

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 373**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/08** (2006.01)

**C08G 18/83** (2006.01)

**C08L 67/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2015 PCT/KR2015/005476**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2015 WO15186943**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2015 E 15804020 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3153538**

54 Título: **Composición de resina de poli(ácido láctico) flexible térmicamente adhesiva**

30 Prioridad:

**05.06.2014 KR 20140068620**

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

**12.06.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHUNG, JAE-IL;  
KIM, TAE-YOUNG;  
JEON, SUNG-WAN y  
KIM, MIN-YOUNG**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 716 373 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 poli(ácido láctico) flexible térmicamente adhesiva

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una composición de resina de poli(ácido láctico) flexible. Específicamente, la presente invención se refiere a una composición de resina de poli(ácido láctico) flexible, termosellable que puede cristalizarse en condiciones industrialmente viables y tiene una baja temperatura de transición vítrea, una baja temperatura de fusión y una baja entalpía de fusión, excelente procesabilidad de la película tal como capacidad de extrusión, estabilidad en almacenamiento mejorada y buena biodegradabilidad.

**Antecedentes de la invención**

10 En la actualidad, se usan ampliamente resinas a base de petróleo tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), nailon, poliolefina o poli(cloruro de vinilo) (PVC) plastificado para una variedad de aplicaciones, por ejemplo, un material de envasado. Sin embargo, tales resinas a base de petróleo no son biodegradables, provocando de ese modo contaminaciones medioambientales, por ejemplo, emisión de una gran cantidad de gases de invernadero durante los procesos de desecho de residuos. Recientemente, debido al agotamiento gradual de los recursos del  
15 petróleo, el uso de resinas a base de biomasa, normalmente resinas de poli(ácido láctico), se considera ampliamente como una alternativa.

Particularmente, en los últimos años, ha habido un interés creciente en películas de envasado de alimento hechas de películas termosellables, biodegradables. Para este fin, se han desarrollado resinas de poli(ácido láctico) amorfas basadas en isómeros ópticos en combinación de monómeros de D-lactida y L-lactida.

20 Sin embargo, tales resinas de poli(ácido láctico) amorfas que sirven como resina de base para películas termosellables pueden padecer una mala capacidad de extrusión durante la formación de películas provocada por bloqueo que puede producirse a temperaturas por encima de sus temperaturas de transición vítrea. Las resinas de poli(ácido láctico) muestran poca adhesividad, cuando se termosellan, debido a su baja atracción cohesiva única. También pueden tener problemas asociados con inestabilidad en almacenamiento debido a sus condiciones de  
25 almacenamiento limitadas. Por consiguiente, las resinas de poli(ácido láctico) tienen una aplicabilidad limitada debido a sus malas adhesividad, procesabilidad y estabilidad en almacenamiento, en comparación con resinas de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) convencional comúnmente usadas como resina termosellable.

Además, las resinas de poli(ácido láctico) no tienen propiedades mecánicas satisfactorias en comparación con resinas a base de petróleo. Suponen también un problema de baja flexibilidad cuando se forman para dar películas.  
30 Con el fin de remediar tales problemas, se han sugerido varios métodos: por ejemplo, añadir a una resina de poli(ácido láctico) un plastificante o ablandador de bajo peso molecular, introducir un plastificante preparado mediante polimerización por adición de un polioli a base de poliéster alifático o poliéter, etc. La mayoría de las películas de envasado preparadas a partir de resinas de poli(ácido láctico) mediante tales métodos, sin embargo, tienen todavía una flexibilidad limitada. Además, dichos plastificantes pueden experimentar sangrado a lo largo de  
35 un periodo de tiempo y dar lugar a la desventaja de que las películas de envasado preparadas a partir de los mismos padecen alta opacidad y baja transparencia. Por tanto, en los últimos años, se ha sugerido preparar un copolímero de bloque introduciendo una unidad de repetición de poliuretano-poliol en una resina de poli(ácido láctico) (véase la publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2013-0135758) con el fin de superar estos problemas.

40 Sin embargo, existe todavía la exigencia de mejorar tales resinas de poli(ácido láctico) convencionales con respecto a características deseables para el procesamiento de películas tales como temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión, propiedades de cristalización, y similares, así como propiedades mecánicas deseables para películas termosellables tales como adhesividad térmica, flexibilidad y resistencia mecánica.

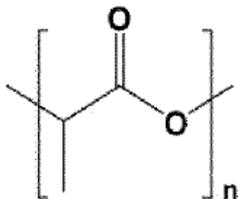
**Sumario de la invención**

45 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina de poli(ácido láctico), que puede cristalizarse en condiciones industrialmente viables y tiene una baja temperatura de transición vítrea, una baja temperatura de fusión y una baja entalpía de fusión, excelente procesabilidad de la película tal como capacidad de extrusión, estabilidad en almacenamiento mejorada y buena biodegradabilidad.

50 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina de poli(ácido láctico), que comprende una resina de poli(ácido láctico) que comprende un segmento duro que comprende una unidad de repetición de poli(ácido láctico) de fórmula 1 y un segmento blando que comprende una unidad de repetición de poliuretano-poliol en la que las unidades de repetición de polioli a base de poliéter de fórmula 2 se unen linealmente por medio de enlaces uretano, en la que la resina de poli(ácido láctico) comprende el segmento duro en una cantidad del 65 al 95% en peso y el segmento blando en una cantidad del 5 al 35% en peso basándose en el peso  
55 de la resina de poli(ácido láctico), en la que la unidad de repetición de poli(ácido láctico) comprende una unidad de repetición de poli-ácido L-láctico y una unidad de repetición de poli-ácido D-láctico en una razón molar de 94:6 a

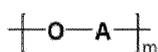
88:12, y en la que, en la fórmula 1, n es un número entero de desde 700 hasta 5.000; y, en la fórmula 2, A es un alquileo lineal o ramificado de 2 a 5 átomos de carbono, y m es un número entero de desde 10 hasta 100:

[Fórmula 1]



5

[Fórmula 2]



10 La composición de resina de poli(ácido láctico) según la presente invención puede cristalizarse en condiciones industrialmente viables y tiene una baja temperatura de transición vítrea, una baja temperatura de fusión y una baja entalpía de fusión. Además, la composición de resina de poli(ácido láctico) es respetuosa con el medio ambiente debido a su buena biodegradabilidad y muestra estabilidad en almacenamiento mejorada y excelente procesabilidad de la película tal como capacidad de extrusión. Además, la composición de resina de poli(ácido láctico) presenta excelentes adhesividad térmica, flexibilidad, resistencia mecánica y propiedades antibloqueantes, cuando se procesa para dar películas.

15 **Descripción detallada de la invención**

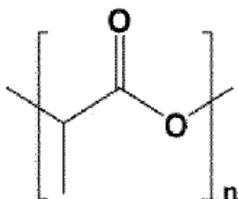
A continuación en el presente documento, se explica en detalle una composición de resina de poli(ácido láctico) según una realización de la presente invención.

Composición de resina de poli(ácido láctico)

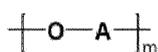
20 La composición de resina de poli(ácido láctico) comprende una resina de poli(ácido láctico) como componente principal.

25 La resina de poli(ácido láctico) comprende un segmento duro que comprende una unidad de repetición de poli(ácido láctico) de fórmula 1 y un segmento blando que comprende una unidad de repetición de poliuretano-poliol en la que las unidades de repetición de poliol a base de poliéter de fórmula 2 se unen linealmente por medio de enlaces uretano (-C(=O)-NH-), en la que, en la fórmula 1, n es un número entero de desde 700 hasta 5.000; y, en la fórmula 2, A es alquileo lineal o ramificado de 2 a 5 átomos de carbono, y m es un número entero de desde 10 hasta 100:

[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



30

Preferiblemente, la resina de poli(ácido láctico) es un copolímero de bloque, es decir, una resina de copolímero a base de poli(ácido láctico), en la que el segmento duro y el segmento blando se combinan.

35 En la resina de poli(ácido láctico) según una realización de la presente invención, la unidad de repetición de poli(ácido láctico) de fórmula 1 contenida en el segmento duro se refiere a una unidad de repetición en la que una unidad de repetición de poli-ácido L-láctico y unidades de repetición de poli-ácido D-láctico se copolimerizan en

razones molares específicas.

La unidad de repetición de poli-ácido L-láctico puede derivarse de L-lactida o ácido L-láctico, y la unidad de repetición de poli-ácido D-láctico puede derivarse de D-lactida o ácido D-láctico.

5 La unidad de repetición de poli(ácido láctico) en la que la unidad de repetición de poli-ácido L-láctico y la unidad de repetición de poli-ácido D-láctico se copolimerizan puede ser, por ejemplo, una unidad de repetición copolimerizada que tiene una configuración atáctica que carece de estereorregularidad (o tacticidad) o una configuración heterotáctica. Por tanto, el segmento duro puede ser amorfo.

10 En la unidad de repetición de poli(ácido láctico), la razón molar de la unidad de repetición de poli-ácido L-láctico con respecto a la unidad de repetición de poli-ácido D-láctico (L:D) es de 94:6 a 88:12. Cuando la razón molar está dentro de este intervalo, películas preparadas a partir de la composición de resina de poli(ácido láctico) pueden tener una excelente adhesividad a temperaturas de termosellado de, por ejemplo, 100°C a 130°C. Además, cuando la razón molar está dentro de este intervalo, pueden evitarse problemas tales como obstrucción en la entrada de la prensa extrusora, pueden reducirse las desviaciones en el grosor de una película moldeada y pueden mejorarse propiedades antibloqueantes de la película.

15 Es difícil que resinas de poli(ácido láctico) convencionales preparadas mediante copolimerización de los estereómeros (es decir, unidades de repetición de poli-ácido L-láctico y poli-ácido D-láctico) en las razones molares anteriores cristalicen debido a una baja movilidad de las cadenas de poli(ácido láctico). En cambio, la resina de poli(ácido láctico) de la presente invención, en la que (i) el segmento duro y (ii) el segmento blando que confiere  
20 movilidad a las cadenas de poli(ácido láctico) se copolimerizan en bloque, puede cristalizar fácilmente. Por tanto, la resina de poli(ácido láctico) puede tener una excelente procesabilidad y estabilidad en almacenamiento mejorada impidiendo problemas de bloqueo a temperaturas por encima de su temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) durante la extrusión o el almacenamiento.

Además, películas preparadas a partir de resinas de poli(ácido láctico) convencionales muestran una baja adhesividad tras el termosellado debido a una baja atracción cohesiva de las resinas. En cambio, la resina de poli(ácido láctico) de la presente invención, en la que (i) el segmento duro no cristalino y (ii) el segmento blando que  
25 tiene una estructura molecular que potencia la atracción cohesiva se copolimerizan en bloque, es útil para preparar películas termosellables debido a su capacidad de cristalización y adhesividad mejorada a temperaturas de 100°C a 130°C.

Además, la resina de poli(ácido láctico) de la presente invención, que comprende una unidad de repetición de poli(ácido láctico) como segmento duro, no sólo es biodegradable como resinas a base de biomasa, sino que también produce películas que tienen excelentes propiedades mecánicas. Al mismo tiempo, la resina de poli(ácido láctico) de la presente invención produce películas que tienen una flexibilidad mejorada debido a su segmento blando. Además, el sangrado del segmento blando puede minimizarse debido a que el segmento duro y el segmento blando se combinan para formar un copolímero de bloque. Adicionalmente, la adición de tal segmento blando impide  
30 el deterioro de la resistencia a la humedad, propiedades mecánicas, resistencia al calor, transparencia o propiedades de opacidad de las películas.

La resina de poli(ácido láctico) según una realización de la presente invención comprende el segmento duro en una cantidad del 65 al 95% en peso y el segmento blando en una cantidad del 5 al 35% en peso, preferiblemente el segmento duro en una cantidad del 80 al 95% en peso y el segmento blando en una cantidad del 5 al 20% en peso, más preferiblemente el segmento duro en una cantidad del 82 al 94% en peso y el segmento blando en una cantidad del 6 al 18% en peso, basándose en el peso de la resina de poli(ácido láctico). Cuando la cantidad del segmento duro está dentro de estos intervalos, las características de peso molecular de la resina pueden mejorarse (por ejemplo, pesos moleculares superiores y distribuciones de peso molecular más estrechas). Por tanto, las películas preparadas a partir de la resina pueden tener propiedades mecánicas potenciadas en cuanto a resistencia de la película. Al mismo tiempo, cuando la cantidad del segmento blando está dentro de estos intervalos, las películas preparadas a partir de la resina pueden tener una buena flexibilidad. Además, la unidad de repetición de poliuretano-poliol puede funcionar eficazmente como iniciador, mejorando de ese modo las características de peso molecular de la resina.

La unidad de repetición de poliuretano-poliol contenida en el segmento blando tiene una estructura en la que unidades de repetición de poliéter-poliol de fórmula 2 se unen linealmente por medio de enlaces uretano (-C(=O)-NH-). Específicamente, la unidad de repetición de poliol a base de poliéter puede obtenerse mediante (co)polimerización por apertura de anillo de monómeros tales como un óxido de alqueno. La unidad de repetición de poliol a base de poliéter así obtenida tiene grupos hidroxilo en sus extremos terminales. Los grupos hidroxilo terminales reaccionan con un compuesto de diisocianato para formar un enlace uretano (-C(=O)-NH-). Además, las unidades de repetición de poliol a base de poliéter se unen linealmente por medio de tales enlaces uretano para formar de ese modo una unidad de repetición de poliuretano-poliol. Tal unidad de repetición de poliuretano-poliol puede mejorar significativamente la flexibilidad de películas preparadas a partir de una resina de poli(ácido láctico) que comprende la unidad de repetición de poliuretano-poliol como segmento blando. Además, la unidad de repetición de poliuretano-poliol puede mejorar las propiedades generales de películas preparadas a partir de una  
50  
55

resina de poli(ácido láctico) que comprende la unidad de repetición de poliuretano-poliol, sin comprometer la resistencia al calor, propiedad antibloqueante, propiedades mecánicas o transparencia de las películas.

5 La resina de poli(ácido láctico) según una realización de la presente invención puede mejorar significativamente la flexibilidad de películas preparadas a partir de la misma debido a la presencia de una unidad de repetición de poli(ácido láctico) y una unidad de repetición de poliuretano-poliol en la que una pluralidad de unidades de repetición de poliéter-poliol se unen linealmente por medio de enlaces uretano. Además, la resina de poli(ácido láctico) puede tener características deseadas de peso molecular atribuibles a una distribución de peso molecular estrecha. Las películas preparadas a partir de la resina de poli(ácido láctico) pueden tener excelentes propiedades mecánicas, resistencia al calor y propiedades antibloqueantes debido a la presencia de bloques relativamente grandes de una  
10 unidad de repetición de poli(ácido láctico).

En cambio, copolímeros de poli(ácido láctico) convencionales tienen problemas tales como transparencia reducida y valores de opacidad aumentados de las películas debido a la baja compatibilidad entre el poliéster-poliol y el poli(ácido láctico). Estos copolímeros de poli(ácido láctico) convencionales tienen también problemas tales como mala capacidad de extrusión así como malas propiedades mecánicas, resistencia al calor y propiedades antibloqueantes de películas atribuibles a distribuciones de peso molecular amplias y malas características de la masa fundida de los copolímeros. Tales copolímeros de poli(ácido láctico) convencionales se preparan copolimerizando una unidad de repetición de poliéter-poliol y una unidad de repetición de poli(ácido láctico) de una manera ramificada con un compuesto de isocianato trifuncional o superior, o copolimerizando una unidad de repetición de poliéter-poliol y una unidad de repetición de poli(ácido láctico) seguido por extensión de cadena a través de una reacción de uretano. Estos copolímeros de poli(ácido láctico) convencionales, sin embargo, contienen un pequeño bloque de una unidad de repetición de poli(ácido láctico) que sirve como segmento duro; por tanto, tienen insuficiente resistencia al calor, propiedades mecánicas y propiedades antibloqueantes de películas, junto con problemas tales como mala capacidad de extrusión atribuible a sus distribuciones de peso molecular amplias y malas características de la masa fundida de los copolímeros.

25 Con el fin de preparar una unidad de repetición de poliuretano-poliol, se somete una unidad de repetición de poliol a base de poliéter a una reacción con un compuesto de diisocianato de manera que la razón molar de grupos hidroxilo terminales de la unidad de repetición de poliol a base de poliéter con respecto a grupos isocianato del compuesto de diisocianato es de 1:0,50 a 1:0,99, preferiblemente de 1:0,60 a 1:0,90, más preferiblemente de 1:0,70 a 1:0,85. La unidad de repetición de poliuretano-poliol puede actuar como iniciador para la polimerización por bloques con una  
30 unidad de repetición de poli(ácido láctico) puesto que tiene grupos hidroxilo como sus extremos terminales. Cuando la razón molar de grupos hidroxilo terminales con respecto a grupos isocianato (NCO/OH) excede de 0,99, el número de grupos hidroxilo terminales de la unidad de repetición de poliuretano-poliol se vuelve insuficiente (por ejemplo: OHV < 3) de modo que la unidad de repetición de poliuretano-poliol no puede actuar adecuadamente como iniciador. Esto puede impedir la producción de una resina de poli(ácido láctico) que tiene excelentes características de peso molecular y reducir significativamente el rendimiento de polimerización. Por otro lado, cuando la razón molar de grupos hidroxilo terminales con respecto a grupos isocianato (NCO/OH) es demasiado baja, los grupos hidroxilo terminales de la unidad de repetición de poliuretano-poliol se vuelven demasiado abundantes (por ejemplo: OHV > 21), haciendo difícil de ese modo producir una resina de poli(ácido láctico) con excelentes características de peso molecular derivadas de unidades de repetición de poli(ácido láctico) de altos pesos moleculares.

40 La unidad de repetición de poliol a base de poliéter puede ser una unidad de repetición de (co)polímeros de poliol a base de poliéter preparados mediante (co)polimerización por apertura de anillo de uno o más monómeros de óxido de alquileo. Los ejemplos del óxido de alquileo incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano. Los ejemplos de la unidad de repetición de poliol a base de poliéter incluyen una unidad de repetición de polietilenglicol (PEG); una unidad de repetición de poli(1,2-propilenglicol); una unidad de repetición de poli(1,3-propanodiol); una unidad de repetición de politetrametilenglicol; una unidad de repetición de polibutilenglicol; una unidad de repetición de un poliol copolimerizado a partir de óxido de propileno y tetrahidrofurano; una unidad de repetición de un poliol copolimerizado a partir de óxido de etileno y tetrahidrofurano; una unidad de repetición de un poliol copolimerizado a partir de óxido de etileno y óxido de propileno. Para conferir flexibilidad a una película de resina de poli(ácido láctico) y en vista de su afinidad por una unidad de repetición de poli(ácido láctico) y capacidad de contener humedad, se prefiere una unidad de repetición de poli(1,3-propanodiol) o politetrametilenglicol como la  
50 unidad de repetición de poliol a base de poliéter.

La unidad de repetición de poliol a base de poliéter puede tener un peso molecular promedio en número de 1.000 a 100.000, preferiblemente de 10.000 a 50.000. Cuando el peso molecular promedio en número de la unidad de repetición de poliol a base de poliéter es demasiado alta o baja, las películas preparadas a partir de una resina de poli(ácido láctico) que comprende la unidad de repetición pueden tener insuficiente flexibilidad o propiedades mecánicas. Una resina de poli(ácido láctico) que tiene características de peso molecular que se desvían de, por ejemplo, los pesos moleculares promedios en número y las distribuciones de peso molecular deseados puede tener insuficiente procesabilidad o producir películas con propiedades mecánicas deterioradas.

60 El compuesto de diisocianato puede ser cualquier compuesto que tenga dos grupos isocianato en su molécula. Los ejemplos de los compuestos de diisocianato incluyen diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 1,3-xileno, diisocianato de 1,4-xileno, diisocianato de 1,5-naftaleno,

diisocianato de *m*-fenileno, diisocianato de *p*-fenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-bisfenileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de difenilmetano hidrogenado. Además, los expertos en la técnica conocen bien otros diversos compuestos de diisocianato que pueden usarse sin limitaciones particulares. Para conferir flexibilidad a una película de resina de poli(ácido láctico), se prefiere diisocianato de 1,6-hexametileno.

La resina de poli(ácido láctico) según una realización de la presente invención puede ser un copolímero de bloque en el que una unidad de repetición de poli(ácido láctico) de segmento duro se une con una unidad de repetición de poliuretano-poliol de segmento blando. Los grupos carboxilo terminales de la unidad de repetición de poli(ácido láctico) se unen a los grupos hidroxilo terminales de la unidad de repetición de poliuretano-poliol por medio de enlaces éster. Por ejemplo, la estructura química del copolímero de bloque puede representarse mediante la siguiente fórmula general 1:

[Fórmula general 1]

Unidad de repetición de poli(ácido láctico) (L)-Éster-Unidad de repetición de poliuretano-poliol (E-U-E-U-E)-Éster-Unidad de repetición de poli(ácido láctico) (L)

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

La composición de resina de poli(ácido láctico) de la presente invención puede comprender la resina de poli(ácido láctico) en una cantidad del 1% en peso o más, específicamente el 30% en peso o más, el 50% en peso o más, el 70% en peso o más, o el 90% en peso o más.

No todas las unidades de repetición de poli(ácido láctico) contenidas en la composición de resina de poli(ácido láctico) necesitan combinarse con las unidades de repetición de poliuretano-poliol para formar un copolímero de bloque. Al menos algunas de las unidades de repetición de poli(ácido láctico) pueden estar en forma de una resina de homopolímero de poli(ácido láctico) y no se combinan con las unidades de repetición de poliuretano-poliol. En tal caso, la composición de resina de poli(ácido láctico) puede comprender un copolímero de bloque y una resina de homopolímero de poli(ácido láctico) que no se combina con una unidad de repetición de poliuretano-poliol. Además, la resina de homopolímero de poli(ácido láctico) puede comprender una unidad de repetición de poli-ácido L-láctico y una unidad de repetición de poli-ácido D-láctico en una razón molar de 94:6 a 88:12. La composición de resina de poli(ácido láctico) de la presente invención puede comprender resina de homopolímero de poli(ácido láctico) en una cantidad del 1 al 30% en peso basándose en el peso total de la composición de resina de poli(ácido láctico).

La composición de resina de poli(ácido láctico) puede comprender además un estabilizador a base de fósforo y/o un antioxidante para impedir que el segmento blando experimente oxidación o degradación térmica. Los ejemplos del antioxidante incluyen antioxidantes a base de fenol impedido, antioxidantes a base de amina, antioxidantes a base de tio, antioxidantes a base de fosfito. Los expertos en la técnica conocen bien estabilizadores y antioxidantes adecuados.

Aparte del estabilizador y el antioxidante descritos anteriormente, la composición de resina de poli(ácido láctico) puede comprender diversos aditivos conocidos, tales como un plastificante, un estabilizador UV, un agente bloqueante del color, un agente antibrillo, un desodorizante, un retardante de la llama, un agente antimeteorización, un agente antiestático, un agente de liberación, un antioxidante, un intercambiador iónico, un pigmento colorante y partículas inorgánicas y orgánicas, siempre que no tengan impactos perjudiciales sobre las propiedades generales de la composición de resina de poli(ácido láctico).

Los ejemplos del plastificante incluyen plastificantes a base de éster del ácido ftálico tales como ftalato de dietilo, d ftalato de dioctilo, ftalato de dicitlohexilo; plastificantes a base de éster de ácido dibásicos alifáticos tales como adipato de di-1-butilo, adipato de di-n-octilo, sebacato de di-n-butilo, azelato de di-2-etilhexilo; plastificantes a base de éster del ácido fosfórico tales como fosfato de difenil-2-etilhexilo, fosfato de difeniloctilo; plastificantes a base de éster del ácido carbónico polihidroxilados tales como citrato de acetiltributilo, citrato de acetiltri-2-etilhexilo, citrato de tributilo; plastificantes a base de éster de ácidos grasos tales como ricinoleato de metilacetilo, estearato de amilo; plastificantes a base de éster de alcohol polihidroxilado tales como triacetato de glicerina; y plastificantes a base de epoxi tales como aceite de soja epoxidado, ésteres butílicos epoxidados de ácidos grasos de aceite de linaza, estearato de epoxioctilo.

Los ejemplos del pigmento colorante pueden incluir pigmentos inorgánicos tales como negro de carbono, óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de hierro; y pigmentos orgánicos tales como cianinas, fósforo, quinonas, perinonas, isoindolinonas y tioíndigos.

Pueden usarse partículas inorgánicas u orgánicas para mejorar la propiedad antibloqueante de una película, ejemplos de las cuales pueden incluir sílice, sílice coloidal, alúmina, sol de alúmina, talco, mica, carbonato de calcio, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), silicio.

Además, pueden emplearse diversos aditivos aplicables a resinas de poli(ácido láctico) o películas preparadas a

partir de las mismas. Sus clases y vías de adquisición las conocen bien los expertos en la técnica.

Tal como se explicó anteriormente, la composición de resina de poli(ácido láctico) comprende una resina de poli(ácido láctico) (como copolímero de bloque), que se prepara haciendo reaccionar una unidad de repetición de poliéter-poliol y un compuesto de diisocianato para producir una unidad de repetición de poliuretano-poliol en la que una pluralidad de las unidades de repetición de poliéter-poliol se unen linealmente por medio de enlaces uretano, seguido por copolimerización en bloque de la unidad de repetición de poliuretano-poliol con una unidad de repetición de poli(ácido láctico). Por tanto, la composición de resina de poli(ácido láctico), específicamente la resina de poli(ácido láctico) (como copolímero de bloque) contenida en la misma, puede tener un peso molecular promedio en número relativamente alto y una distribución de peso molecular relativamente estrecha en comparación con copolímeros de poli(ácido láctico) convencionales.

La composición de resina de poli(ácido láctico), específicamente la resina de poli(ácido láctico) (como copolímero de bloque) contenida en la misma, puede tener un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 50.000 a 200.000, preferiblemente de 50.000 a 150.000, y un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 100.000 a 400.000, preferiblemente de 100.000 a 320.000. Cuando el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso están dentro de estos intervalos, las películas preparadas a partir de la composición de resina pueden tener excelentes procesabilidad y propiedades mecánicas tales como resistencia de la película.

La composición de resina de poli(ácido láctico), específicamente la resina de poli(ácido láctico) (como copolímero de bloque) contenida en la composición, puede tener una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ), definida como la razón de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), de 1,60 a 2,30, preferiblemente de 1,80 a 2,20. Cuando la distribución de peso molecular está dentro de estos intervalos, la resina de poli(ácido láctico) tiene una viscosidad en estado fundido y características para el procesamiento en estado fundido tales como extrusión apropiadas, dando como resultado una excelente capacidad de extrusión y procesabilidad para dar películas. Las películas preparadas a partir de la resina tienen buenas propiedades mecánicas tales como resistencia de la película. Si el peso molecular promedio en número es demasiado alto o la distribución de peso molecular es demasiado estrecha, la viscosidad en estado fundido de la resina se vuelve demasiado alta a las temperaturas de procesamiento para la extrusión de la resina; por tanto, es difícil procesar la resina de poli(ácido láctico) para dar una película. En cambio, si el peso molecular promedio en número es demasiado bajo o la distribución de peso molecular es demasiado amplia, las propiedades mecánicas de la película tales como resistencia pueden deteriorarse y las características de la masa fundida de la resina pueden ser malas, por ejemplo, baja viscosidad en estado fundido; por tanto, la resina no puede procesarse, o se procesa mal, para dar una película.

La composición de resina de poli(ácido láctico), específicamente la resina de poli(ácido láctico) (como copolímero de bloque) contenida en la composición, puede tener una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 30°C a 50°C, preferiblemente de 40°C a 50°C. Cuando la composición de resina de poli(ácido láctico) tiene una temperatura de transición vítrea que se encuentra dentro de estos intervalos, las películas preparadas a partir de la composición de resina pueden tener flexibilidad y rigidez óptimas; por tanto, estas películas son útiles como películas de envasado. Si la temperatura de transición vítrea es demasiado baja, las películas pueden tener una flexibilidad mejorada, pero pueden tener una mala propiedad de deslizamiento, trabajabilidad, estabilidad dimensional o propiedad antibloqueante atribuible a una rigidez significativamente baja. En cambio, si la temperatura de transición vítrea es demasiado alta, las películas pueden tener una baja flexibilidad y alta resistencia; por tanto, pueden plegarse fácilmente y las marcas de plegado así formadas no desaparecerían fácilmente. Además, estas películas presentan mala adhesión y ruidos ásperos.

La composición de resina de poli(ácido láctico), específicamente la resina de poli(ácido láctico) (como copolímero de bloque) contenida en la composición, puede tener una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de 100°C a 130°C, preferiblemente de 110°C a 120°C. Cuando la temperatura de fusión está dentro de estos intervalos, la resina se procesa bien para dar películas que tienen una resistencia al calor mejorada.

La composición de resina de poli(ácido láctico), específicamente la resina de poli(ácido láctico) (como copolímero de bloque) contenida en la composición, puede tener una entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) de 5 a 30 J/g, preferiblemente de 10 a 20 J/g. La entalpía de fusión de la composición de resina que se encuentra dentro de estos intervalos permite una extrusión estable debido a la cristalización de la resina y adhesivos térmicos suficientes de películas a temperaturas de termosellado (por ejemplo, de 100 a 130°C).

Puesto que la composición de resina de poli(ácido láctico) se prepara para que tenga características de peso molecular deseables en cuanto a peso molecular promedio en peso específico y distribución de peso molecular, se procesa fácilmente para dar películas mediante procesamiento en estado fundido tal como extrusión. Además, las películas así preparadas tienen buenas propiedades mecánicas incluyendo resistencia.

Por ejemplo, la composición de resina de poli(ácido láctico) que contiene la resina de poli(ácido láctico) (como copolímero de bloque) puede someterse a procesamiento en estado fundido tal como extrusión a una temperatura de 150°C a 190°C. La composición puede tener una viscosidad en estado fundido de 1.500 a 3.500 Pa · s, preferiblemente de 1.700 a 3.000 Pa · s, a este intervalo de temperatura. Por consiguiente, la composición de resina

de poli(ácido láctico) puede extruirse bien para dar películas que tienen excelentes propiedades a una productividad significativamente mejorada.

5 Tal como se describió anteriormente, la composición de resina de poli(ácido láctico) de la presente invención comprende una resina de poli(ácido láctico) como componente principal, que comprende una cantidad específica de isómeros ópticos de unidades de repetición de poli(ácido láctico) y una cantidad específica de unidades de repetición de poliuretano-poliol como segmento blando. Por tanto, la composición de resina de poli(ácido láctico) tiene una baja temperatura de transición vítrea, una baja temperatura de fusión y una baja entalpía de fusión, y puede cristalizarse en condiciones industrialmente viables (por ejemplo, 3 horas o menos en una cámara de cristalización). Además, la composición de resina de poli(ácido láctico) es respetuosa con el medio ambiente debido a su buena biodegradabilidad y muestra excelente procesabilidad para dar películas mediante, por ejemplo, extrusión y estabilidad en almacenamiento mejorada. Además, las películas preparadas a partir de la composición de resina de poli(ácido láctico) pueden tener excelentes adhesividad térmica, flexibilidad, propiedades mecánicas y propiedades antibloqueantes.

#### Preparación de la composición de resina de poli(ácido láctico)

15 A continuación se explica un método de preparación de la composición de resina de poli(ácido láctico) según una realización de la presente invención.

20 El método para preparar la composición de resina de poli(ácido láctico) puede comprender las etapas de: (a) someter al menos un monómero tal como un óxido de alquileo a (co)polimerización por apertura de anillo para obtener un (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliol a base de poliéter; (b) someter el (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliol a base de poliéter a una reacción con un compuesto de diisocianato en presencia de un catalizador para obtener un (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliuretano-poliol; y (c) someter ácido D-láctico y ácido L-láctico a policondensación en una razón molar específica, o someter D-lactida y L-lactida a polimerización por apertura de anillo en una razón molar específica, en presencia del (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliuretano-poliol.

25 Como monómeros, pueden usarse ácido L-láctico y ácido D-láctico en una razón molar (L:D) de 94:6 a 88:12, o pueden usarse L-lactida y D-lactida en una razón molar (L:D) de 94:6 a 88:12. Además, puede copolimerizarse del 65 al 95% en peso de la unidad de repetición de poli(ácido láctico) (es decir, segmento duro) con del 5 al 35% en peso de la unidad de repetición de poliuretano-poliol (es decir, segmento blando).

30 La composición de resina de poli(ácido láctico) puede prepararse sometiéndolo un (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliol a base de poliéter y un compuesto de diisocianato a una reacción de uretano en presencia de un catalizador para obtener un (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliuretano-poliol en la que las unidades de repetición de poliol a base de poliéter se unen linealmente por medio de enlaces uretano, y luego sometiéndolo la unidad de repetición de poliuretano-poliol a copolimerización con ácido láctico (ácido D- y L-láctico) o lactida (D- y L-lactida) en presencia de un catalizador.

35 Puede prepararse una resina de poli(ácido láctico) que comprende un copolímero de bloque y que tiene excelentes propiedades físicas mediante el método mencionado anteriormente.

40 En este método, la resina de poli(ácido láctico) puede tener propiedades físicas deseables, por ejemplo, excelentes características de peso molecular, tal como se describió anteriormente controlando la razón molar del (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliol a base de poliéter y el compuesto de diisocianato, el peso molecular del (co)polímero de poliol a base de poliéter o la cantidad del (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliuretano-poliol, que sirve como segmento blando. Intervalos adecuados de tal razón molar, peso molecular del (co)polímero de poliol a base de poliéter, son tal como se describieron anteriormente.

A continuación en el presente documento, se explica en más detalle el método de preparación de la composición de resina de poli(ácido láctico) según una realización de la presente invención.

45 En primer lugar, se somete al menos un monómero tal como un óxido de alquileo a polimerización por apertura de anillo para obtener un (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliol a base de poliéter. Esta etapa puede llevarse a cabo mediante polimerización convencional para preparar un (co)polímero de poliol a base de poliéter.

50 Posteriormente, el (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliol a base de poliéter, un compuesto de diisocianato y un catalizador de reacción de uretano se cargan en un reactor, y se someten a una reacción de uretano al tiempo que se calientan y se agitan. Por medio de esta reacción, los dos grupos isocianato del compuesto de diisocianato y los grupos hidroxilo terminales del (co)polímero se combinan para formar enlaces uretano. Como resultado, se forma un (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliuretano-poliol en el que las unidades de repetición de poliol a base de poliéter se unen linealmente por medio de enlaces uretano. La unidad de repetición de poliuretano-poliol sirve como segmento blando en la resina de poli(ácido láctico). La unidad de repetición de poliuretano-poliol puede estar en forma de E-U-E-U-E en la que las unidades de repetición de poliol a base de poliéter (E) se unen linealmente por medio de enlaces uretano (U), con las unidades de repetición de poliol

a base de poliéter ubicadas en ambos extremos terminales.

La reacción de uretano puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador de estaño, por ejemplo, octoano estanoso (2-etilhexanoato de estaño (II)), dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño. Además, la reacción de uretano puede realizarse en condiciones de reacción típicas para la preparación de una resina de poliuretano.

- 5 Por ejemplo, el compuesto de diisocianato y el (co)polímero de polioliol a base de poliéter se someten a una reacción a de 70 a 80°C durante de 1 a 5 horas en presencia de un catalizador de reacción de uretano bajo atmósfera de nitrógeno para producir un (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliuretano-polioliol.

- 10 Posteriormente, la composición de resina de poli(ácido láctico) que comprende un copolímero de bloque según una realización puede prepararse mediante policondensación de ácido láctico (ácido D- y L-láctico), o mediante polimerización por apertura de anillo de lactida (D- y L-lactida), en presencia del (co)polímero que comprende una unidad de repetición de poliuretano-polioliol.

Esta polimerización produce unidades de repetición de poli(ácido láctico), al tiempo que los grupos terminales de al menos algunas de la unidades de repetición de poli(ácido láctico) se unen a las unidades de repetición de poliuretano-polioliol para producir un copolímero de bloque.

- 15 Como resultado, puede prepararse un copolímero de bloque según una realización de la presente invención, que es bastante diferente en cuanto a características de peso molecular y estructura de copolímeros polilácticos convencionales preparados a partir de un prepolímero que consiste en un poliéter-polioliol y un poli(ácido láctico) mediante extensión de cadena con un compuesto de diisocianato o copolímeros ramificados convencionales preparados mediante una reacción de tal prepolímero con un compuesto de isocianato trifuncional o superior.

- 20 Particularmente, el copolímero de bloque según una realización comprende una unidad de repetición de poli(ácido láctico) como un bloque relativamente grande (es decir, un bloque que tiene un peso molecular grande), de modo que las películas preparadas a partir de la resina de poli(ácido láctico) que comprende el copolímero de bloque pueden tener una distribución de peso molecular estrecha y una Tg apropiada, y por tanto pueden tener excelentes propiedades mecánicas y resistencia al calor.

- 25 Mientras tanto, la polimerización por apertura de anillo de lactida puede realizarse en presencia de un catalizador de metal tal como un metal alcalinotérreo, un metal de tierras raras, un metal de transición, aluminio, germanio, estaño o antimonio. Específicamente, el catalizador de metal puede estar en forma de sales de ácido carbónico, alcóxidos, haluros, óxidos o carbonatos. Se prefiere octoato estanoso, tetraisopropóxido de titanio o triisopropóxido de aluminio como el catalizador de metal.

- 30 A continuación en el presente documento, se describe la función y los efectos de la presente invención más específicamente mediante los siguientes ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos se proporcionan sólo para fines de ilustración, y el alcance de la invención no se limita a los mismos.

#### Definiciones de propiedades físicas y métodos de medición

Las propiedades físicas establecidas en los siguientes ejemplos se definen y se miden tal como sigue.

- 35 (1) NCO/OH: razón molar de "grupos isocianato en un compuesto de diisocianato (NCO)/grupos hidroxilo terminales en una unidad de repetición de polioliol a base de poliéter (OH)" para que la reacción forme una unidad de repetición de poliuretano-polioliol.

- 40 (2) OHV (KOHmg/g): medido disolviendo una unidad de repetición de poliuretano-polioliol en diclorometano, acetilando la unidad de repetición, hidrolizando la unidad de repetición acetilada para generar ácido acético y valorando el ácido acético con KOH 0,1 N en metanol. Indica el número de grupos hidroxilo terminales en la unidad de repetición de poliuretano-polioliol.

- 45 (3) Mw, Mn y distribución de peso molecular (MWD): medidos sometiendo una disolución al 0,25% en peso de una resina de poli(ácido láctico) en cloroformo a cromatografía de permeación en gel (Viscotek TDA 305, columna: Shodex LF804 x 2 ea.). Se usó poliestireno como material patrón para determinar el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn). Se calculó la distribución de peso molecular (MWD) como Mw/Mn.

- 50 (4) Tg (temperatura de transición vítrea, °C): medida con un calorímetro diferencial de barrido (TA Instruments) extinguiendo una muestra fundida y luego aumentando la temperatura de la muestra a una velocidad de 10°C/min. Se determinó la Tg como la mediana del valor de una línea tangencial sobre una curva endotérmica y una línea base.

(5) Tm (temperatura de fusión, °C): medida con un calorímetro diferencial de barrido (TA Instruments) extinguiendo una muestra fundida y luego elevando la temperatura de la muestra a una velocidad de 10°C/min. Se determinó la Tm a partir del valor máximo de un pico endotérmico de fusión de los cristales.

(6) Contenido de unidad de repetición de poliuretano-polioliol (% en peso): se midió el contenido de la unidad de

repetición de poliuretano-poliol en cada resina de poli(ácido láctico) usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de 600 MHz.

5 (7) Entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ , J/g): medida con un calorímetro diferencial de barrido (TA Instruments) extinguiendo una muestra fundida y luego aumentando la temperatura de la muestra a una velocidad de 10°C/min. Se determinó la entalpía de fusión calculando la integral bajo el pico endotérmico de fusión de los cristales por encima de la línea base.

10 (8) Viscosidad en estado fundido y capacidad de extrusión: Con el fin de preparar una película orientada biaxialmente, se extruyó una resina de poli(ácido láctico) en una prensa extrusora de un solo husillo de 30 mm equipada con una boquilla en T a de 200 a 250°C para dar una forma de lámina, que se coló electrostáticamente sobre un tambor enfriado a 5°C. La viscosidad en estado fundido de la mezcla extruida en forma de una lámina se midió mediante un reómetro (Physica, EE.UU.). Específicamente, se aplicó una fuerza de cizalladura mediante un instrumento de tipo placa paralela de 25 mm a una velocidad de cizalladura (1/s) de 1, al tiempo que se mantuvo la temperatura inicial de la mezcla extruida, durante lo cual se midió la viscosidad compleja (Pa.s) de la resina fundida con el reómetro.

15 Además, se evaluó la capacidad de extrusión según los siguientes estándares.

⊖: la viscosidad en estado fundido es buena, y la presión de descarga es constante

Δ: la viscosidad en estado fundido es ligeramente baja, pero la presión de descarga es constante

x: la presión de descarga no es constante, y la extrusión para dar una película es mala

20 (9) Desviación del grosor de la película (%): se midió el grosor de una película estirada mediante un calibre de grosor digital (Mitutoyo, Japón).

25 (10) Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm<sup>2</sup>) MD, TD: se acondicionó una muestra de película de 150 mm de longitud y 10 mm de anchura a una temperatura de 20°C y una humedad del 65% de HR durante 24 horas, y se midió la resistencia a la tracción a una velocidad de estiramiento de 300 mm/min con una distancia de 100 mm entre las mordazas según la norma ASTM D638 mediante una máquina de pruebas universal (UTM, Instron). Se indicó el valor medio de cinco mediciones. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.

30 (11) Razón de elongación (%) MD, TD: se determinó la razón de elongación en el punto cuando se rasgó la película en la misma condición que en la prueba de resistencia a la tracción en (10). Se indicó un valor medio de cinco mediciones. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.

35 (12) Módulo de Young (kgf/mm<sup>2</sup>) MD, TD: se midió la misma muestra de película que en la prueba de resistencia a la tracción en (10) para determinar el módulo de Young a una velocidad de estiramiento de 300 mm/min con una distancia de 100 mm entre las mordazas según la norma ASTM D638 mediante una máquina de pruebas universal (UTM, Instron). Se indica el valor medio de cinco mediciones. El módulo de Young, particularmente una suma de valores de módulo de Young medidos en la dirección de la máquina y la dirección transversal, representa la flexibilidad de una película. Cuanto menor es el módulo de Young, mayor es la flexibilidad de una película. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.

40 (13) Propiedad antibloqueante: se superpuso la superficie antiestática de una muestra de película con la superficie de impresión de tipo COLORIT P (Kurz), que entonces se mantuvo durante 24 horas a 40°C bajo una presión de 1 kg/cm<sup>2</sup>. Se observó bloqueo la superficie antiestática y la superficie de impresión. Se evaluó la propiedad antibloqueante de una película entre su superficie antiestática y la superficie de impresión de una lámina de transferencia en el molde según los siguientes criterios. Se garantiza un rendimiento práctico mediante al menos ○.

⊖: Sin cambios

○: Ligero cambio de superficie (5% o menos)

45 x: Exfoliada en más del 5%

(14) Adhesividad térmica: se sometió una película termosellable de muestra a unión térmica bajo una presión de 2 kgf/cm<sup>2</sup> y un tiempo de unión de 2 segundos a una temperatura de 100 a 130°C, luego se desprendieron las películas unidas a una resistencia de unión de (gf/15 mm). Se evaluó la adhesividad térmica según los siguientes estándares.

50 ⊖: apropiadamente unida y no se observó deslaminación en el área unida

Δ: apropiadamente unida pero se observó deslaminación en el área unida

x: no unida

Materiales de base

Los materiales usados en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos son los siguientes:

- (1) Unidad de repetición de polioli a base de poliéter o correspondientes a la misma
- 5 - PPDO 2.0: poli(1,3-propanodiol); peso molecular promedio en número 2.000  
 - PPDO 2.4: poli(1,3-propanodiol); peso molecular promedio en número 2.400  
 - Dodecanol
- (2) Compuesto de diisocianato - HDI: diisocianato de hexametileno
- (3) Monómero de lactida - L-lactida y D-lactida: de Purac
- 10 (4) Antioxidantes, etc.
- TNPP: tris(nonilfenil)fosfito  
 - U626: bis(2,4-di-*t*-butilfenil)pentaeritritoldifosfito  
 - PEPQ: éster tetrakis[2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenílico] del ácido (1,1'-bifenil)-4,4'-diilbisfosfonoso (éster tetrakis[2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenílico] del ácido (1,1-bifenil)-4,4'-diilbisfosfonoso)
- 15 - S412: tetrakis[metano-3-(lauril)propionato]metano  
 - I-1076: 3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo  
 - O3: éster de glicol del ácido bis[3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-*tert*-butil-fenil)butanoico]

Ejemplo: preparación de resinas de poli(ácido láctico) A a E

- 20 Se cargaron los reactantes tal como se muestra en la tabla 1 a continuación y un catalizador en un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluente y un sistema de vacío. Se usó dilaurato de dibutilestaño como el catalizador en una cantidad de 80 ppm basándose en el peso total de los reactantes. Bajo atmósfera de nitrógeno, se llevó a cabo una reacción de uretano a 70°C durante 2 horas, y luego se introdujo un total de 4 kg de L-lactida y D-lactida tal como se muestra en la tabla 1, seguido por purga con nitrógeno cinco veces.
- 25 Posteriormente, se calentó la mezcla de reacción hasta 150°C para disolver completamente la L-lactida y D-lactida. Se alimentó al reactor un catalizador de 2-etilhexilato de estaño diluido en 100 ml de tolueno en una concentración de 100 ppm basándose en el peso total de los reactantes. Bajo presión de nitrógeno de 1 kg, se llevó a cabo la reacción a 185°C durante 2 horas, y luego se añadieron 200 ppm de ácido fosfórico a través de la entrada de catalizador y se mezclaron durante 15 minutos para desactivar el catalizador residual. Entonces, se aplicó vacío al
- 30 reactor hasta que la presión alcanzó 0,5 torr para eliminar la L- o D-lactida sin reaccionar (aproximadamente el 5% en peso del peso alimentado inicialmente). Se midieron las propiedades físicas de las resinas obtenidas y se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo: preparación de resinas de poli(ácido láctico) F a J

- 35 El procedimiento de los ejemplos para preparar las resinas de poli(ácido láctico) A a J se repitió, excepto porque no se añadió D-lactida o las cantidades de reactantes no se encontraban dentro de los intervalos especificados en la presente invención tal como se muestra en la tabla 1. Se midió el peso molecular, T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub>, ΔH<sub>m</sub>, etc., de las resinas obtenidas y se muestra en la tabla 1.

Ejemplo experimental: preparación de película adhesiva térmica

- 40 Al menos una de las resinas de poli(ácido láctico) A a J se secó a 80°C durante 6 horas bajo una presión reducida de 1 torr y luego se extruyó en una prensa extrusora de un solo husillo de 30 mm equipada con una boquilla en T para dar una forma de lámina en las condiciones de temperatura mostradas en la tabla 2. Se coló electrostáticamente la lámina extruida sobre un tambor enfriado hasta 5°C para obtener una película no orientada.

- 45 La película no orientada así obtenida se estiró 3 veces en la dirección de la máquina (MD) entre rodillos de calentamiento en las condiciones de estiramiento mostradas en la tabla 2. Se fijó la película no orientada axialmente con pinzas y luego se estiró 4 veces en la dirección transversal en un marco tensor. Posteriormente, se fijó la película en la dirección transversal y se sometió a un tratamiento térmico a 120°C durante 60 segundos para obtener una película de resina de poli(ácido láctico) orientada biaxialmente. Los resultados de evaluación de la película se

ES 2 716 373 T3

resumen en las tablas 2 y 3.

[Tabla 1]

	Resina A	Resina B	Resina C	Resina D	Resina E	Resina F	Resina G	Resina H	Resina I	Resina J
L-lactida (g)	3760	3680	3600	3600	3520	3840	4000	3400	4000	3600
D-lactida (g)	240	320	400	400	480	160	-	600	-	400
Razón de L-/D-lactida	94/6	92/8	90/10	90/10	88/12	96/4	100/0	85/15	100/0	90/10
PPDO 2.4 (g)	752,6	666,2	420,5	664	664	-	420,9	420,9	-	-
PPDO 2.0(g)	-	-	-	243,1	-	418,1	-	-	-	-
HDI (g)	47,4	39,6	23,5	12,3	41,8	26,3	23,6	23,6	-	-
Dodecanol (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20
NCO/OH	0,9	0,85	0,8	0,6	0,9	0,75	0,8	0,8	-	-
OHV (KOHmg/g)	4	5	7	8	4	10	7	7	-	-
Mw de segmento blando (Mw <sub>p</sub> )	28k	15K	15k	13k	28k	11K	15k	15k	-	-
Contenido en unidad de repetición de poliuretano-poliol (% en peso)	20%	15%	10%	6%	15%	10%	10%	10%	0%	0%
TNPP (g)	-	-	-	4	-	5	-	-	-	3
U626 (g)	2	3	3	-	-	-	-	-	2	-
PEPQ (g)	-	-	-	-	4	-	3	-	-	-
S412 (g)	-	-	-	-	2	-	-	3	-	-
I-1076 (g)	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-
O3 (g)	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn (x1.000, g/mol)	72	78	92	110	82	60	88	82	102	104
Mw (x1.000, g/mol)	148	154	204	232	182	134	190	185	210	220
MWD	1,97	2,01	2,2	1,93	2,12	2,1	1,98	2,1	2,01	2,1
Tg (°C)	40	39	42	50	38	44	43	42	60	60
Tm (°C)	130	123	118	123	110	150	168	-	180	-
ΔHm (J/g)	16,5	12,8	11,3	13,2	10,2	25,2	42	-	50	-

[Tabla 2]

ES 2 716 373 T3

	Película A	Película B	Película C	Película D	Película E	Película F	Película G	Película H	Película I	Película J	Película K	Película L
Resina 1 (% en peso)	A 100	B 100	C 100	D 100	E 100	F 100	G 100	H 100	J 100	I 50	G 50	G 40
Resina 2 (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	J 50	A 50	E 60
Temperatura de extrusión (°C)	190	190	180	180	180	200	210	200	200	200	190	190
Viscosidad en estado fundido (Pa · s)	2200	2000	2300	2800	1900	2100	2300	2100	3500	3700	2000	1800
Estado de extrusión	Θ	Θ	Θ	Θ	Θ	Θ	Θ	x	x	Δ	Δ	Δ
Temperatura de estiramiento (°C)	81	80	80	70	80	80	80	80	80	80	80	80
Tiempo de estiramiento (s)	20	20	20	30	20	20	20	20	20	20	20	20
Razón de estiramiento	3x4											
Grosor de película (μm)	20	20	20	21	20	20	20	20	20	20	25	20
Desviación del grosor (%)	± 3	± 4	± 3	± 4	± 2	± 3	± 3	± 12	± 13	± 7	± 7	± 10
Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm <sup>2</sup> ) MD	10	8	10	17	9	11	10	11	21	22	11	10
Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm <sup>2</sup> ) TD	13	10	12	22	11	13	13	14	26	26	13	12
Suma de resistencia a la tracción (kgf/mm <sup>2</sup> )	23	18	22	39	20	24	23	25	47	48	24	22
Tasa de elongación (%) MD	117	160	115	100	165	115	117	112	72	80	110	140
Tasa de elongación (%) TD	70	100	75	84	105	74	70	73	50	60	89	105
Módulo de Young (kgf/mm <sup>2</sup> ) MD	200	210	270	305	220	270	260	179	390	410	270	240
Módulo de Young (kgf/mm <sup>2</sup> ) TD	210	240	300	330	240	290	290	241	460	470	300	280
Suma de módulos de Young (kgf/mm <sup>2</sup> )	410	450	570	635	460	560	550	420	850	880	570	520

Anti-bloqueo	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	x	x	○	○	○
--------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[Tabla 3]

		Película A	Película B	Película C	Película D	Película E	Película F	Película G	Película H	Película I	Película J	Película K	Película L
Propiedad de unión térmica	100°C	Δ	Δ	Δ	Δ	⊖	X	X	⊖	⊖	X	X	X
	110°C	Δ	⊖	⊖	⊖	⊖	X	X	⊖	⊖	X	X	X
	120°C	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	X	X	⊖	⊖	X	X	X
	130°C	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	X	⊖	⊖	X	X	⊖
Resistencia de unión térmica (a 130°C) (gf/15 mm)		1680	1920	1800	1570	2040	440	-	1620	1020	-	-	820

5 Tal como se muestra en la tabla 1 anteriormente, las resinas A a E preparadas según la presente invención (L-/D-lactida = de 94/6 a 88/12, contenido en segmento blando (unidad de repetición de poliuretano-poliol) = del 5 al 35% en peso) tenían una Tg de 50°C o menos, una Tm de 130°C o menos, una entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) de 20 J/g o menos, mostrando excelentes características de peso molecular también. Tal como se muestra en la tabla 2 anteriormente, las resinas A a E presentaban una capacidad de extrusión uniforme sin ninguna obstrucción en la entrada durante la extrusión, lo que indica que estas resinas pueden cristalizarse en condiciones industrialmente viables.

10 En cambio, tal como se muestra en la tabla 1 anteriormente, las resinas F a J que se encontraban fuera del alcance de la presente invención tenían una Tm de 130°C o más, una entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) de 20 J/g o más, dando como resultado una mala capacidad de extrusión, tal como se muestra en la tabla 2, debido a obstrucción en la entrada durante la extrusión.

15 Tal como se muestra en la tabla 2, las películas A a E preparadas según la presente invención tenían una desviación de grosor tolerable de aproximadamente  $\pm 5\%$ , excelentes propiedades antibloqueantes, así como buenas propiedades de película generales tales como resistencia a la tracción, elongación, módulo de Young, y similares. Tal como se muestra en la tabla 3, estas películas mostraron excelente adhesividad térmica en el intervalo de temperatura de 100 a 130°C.

20 Sin embargo, las películas F y G preparadas a partir de las resinas F y G que se encontraban fuera del alcance de la presente invención tenían muy mala adhesividad térmica. Las películas H y I preparadas a partir de las resinas H y J tenían malas desviación del grosor y propiedades antibloqueantes. Además, la película J, en la que se emplearon las resinas I y J, mostró mala adhesividad térmica. Las películas K y L, en las que se combinó una cantidad excesiva de una resina que se encontraba fuera del alcance de la presente invención (resina G), tenían mala adhesividad térmica aun cuando contenían resinas que se encontraban dentro del alcance de la presente invención (resina A o E).

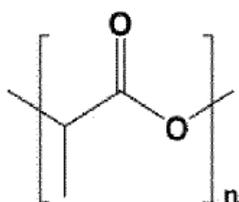
25

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de poli(ácido láctico) que comprende:

una resina de poli(ácido láctico) que comprende un segmento duro que comprende una unidad de repetición de poli(ácido láctico) de fórmula 1 y un segmento blando que comprende una unidad de repetición de poliuretano-poliol en la que las unidades de repetición de poliol a base de poliéter de fórmula 2 se unen linealmente por medio de enlaces uretano, en la que la resina de poli(ácido láctico) comprende el segmento duro en una cantidad del 65 al 95% en peso y el segmento blando en una cantidad del 5 al 35% en peso basándose en el peso de la resina de poli(ácido láctico), en la que la unidad de repetición de poli(ácido láctico) comprende una unidad de repetición de poli-ácido L-láctico y una unidad de repetición de poli-ácido D-láctico en una razón molar de 94:6 a 88:12; y en la que, en la fórmula 1, n es un número entero de desde 700 hasta 5.000; y, en la fórmula 2, A es un alquileo lineal o ramificado de 2 a 5 átomos de carbono, y m es un número entero de desde 10 hasta 100:

[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



2. Composición de resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 1, en la que la resina de poli(ácido láctico) comprende el segmento duro en una cantidad del 80 al 95% en peso y el segmento blando en una cantidad del 5 al 20% en peso.

3. Composición de resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 1, en la que la unidad de repetición de poli-ácido L-láctico y la unidad de repetición de poli-ácido D-láctico se derivan de L-lactida y D-lactida, respectivamente.

4. Composición de resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 1, en la que los enlaces uretano se forman mediante una reacción de los grupos hidroxilo terminales de la unidad de repetición de poliol a base de poliéter y los grupos isocianato de un compuesto de diisocianato.

5. Composición de resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 4, en la que la razón molar de los grupos hidroxilo terminales de la unidad de repetición de poliol a base de poliéter con respecto a los grupos isocianato del compuesto de diisocianato es de 1:0,50 a 1:0,99.

6. Composición de resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 1, en la que la unidad de repetición de poliol a base de poliéter tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 100.000.

7. Composición de resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 1, en la que la resina de poli(ácido láctico) es un copolímero de bloque en el que el segmento duro y el segmento blando se combinan.

8. Composición de resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 7, en la que los grupos carboxilo terminales de la unidad de repetición de poli(ácido láctico) contenida en el segmento duro se combinan con los grupos hidroxilo terminales de la unidad de repetición de poliuretano-poliol por medio de enlaces éster para formar el copolímero de bloque.

9. Composición de resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 1, en la que la composición de resina de poli(ácido láctico) comprende unidades de repetición de poli(ácido láctico), que no se combinan con la unidad de repetición de poliuretano-poliol, en una cantidad del 1 al 30% en peso.

10. Composición de resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 1, en la que la resina de poli(ácido láctico) tiene un peso molecular promedio en número de 50.000 a 200.000, y un peso molecular promedio en peso de 100.000 a 400.000.

11. Composición de resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 1, que tiene una temperatura de

transición vítrea ( $T_g$ ) de 40°C a 50°C, y una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de 100°C a 130°C.

12. Composición de resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 1, que tiene una entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) de 10 a 20 J/g.