película se ha formado a partir de la boquilla del extrusor, se alimenta a un baño de enfriamiento, típicamente un baño lleno de agua a una temperatura relativamente baja de 15-45 °C, preferentemente alrededor de 30-35 °C. Esto "congela" la película y evita el llamado estrangulamiento de la película.

Preferentemente, el extrusor es purgado antes del estiramiento con polietileno (PE) que tiene un índice de flujo del fundido de al menos 2, preferentemente al menos 5, por ejemplo, de alrededor de 8.

Los materiales de la invención pueden prepararse también mediante la extrusión de películas sopladas (también denominada como la extrusión de película tubular). La extrusión de película soplada es un proceso conocido per se. El proceso involucra la extrusión de un plástico a través de una boquilla circular, seguido por la expansión "en forma de burbuja". De esta manera, la formación de tubo (plano y con curvas) puede ser producido en una operación simple. La anchura y el espesor de la película pueden ser controlados por factores tales como el volumen de aire en la burbuja (velocidad de flujo de aire), la salida del extrusor y la velocidad de la extracción. La orientación biaxial de la película puede ser controlada por la velocidad de transporte y la velocidad de flujo de aire.

Los productos de la presente invención tienen un excelente alargamiento hasta el rompimiento, típicamente de 7-20 %, preferentemente de aproximadamente 10 %. Esto es muy importante para el uso anteriormente indicado en la horticultura debido a que permite facilidad de manejo y de amarre.

Además, los productos de la invención se caracterizan por un excelente encogimiento a temperatura elevada. Para temperaturas de aproximadamente 60 °C, el encogimiento puede ser tan bajo como de 0 % o muy cercano a ese valor, como puede ser observado a partir de los datos del Ejemplo 8.

El producto de la presente invención se caracteriza, además, por tener deformación relativamente baja en comparación con los productos en forma de cuerda elaborados, por ejemplo, de polipropileno (PP). La deformación, como se utiliza en la presente, se define como la tendencia a moverse lentamente o deformarse bajo exposición a largo plazo a niveles de tensión. Los productos en forma de cuerda que tienen baja deformación son deseables para el uso en la horticultura como, por ejemplo, para amarrar plantas o partes de las mismas. Las plantas amarradas por los productos en forma de cuerda ejercerán tensión sobre los productos en forma de cuerda después durante el crecimiento. Tal tensión puede dar como resultado la deformación del producto en forma de cuerda, lo cual puede dar como resultado la suspensión de la planta y en consecuencia la necesidad de volver a amarrar la planta. Actualmente, los productos en forma de cuerda utilizados en la horticultura son principalmente elaborados de PP, cuyos productos tienen alta deformación y de este modo sufren de las desventajas anteriores. Una comparación entre la deformación de PP y la de los productos de esta invención, se da más adelante en el Ejemplo 7. Estas pruebas de deformación fueron llevadas a cabo con cargas de 20 % de la carga de rompimiento y 40 % de la carga de rompimiento. La presente invención proporciona un mejor funcionamiento con respecto a la deformación cuando se compara con PP. El producto de la presente invención tiene una deformación suficientemente baja de modo que, cuando es utilizada en horticultura para amarrar plantas o partes de las mismas, no es necesario volver a amarrar la planta después del crecimiento de la planta. De este modo, puede ser evitada el aumento de la deformación en el cordel debido al crecimiento de la planta.

El uso de plastificantes como se describe en la técnica anterior (EP-A-1 514 902) es fuertemente desalentado en esta invención ya que tales aditivos pueden afectar de manera adversa el comportamiento de deformación del material de PLA.

A partir de la técnica anterior, en particular de la patente JP-A-2004/115051, se conocen los materiales que tienen grabado sobre una o varias superficies de película o cinta, para aumentar la aspereza del material. Sin embargo, el grabado de los productos produce películas más rígidas al crear ondas en la superficie, lo que hace que la película sea dura al tacto y puede dañar las plantas mediante abrasión en aplicaciones de horticultura. Las películas y cintas grabadas también tienen un segundo momento de inercia mayor que dificulta el anudado, la torsión y el flujo libre de dichas cintas en operaciones de alta velocidad, tanto manuales como asistidas por máquina. Los materiales de la presente invención son preferentemente lisos. Los productos de esta invención pueden ser fibrilados muy bien utilizando un rodillo de fibrilación (por ejemplo, un rodillo de aguja o un rodillo de espiga). El producto no fibrilado es firme y difícil de manejar. El producto no fibrilado tiene que ser forzado a flexionarse y puede crear grietas aleatoriamente. Estas grietas pueden reducir la resistencia del producto y pueden incluso conducir a la falla del producto. El producto fibrilado es mucho más suave y se plegará sobre los cortes. Esto da como resultado un producto que tiene la flexibilidad deseada, de modo que la cinta puede ser fácilmente torcida creando un hilo redondo. Dicha flexibilidad es necesaria para el producto que va a ser utilizado en horticultura, por ejemplo, para amarrar plantas o partes de las mismas. Una ventaja agregada de la etapa de fibrilación es que la aspereza superficial se incrementa, lo cual mejora las propiedades de anudamiento.

El rodillo de fibrilación se coloca típicamente entre dos rodillos sobre los cuales se alimenta el producto de la presente invención, tal como se describe esquemáticamente en la figura 2. Para obtener la flexibilidad deseada, la velocidad del rodillo de fibrilación (F) es preferentemente mayor que la velocidad de los primeros rodillos (R1). La velocidad del segundo rodillo (R2) es típicamente un poco más alta que la velocidad del primer rodillo (R1) (por ejemplo 2 m/min más alta). Esto es necesario para mantener el producto tensionado cuando este va sobre el rodillo y para evitar que el producto se pegue en las agujas.

La velocidad del rodillo de fibrilación es normalmente expresada en proporción de fibrilación (FR), que es la proporción de la velocidad del rodillo de fibrilación a la velocidad del primer rodillo. La FR está preferentemente entre 1,2 y 1,7, con mayor preferencia entre 1,25 y 1,35. Una FR menor que 1,2 dará cordones muy cortos. Una FR mayor de 1,6 dará como resultado un producto peludo. Se encontró que la disposición de las agujas sobre el rodillo de fibrilación no tiene una influencia significativa sobre el producto de la presente invención. Por ejemplo, puede ser utilizado una disposición de aproximadamente 10 agujas por cm.

En una modalidad preferida, es colocado un rodillo de fibrilación en el proceso esquemáticamente descrito en la figura 1 entre el rodillo 3 y el último rodillo antes de la etapa de enrollamiento.

5 En un número de casos, la fibrilación de los productos no es necesaria. Los ejemplos de estos son: cintas pequeñas, las cuales no necesitan plegamiento, flexión o torsión; cintas delgadas, las cuales son naturalmente más lisas que las cintas gruesas; y cintas con un perfil, cuyas cintas utilizan el perfil para formar las grietas, cuyas grietas son por la tanto controladas.

10 Los productos de la invención pueden tener cualquier forma de cuerda, tales como películas, cintas, hilos, filamentos múltiples (que comprenden un manojo de filamentos) o similares. Para horticultura, son preferidos los hilos debido a que por su espesor tales productos reducen al mínimo el riesgo de cortar el material vegetal. Los hilos se elaboran de una o más cintas retorcidas o torcidas una alrededor de la otra. La sección transversal de tal hilo es redonda y tiene un espesor de aproximadamente 2-3 mm. El espesor de las cintas utilizadas en los hilos es típicamente menor de 0,1 mm, preferentemente de 0,03-0,09 mm, con mayor preferencia de aproximadamente 0,07 mm. Tales cintas, es decir, las cintas que tienen tal espesor pequeño, son preferidas debido a que las cintas delgadas son más blandas, lo cual es deseable para reducir al mínimo el riesgo de dañar el material vegetal.

20 Los productos de la invención pueden ser también utilizados como el ingrediente principal en cuerdas. Preferentemente, tal cuerda contiene al menos 80 % en peso, con mayor preferencia al menos 90 % en peso del producto de acuerdo a la presente invención, con respecto al peso total de la cuerda.

Ejemplo 1 de Comparación de Material

25 Fueron probados tres diferentes materiales para investigar la influencia del contenido de PLA en la sensibilidad a la luz UV como es reflejado por la resistencia remanente después de la exposición.

La primera muestra comprendió 100 % de PLA grado 2002D de NatureWorks.

30 La segunda muestra fue una mezcla de 95 % en peso de PLA grado 2002D de NatureWorks con 5 % en peso de copoliéster alifático-aromático (Ecoflex™ F BX 7011 de BASF).

La tercera muestra fue 75 % en peso de PLA grado 2002D de NatureWorks con 25 % en peso de copoliéster alifático-aromático (Ecoflex™ F BX 7011 de BASF).

35 Las tres muestras se expusieron a la luz UV en un sistema QUV Atlas 2000 durante 800 horas bajo un ciclo de 8 horas de irradiación y 4 horas de condensación. La etapa de irradiación usada fue de 0,77 W/m² utilizando lámparas estándar UV-A de 340 nm a una temperatura de 60 °C y la etapa de condensación se llevó a cabo a una temperatura de 50 °C. La resistencia se midió después de la exposición y se comparó con la resistencia original.

40 La primera muestra tuvo una resistencia remanente del 99 %, la segunda muestra del 83 % y la tercera muestra del 64 %, ilustrando de este modo la estabilidad a la luz UV de la muestra con alto contenido de PLA.

Ejemplo 1

45 Se sometió a extrusión una película a partir de 100 % de PLA (Tg 65 °C y Tm = 150 °C) y posteriormente se cortó en cintas. Estas cintas se estiraron después en una proporción que varió de 1:6 a 1:8,5 en una etapa de estiramiento simple utilizando una temperatura de 100 °C. Las propiedades de las cintas obtenidas de este modo se muestran en la Tabla 1.

50 Todas las mediciones de resistencia se llevaron a cabo utilizando un probador de tracción con una velocidad de tensión de 100 %/min y una longitud de medidor de 500 mm en una habitación con temperatura controlada.

Tabla 1

Proporción de estiramiento	Metraje (denier)	Módulo E (GPa)	Resistencia (MPa)	Alargamiento (%)	Espesor (micrómetros)
1:6	4880	3,65	313,5	24,5	99
1:8	3740	3,70	339,9	18,1	88
1:8,5	3590	3,85	343,2	17,9	88

Ejemplo 2

65 Se repitió el Ejemplo 1 utilizando una temperatura de estiramiento de 80 °C y una proporción de estiramiento de 1:7. Las cintas resultantes se fibrilaron mediante el uso de un rodillo de fibrilación con 10 plumas/cm y una FR de 1,6. Las propiedades de las cintas fibriladas obtenidas de este modo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Metraje (denier)	Módulo E (GPa)	Resistencia (MPa)	Alargamiento (%)	Espesor (micrómetros)
Cinta	11740	3,57	175	11,5	75

Dos de las cintas fibriladas obtenidas anteriormente se torcieron una alrededor de la otra creando un hilo. Las propiedades del hilo obtenido se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Metraje (denier)	Módulo E (GPa)	Resistencia (MPa)	Alargamiento (%)	Espesor (micrómetros)
Hilo	23400	3,43	160	12,9	75

Ejemplo 3

Una película se sometió a extrusión a partir de 100 % de PLA ($T_g = 55 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_m = 160 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$) y posteriormente se cortó en cintas. Posteriormente, estas cintas se estiraron primero a una proporción de estiramiento de 1:3,6 mediante el uso de una primera etapa de estiramiento, y después estiradas hasta una proporción de estiramiento total 1:7,8 mediante el uso de una segunda etapa de estiramiento. Las temperaturas de estiramiento de la primera y la segunda etapa de estiramiento fueron de 80 y 100 $^\circ\text{C}$, respectivamente. Después del estiramiento, las cintas resultantes se fibrilaron mediante el uso de un rodillo de fibrilación con 5 plumas/cm y una FR de 1,4. Una de las cintas fibriladas obtenidas de este modo fue torcida en un hilo. Las propiedades de la cinta fibrilada no torcida y del hilo se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Metraje (denier)	Módulo E (GPa)	Resistencia (MPa)	Alargamiento (%)	Espesor (micrómetros)
Cinta	12520	No medido	226	12,1	61
Hilo	12640	4,65	204	9,4	61

Se realizó una prueba de deformación sobre el hilo, así como también sobre un hilo estándar similar, elaborado de PP. La prueba se realizó al poner una carga de 50 % hasta el rompimiento sobre una longitud especificada de hilo por un periodo más prolongado de tiempo. Después 100 horas la deformación del PLA fue estable a 4,5 %, donde la deformación sobre el PP fue estable a 19 %, lo que significa que el hilo de PP se había extendido 4,2 veces más que el hilo de PLA.

Ejemplo 4

Una película se sometió a extrusión a partir de una mezcla que comprendía 98 % de PLA ($T_g = 55 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_m = 145 - 155 \text{ }^\circ\text{C}$) y 2 % de plastificante, y posteriormente se cortó en cintas. Estas cintas se estiraron primero hasta una proporción de estiramiento de 1:4 mediante el uso de una primera etapa de estiramiento, y después estiradas hasta una proporción de estiramiento total 1:10,2 mediante el uso de una segunda etapa de estiramiento. Las temperaturas de estiramiento de la primera y segunda etapa de estiramiento fueron de 90 $^\circ\text{C}$ y 110 $^\circ\text{C}$ respectivamente. Después del estiramiento, las cintas resultantes se fibrilaron mediante el uso de un rodillo de fibrilación, con 5 plumas/cm y una FR de 1,9. Las propiedades de las cintas obtenidas de este modo se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

	Metraje (denier)	Módulo E (GPa)	Resistencia (MPa)	Alargamiento (%)	Espesor (micrómetros)
Hilo	5130	4,34	340	14,2	55

Ejemplo 5

Una película que comprendía 100 % de PLA ($T_g = 55 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_m = 145 - 155 \text{ }^\circ\text{C}$) se sometió a extrusión por soplado y posteriormente se cortó en cintas. La película tuvo una proporción de soplado de 1:1,2. Estas cintas se estiraron primero hasta una proporción de estiramiento de 1:4 con el uso de una primera etapa de estiramiento, y después estiradas hasta una proporción de estiramiento total 1:10,2 con el uso de una segunda etapa de estiramiento. Las temperaturas de estiramiento de la primera y segunda etapa de estiramiento fueron 100 $^\circ\text{C}$ y 110 $^\circ\text{C}$ respectivamente. Después del estiramiento, las cintas resultantes se fibrilaron mediante el uso de un rodillo de fibrilación, con 20 plumas/cm y una FR de 1,6. Las propiedades de las cintas obtenidas de este modo se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

	Metraje (denier)	Módulo E (GPa)	Resistencia (MPa)	Alargamiento (%)	Espesor (micrómetros)
Hilo	10500	2,27	296	13,1	60

5

Ejemplo 6

Este ejemplo muestra la influencia del régimen de estiramiento en las propiedades mecánicas tales como la tenacidad, el alargamiento hasta el rompimiento y la absorción de energía.

10

Muestras de 100 % de PLA (grado 2002D de NatureWorks) se sometieron a diferentes secuencias de estiramiento, como se indica en la Tabla 7 más adelante. La tenacidad y el alargamiento hasta el rompimiento se midieron mediante el uso de los métodos indicados anteriormente en la presente. También, para fines comparativos, la absorción de energía se definió como el área debajo de la curva del diagrama de tensión-tracción.

15

Tabla 7

1ra SR	2ra SR	Tenacidad [gf/den]	Alargamiento hasta la falla [%]	Absorción de energía [a.u.]
0	0	0,55	3,41	0,94
3,75	0	1,06	5,50	2,91
5	0	1,9	12,78	12,1
3,75	5	1,7	15,15	12,9
5	7,5	2,15	9,39	10,1
5	8	2,23	8,43	9,4

20

25

30

Ejemplo 7

Este ejemplo compara la deformación de los materiales de la presente invención a los valores obtenidos para el polipropileno (referencia). Diferentes muestras de 100 % de PLA grado 2002D de NatureWorks y de PP grado 040-G1E de Repsol se sometieron a cargas de 20 % de la carga de rompimiento (BL) y 40 % de su carga de rompimiento, respectivamente. La deformación se midió en un periodo prolongado de tiempo. Los resultados se dan en la Tabla 8.

35

Tabla 8

Tiempo [h]	Tensión de deformación [%]			
	presente invención (20 % BL)	presente invención (40 % BL)	patrón de referencia PP (20 % BL)	patrón de referencia PP (40 % BL)
0	0	0	0	0
0,1	1,2	1,8	2,5	5,5
1	1,2	2,2	2,8	6,9
10	1,4	2,9	4,5	8,9
100	1,6	3,2	5,3	13,4

40

45

50

Ejemplo 8

Encogimiento libre en las muestras del Ejemplo 6 mediante el uso del método Testrite con tiempo de encogimiento de 2 minutos y una fuerza de 88 mN.

55

60

65

Tabla 9

Temperatura [°C]	Encogimiento libre [%]
60	0,0
70	0,3
80	3,0
90	8,0

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Reivindicaciones

- 5 1. Producto en forma de cuerda, en particular una cinta, película o hilo, que comprende PLA, que se estira en al menos la dirección de la máquina en una proporción de estiramiento total de al menos 1:4, en donde dicho producto se estira en una proporción de estiramiento total de al menos 1:4 en la dirección de la máquina (X) y una proporción de estiramiento total máxima de 1:1,5 en la dirección transversal a la dirección de la máquina (Y), con un aspecto de proporción de estiramiento biaxial mínimo (X/Y) de 2,7, donde más del 95 % en peso del producto es PLA.
- 10 2. Producto de conformidad con la reivindicación 1 con un aspecto de proporción de estiramiento biaxial mínimo (X/Y) de 4.
- 15 3. Producto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde más del 97 % en peso del producto es PLA.
- 20 4. Producto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho PLA tiene una Tm de menos de 160 °C.
- 25 5. Producto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el cual se fibrila para al menos parte de su longitud y/o al menos parte de su circunferencia.
- 30 6. Producto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la proporción de estiramiento total en la dirección de la máquina X de al menos 1:4 es obtenida mediante más de una etapa de estiramiento, en donde en la primera etapa de estiramiento la proporción de estiramiento en la dirección de la máquina es menor de 1:4, y la etapa de estiramiento segunda o adicional es llevada a cabo con una proporción de estiramiento total en la dirección de la máquina de más de 1:4.
- 35 7. Producto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la proporción de estiramiento total en la dirección de la máquina X está entre 1:5 y 1:8, con mayor preferencia entre 1:6 y 1:8.
- 40 8. Un proceso para producir un producto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende las etapas de:
 - 35 - alimentar el material de PLA en donde más del 95 % en peso es PLA a un extrusor;
 - enfriar el material de PLA extrudido a una temperatura de 15-45 °C, preferentemente 30-35 °C;
 - cortar opcionalmente el material enfriado en dos o más tiras;
 - una primera etapa de estiramiento, en donde el material se alimenta a un primer rodillo, después a un primer horno, donde se calienta a una temperatura típicamente de 75-95 °C, preferentemente de 80-90 °C, y después a un segundo rodillo, en donde la velocidad del segundo rodillo es más alta que la velocidad del primer rodillo.
 - 40 - una segunda etapa de estiramiento, en donde el material se alimenta a un tercer rodillo, después a un segundo horno, donde este se calienta a una temperatura típicamente de 95-120 °C, preferentemente de 100-110 °C, y después a un cuarto rodillo, en donde la velocidad del cuarto rodillo es mayor que la velocidad del tercer rodillo,
 - 45 en donde la proporción de estiramiento total es al menos 1:4 en la dirección de la máquina (X) y la proporción de estiramiento total máxima es de 1:1,5 en la dirección transversal a la dirección de la máquina (Y), con un aspecto de proporción de estiramiento biaxial mínimo (X/Y) de 2,7.
- 50 9. Proceso de conformidad con la reivindicación 8, que comprende una etapa de extrusión de película soplada.
10. Uso de un producto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en horticultura.
11. Cuerda que contiene al menos 80 % en peso de un producto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

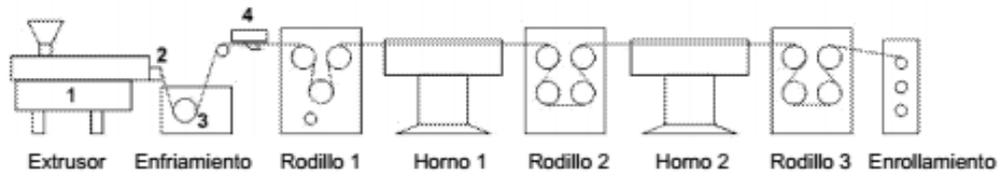


Figura 1

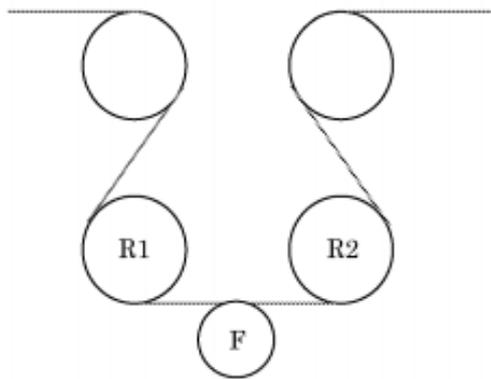


Figura 2