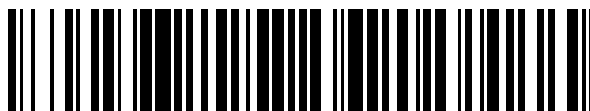


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 522**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18	(2006.01)
C08G 63/08	(2006.01)
C08L 67/04	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)
C08L 75/04	(2006.01)
C08G 18/40	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)
C08L 75/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2011 PCT/KR2011/008308**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO12102463**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2011 E 11857120 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2669320**

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

30 Prioridad:

25.01.2011 KR 20110007365
25.01.2011 KR 20110007366
25.01.2011 KR 20110007367

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 748 522 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

Película de resina de ácido poliláctico.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una película de resina de ácido poliláctico. Más particularmente, la presente invención se refiere a una película de resina de ácido poliláctico que presenta no sólo biodegradabilidad como resina de ácido poliláctico sino que asimismo presenta excelente flexibilidad, propiedades mecánicas, estabilidad, y transparencia como un material de embalaje.

La presente solicitud reivindica los derechos de las solicitudes de patente coreanas nºs 10-2011-0007365, 10-2011-0007366 y 10-2011-0007367, presentadas el 25 de enero de 2011.

15 **Antecedentes de la técnica**

La mayoría de los polímeros convencionales derivados de fuentes del petróleo, tales como resinas de politereftalato de etileno (PET), nailon, poliolefina y policloruro de vinilo (PVC), se han usado para materiales para una amplia variedad de aplicaciones, tales como materiales de embalaje. Sin embargo, estos polímeros son resistentes a la biodegradación y están relacionados con problemas medioambientales como dióxido de carbono gaseoso, el cual causa el calentamiento global sobre los procedimientos de tratamiento de desechos. Adicionalmente, se han realizado amplios estudios sobre el uso de resinas de biomasa que muestran biodegradabilidad, resina de ácido poliláctico representativamente, tras el agotamiento de fuentes del petróleo.

Sin embargo, ya que el ácido poliláctico derivado de plantas es más pobre en resistencia al calor, propiedades mecánicas, y similares, que las resinas de petróleo, han existido limitaciones de los campos y aplicaciones a los que es aplicable. Particularmente, se ha intentado realizar resinas de ácido poliláctico como materiales de embalaje, tales como película de embalaje, pero han fracasado debido a la pobre flexibilidad de las resinas de ácido poliláctico.

Para superar los problemas de las resinas de ácido poliláctico, se ha sugerido que se pueden añadir plastificantes o flexibilizantes de bajo peso molecular a las resinas de ácido poliláctico, o que se apliquen plastificantes producidos por polimerización de adición de poliol a base de poliéter o a base de poliéster alifático a las resinas de ácido poliláctico.

Sin embargo, existe poca mejora de la flexibilidad en la mayoría de las películas de embalaje que comprenden resinas de ácido poliláctico que son producidas según estos métodos. Además, las películas son inadecuadas para materiales de embalaje porque las películas muestran mala estabilidad ya que los plastificantes se lixivian y contaminan con el tiempo el contenido empaquetado. Además, las películas de embalaje presentan las desventajas de un aumento en la turbidez junto con una disminución en la transparencia. En la mayoría de los casos de los métodos convencionales, las películas son inadecuadas como materiales de embalaje porque una mejora en la flexibilidad de las películas da como resultado una gran disminución en las propiedades mecánicas o propiedades antibloqueo.

Por lo tanto, existe una demanda continua de una película de embalaje que tenga propiedades optimizadas, tales como excelente flexibilidad, propiedades mecánicas, estabilidad, y transparencia, así como biodegradabilidad.

LOH ET AL, "Biodegradable thermogelling poly(ester urethane)s consisting of poly(lactic acid) - Thermodynamics of micellization and hydrolytic degradation", BIOMATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS BV., BARKING, GB, vol. 29, nº 14, describen poli(eteresteruretano)s de múltiples bloques que comprenden poli(ácido láctico), poli(etilenglicol), y poli(propilenglicol).

ZENG J B ET AL, "A novel biodegradable multiblock poly(ester urethane) containing poly(l-lactic acid) and poly(butylene succinate) blocks", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 50, nº 5, describen una resina de ácido poliláctico que incluye una unidad repetitiva de ácido poliláctico terminado con diol y una unidad repetitiva de polisuccinato de butileno, enlazadas vía un enlace de uretano.

El documento JP2002193343 (A) describe una bolsa de embalaje realizada en un copolímero a base de ácido láctico, que contiene una unidad estructural de poliéster y/o una unidad estructural de poliéter.

La patente US nº 6.777.524 describe copolímeros de bloques que comprenden unidades repetitivas de acril poliol y de poliéter poliol enlazadas vía un enlace de uretano.

Descripción detallada de la invención

Objetivos técnicos

5 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una película de resina de ácido poliláctico que no sólo presente una biodegradabilidad como una resina de ácido poliláctico sino asimismo propiedades optimizadas tales como excelente flexibilidad, propiedades mecánicas, estabilidad, transparencia, etc.

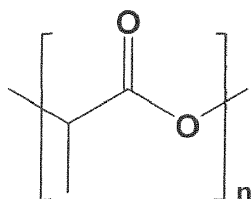
Soluciones técnicas

10 La presente invención proporciona una película de resina de ácido poliláctico que comprende una resina de ácido poliláctico que incluye un segmento duro que comprende una unidad repetitiva de ácido poliláctico de la siguiente fórmula química 1 y un segmento blando que comprende una unidad repetitiva de poliuretano polioliol, en la que las unidades repetitivas de poliéter polioliol de la siguiente fórmula química 2 están enlazadas linealmente vía un enlace de uretano, en la que el módulo de Young total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de la película es 350 a 750 kgf/mm², y la resistencia a la tracción inicial total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de la película es 20 kgf/mm² o más, en la que la resina de ácido poliláctico comprende 80 a 95% en peso del segmento duro y 5 a 20% en peso del segmento blando.

20 en la que el módulo de Young total y la resistencia a la tracción inicial total se miden mediante un ensayo de resistencia a la tracción según ASTM D638 usando UTM a una velocidad de estirado de 300 mm/min con una distancia entre las pinzas de 100 mm:

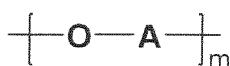
[fórmula química 1]

25



[fórmula química 2]

30



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

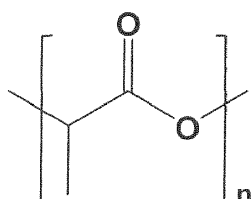
35 En adelante se explica con mayor detalle una película de resina de ácido poliláctico de acuerdo con una forma de realización específica de la presente invención.

40 De acuerdo con una forma de realización, la presente invención proporciona una película de resina de ácido poliláctico, que comprende una resina de ácido poliláctico que incluye un segmento duro que comprende una unidad repetitiva de ácido poliláctico de la siguiente fórmula química 1 y un segmento blando que comprende una unidad repetitiva de poliuretano polioliol, en la que las unidades repetitivas de poliéter polioliol de la siguiente fórmula química 2 están enlazadas linealmente vía un enlace de uretano, en la que el módulo de Young total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de la película es 350 a 750 kgf/mm², y la resistencia a la tracción inicial total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de la película es 20 kgf/mm² o más:

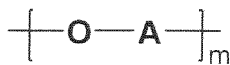
45

[fórmula química 1]

50



[fórmula química 2]



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

10 La resina de ácido poliláctico, el componente principal de la película, comprende unidades repetitivas de ácido poliláctico representadas por la fórmula química 1 básicamente como un segmento duro. Y, la resina de ácido poliláctico comprende una unidad repetitiva de poliuretano poliol como un segmento blando, en la que las unidades repetitivas de poliéter poliol de la fórmula química 2 están enlazadas linealmente vía un enlace de uretano (-C(=O)-NH-).

15 Tal resina de ácido poliláctico y la película presentan biodegradabilidad, que es característica de las resinas de biomasa, ya que comprenden unidades repetitivas de ácido poliláctico como un segmento duro. Adicionalmente, de acuerdo con datos experimentales obtenidos en el contexto de la presente invención, se sugiere que la resina de ácido poliláctico aparentó flexibilidad mejorada, y permitió la producción de una película con alta transparencia, baja turbidez, y estabilidad mejorada, al comprender las unidades repetitivas de poliuretano poliol como un segmento blando.

20 Además, la película realizada en resina de ácido poliláctico puede mostrar un módulo de Young total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de alrededor de 350 a 750 kgf/mm², preferentemente alrededor de 450 a 650 kgf/mm², y más preferentemente alrededor de 500 a 600 kgf/mm², y una resistencia a la tracción inicial total en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de alrededor de 20 kgf/mm² o más, y preferentemente alrededor de 20 a 60 kgf/mm², cuando la película con dimensiones de un ancho de 10 mm y una longitud de 150 mm se somete a un ensayo de tracción usando Instron 1123 UTM a una temperatura de 20°C, la humedad relativa de 65 % y la velocidad de estirado de 300 mm/min con la distancia entre las pinzas de 100 mm. Tales propiedades de la película puede causarse mediante la característica estructural de la resina de ácido poliláctico descrita anteriormente.

30 Particularmente, la resina de ácido poliláctico puede comprender un copolímero de bloques preparado al copolimerizar una unidad repetitiva de ácido poliláctico con una unidad repetitiva de poliuretano poliol, en la que las unidades repetitivas de poliéter poliol están enlazadas linealmente vía un enlace de uretano como un resultado de la reacción con un compuesto de diisocianato. Dado que la resina de ácido poliláctico incluye el copolímero de bloques obtenido de esta manera, la película que incluye la resina puede mostrar características optimizadas no sólo en flexibilidad, sino asimismo en propiedades generales tales como propiedades mecánicas. Por ejemplo, puede satisfacer el intervalo del módulo de Young total y el intervalo de resistencia a la tracción inicial total descritos anteriormente. Además, tales excelentes propiedades de la película pueden resultar del método o forma de preparación optimizado (por ejemplo, una forma de película orientada biaxialmente) de la película descrita a continuación. Y, dado que la resina de ácido poliláctico incluye el copolímero de bloques, el lixiviado de los componentes del segmento blando o de los monómeros residuales disminuye. De este modo, la película puede mostrar excelente estabilidad y una pérdida de peso relativamente baja, incluso después del tratamiento térmico de temperatura alta. Y la película puede mostrar excelente transparencia y baja turbidez debido a la disminución del lixiviado.

45 Mientras tanto, dado que la película satisface el intervalo específico del módulo de Young total, la película puede mostrar la flexibilidad y rigidez optimizadas para las películas de embalaje. Sin embargo, cuando el módulo de Young total es muy bajo, la película puede experimentar fenómenos de diseminación o relajación durante un procedimiento de formación de película, y exhibir pobre capacidad para ser trabajada, permeabilidad gaseosa, propiedad de formación de hendiduras, o estabilidad dimensional. Adicionalmente, la propiedad de deslizamiento deficiente causa una pobre propiedad de liberación o hace difícil usar la película como una película de envoltura, porque la película se deforma antes de envolver un producto, tal como un recipiente o un alimento. Por otro lado, cuando el módulo de Young total es muy alto, puede permanecer una línea de doblez, proporcionando un aspecto pobre una vez que se forma en la película, o la rigidez excesivamente alta de la película da lugar a ruido alto. Además, la película es demasiado rígida para tomar forma de acuerdo con la forma del alimento.

60 Y, la película satisface el intervalo de resistencia a la tracción inicial total específico descrito anteriormente cuando el ensayo de tracción se lleva a cabo bajo la misma condición que en el ensayo del módulo de Young. Cuando la resistencia a la tracción inicial está detrás del intervalo, la propiedad de manipulación de la película puede reducirse, y la película puede romperse fácilmente y puede causar daños a los contenidos. En contraste, la película de una forma de realización cumple el intervalo de resistencia a la tracción inicial total específico, y de este modo puede mostrar las propiedades mecánicas superiores preferidas para embalaje.

Por lo tanto, la película de resina de ácido poliláctico de una forma de realización exhibe no sólo biodegradabilidad,

sino asimismo propiedades optimizadas tales como excelente flexibilidad, propiedades mecánicas, estabilidad, transparencia, etc., y de este modo puede usarse muy preferentemente para embalar y similar.

5 En la presente memoria en adelante, la película de una forma de realización se explica con mayor detalle. En primer lugar, la resina de ácido poliláctico, el componente principal de la película se explica en detalle, y a continuación se explica en detalle la película que incluye la misma.

10 En la resina de ácido poliláctico incluida en la película, la unidad repetitiva de ácido poliláctico de la fórmula química 1 incluida en el segmento duro puede referirse a un homopolímero de ácido poliláctico o a una unidad repetitiva del homopolímero. Esta unidad repetitiva de ácido poliláctico se puede obtener según un método típico para preparar un homopolímero de ácido poliláctico. Por ejemplo, se puede obtener por el método de formar una L- o D-lactida, un diéster cíclico de ácido láctico, a partir de ácido L-láctico o ácido D-láctico, y llevando a cabo una polimerización de apertura de anillo de la misma, o por el método de policondensación directa de ácido L- o D-láctico. Entre ellos, el método de polimerización de apertura de anillo es preferible porque puede proporcionar la unidad repetitiva de ácido poliláctico que presenta un mayor grado de polimerización. Adicionalmente, la unidad repetitiva de ácido poliláctico se puede preparar copolimerizando L-lactida y D-lactida a una cierta relación a fin de obtener el copolímero no cristalino, pero la unidad repetitiva de ácido poliláctico se prepara preferentemente por homopolimerización ya sea de L-lactida o de D-lactida para incrementar la resistencia al calor de la película que comprende la resina de ácido poliláctico. Más específicamente, un material de L- o D-lactida con pureza óptica de alrededor de 98% o mayor puede ser sometido a polimerización de apertura de anillo para dar la unidad repetitiva de ácido poliláctico. Una menor pureza óptica podría disminuir la temperatura de fusión (T_m) de la resina de ácido poliláctico.

25 Asimismo, la unidad repetitiva de poliuretano polioliol del segmento blando presenta una estructura en la que las unidades repetitivas de poliéter polioliol de la fórmula química 2 están unidas linealmente vía un enlace de uretano ($-C(=O)-NH-$). Más específicamente, la unidad repetitiva de poliéter polioliol se refiere a un polímero preparado de un monómero, tal como óxido de alquileo, por (co)polimerización de apertura de anillo, o una unidad repetitiva del polímero, y puede tener un grupo hidroxilo terminal en su extremo. Este grupo hidroxilo terminal se puede hacer reaccionar con un compuesto de diisocianato para formar un enlace de uretano ($-C(=O)-NH-$), y de este modo las unidades repetitivas de poliéter polioliol están unidas linealmente entre sí para producir la unidad repetitiva de poliuretano polioliol. Al incluir dicha unidad repetitiva de poliuretano polioliol como un segmento blando, la flexibilidad de la película que incluye la resina de ácido poliláctico puede ser mejorada enormemente. Además, la unidad repetitiva de poliuretano polioliol hace posible proporcionar la película que presenta excelentes propiedades sin deteriorar la resistencia al calor, la propiedad antibloqueo, propiedades mecánicas, o transparencia de la resina de ácido poliláctico o la película que incluye la misma.

40 Por otro lado, ya se conocen copolímeros de ácido poliláctico que comprenden un segmento blando en el que las unidades repetitivas de poliéster polioliol están unidas vía un enlace de uretano. Sin embargo, existen algunos problemas por cuanto la película que incluye el copolímero de ácido poliláctico presenta una baja transparencia y alta turbidez debido a la baja compatibilidad entre el poliéster polioliol y el ácido poliláctico. Además, la condición de extrusión de película no es buena, porque dichos copolímeros de ácido poliláctico presentan una distribución de pesos moleculares amplia y una temperatura de transición vítrea excesivamente baja, y de este modo la película producida presenta propiedades mecánicas, resistencia al calor y propiedad antibloqueo insuficientes.

45 Adicionalmente, ya se ha conocido que los copolímeros de ácido poliláctico en los que se usan compuestos de isocianato trifuncionales o superiores para copolimerizar las unidades repetitivas de poliéter polioliol con unidades repetitivas de ácido poliláctico en un patrón ramificado, o copolímeros de ácido poliláctico en los que un copolímero de unidades repetitivas de poliéter polioliol y unidades repetitivas de ácido poliláctico se extiende mediante una reacción de uretano. Pero, asimismo presentan problemas por cuanto la resistencia al calor, las propiedades mecánicas y la propiedad antibloqueo de la película no son suficientes, debido a que el tamaño del bloque de la unidad repetitiva de ácido poliláctico como un segmento duro es demasiado pequeño y la temperatura de transición vítrea del copolímero de ácido poliláctico es demasiado baja. Además, las condiciones de operación del procedimiento de extrusión de la película no son buenas debido a la amplia distribución de pesos moleculares y las malas características de fusión del copolímero de ácido poliláctico.

55 Además, parece que la degradación del copolímero de ácido poliláctico sucede durante la preparación o uso de la película, debido a que se usa un catalizador excesivo en el procedimiento de polimerización del copolímero de ácido poliláctico. Y, se reconoce que este problema da lugar a baja estabilidad, alta turbidez y mala transparencia, formación de perforaciones y similares.

60 En contraste, la resina de ácido poliláctico incluida en la película de una forma de realización comprende una unidad repetitiva de poliuretano polioliol en la que múltiples unidades repetitivas de poliéter polioliol están unidas linealmente vía un enlace de uretano. Por lo tanto, presenta una temperatura de transición vítrea optimizada y distribución estrecha de pesos moleculares. Además, puede proporcionar la película que presenta excelentes propiedades mecánicas, resistencia al calor y propiedad antibloqueo, etc., así como excelente flexibilidad, debido a que presenta grandes segmentos de la unidad repetitiva de ácido poliláctico y la unidad repetitiva de poliuretano

poliol. En consecuencia, se encuentra que la resina de ácido poliláctico incluida en la película de una forma de realización supera los problemas que retienen los copolímeros anteriores, y puede producirse en películas que muestran excelentes propiedades que incluyen transparencia y estabilidad superiores así como flexibilidad enormemente mejorada.

La unidad repetitiva de poliéter poliol y el compuesto de diisocianato pueden hacerse reaccionar entre sí en una relación molar de alrededor de 1:0.50 a 1:0.99 para el grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliéter poliol : el grupo isocianato del compuesto de diisocianato, para formar la unidad repetitiva de poliuretano poliol. La relación molar de la reacción del hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliéter poliol y el grupo isocianato del compuesto de diisocianato puede oscilar preferentemente de alrededor de 1:0.60 a 1:0.90, y más preferentemente de alrededor de 1:0.70 a 1:0.85.

Como se explica a continuación, la unidad repetitiva de poliuretano poliol se refiere a un polímero en el que las unidades repetitivas de poliéter poliol están unidas linealmente vía un enlace de uretano, o una unidad repetitiva del polímero, y puede tener un grupo hidroxilo en su terminal. En consecuencia, la unidad repetitiva de poliuretano poliol puede actuar como un iniciador para la formación de la unidad repetitiva de ácido poliláctico en el procedimiento de polimerización. Cuando la relación molar del grupo hidroxilo terminal : grupo isocianato excede alrededor de 0.99, el número de grupos hidroxilo terminales de la unidad repetitiva de poliuretano poliol es tan insuficiente ($\text{OHV} < 3$) que la unidad repetitiva de poliuretano poliol no puede actuar adecuadamente como un iniciador. Por otro lado, cuando la relación molar del grupo hidroxilo : el grupo isocianato es demasiado baja, el grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliuretano poliol deviene demasiado abundante ($\text{OHV} > 21$) para obtener unidades repetitivas de ácido poliláctico y resinas de ácido poliláctico con alto peso molecular.

Mientras tanto, la unidad repetitiva de poliéter poliol puede ser un (co)polímero de poliéter poliol preparado por (co)polimerización de apertura de anillo de uno o más monómeros de óxido de alquileo, o una unidad repetitiva del mismo, por ejemplo. Los ejemplos de los monómeros de óxido de alquileo incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y tetrahidrofurano. La unidad repetitiva de poliéter poliol preparada a partir de los monómeros puede ser ejemplificada por una unidad repetitiva de polietilenglicol (PEG); una unidad repetitiva de poli(1,2-propilenglicol); una unidad repetitiva de poli(1,3-propanodiol); una unidad repetitiva de politetrametilenglicol; una unidad repetitiva de polibutilenglicol; una unidad repetitiva de un poliol copolimerizado a partir de óxido de propileno y tetrahidrofurano; una unidad repetitiva de un poliol copolimerizado a partir de óxido de etileno y tetrahidrofurano; y una unidad repetitiva de un poliol copolimerizado a partir de óxido de etileno y óxido de propileno. Considerando la capacidad para dotar a la película de resina de ácido poliláctico de flexibilidad, la afinidad por la unidad repetitiva de ácido poliláctico, y la propiedad de contenido de agua, como poliéter poliol se puede usar preferentemente una unidad repetitiva de poli(1,3-propanodiol) o politetrametilenglicol, y la unidad repetitiva de poliéter poliol puede presentar un peso molecular medio numérico de alrededor de 400 a 9000, y preferentemente alrededor de 1000 a 3000.

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

Mientras tanto, la resina de ácido poliláctico incluida en la película de una forma de realización puede comprender un copolímero de bloques en el que dichas unidades repetitivas de ácido poliláctico, el segmento duro, están copolimerizadas con dichas unidades repetitivas de poliuretano poliol, el segmento blando. Más específicamente, el grupo carboxilo terminal de la unidad repetitiva de ácido poliláctico puede estar unido al grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliuretano poliol vía un enlace de éster en el copolímero de bloques. Por ejemplo, la estructura química del copolímero de bloques puede estar representada por la siguiente fórmula general 1:

[fórmula general 1] Unidad repetitiva de ácido poliláctico (L)-éster-Unidad repetitiva de poliuretano poliol (E-U-E-U-E)-éster-Unidad repetitiva de ácido poliláctico (L)

en la que, E es una unidad repetitiva de poliéter poliol, U es un enlace de uretano, y éster es un enlace de éster.

Puesto que la resina comprende un copolímero de bloques en el que la unidad repetitiva de ácido poliláctico y la unidad repetitiva de poliuretano poliol están copolimerizadas, la película producida de la misma puede tener excelente transparencia, propiedades mecánicas, resistencia al calor o propiedad antibloqueo, mientras que se suprime el lixiviado de la unidad repetitiva de poliuretano poliol para dar flexibilidad. Particularmente, puesto que la unidad repetitiva de ácido poliláctico y la unidad repetitiva de poliuretano poliol forman un copolímero de bloques, la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) de la resina de ácido poliláctico pueden

optimizarse, y se hace posible mejorar la flexibilidad, la propiedad antibloqueo, la resistencia al calor, etc., de la película.

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

10 La resina de ácido poliláctico incluye 80 a 95% en peso del segmento duro y 5 a 20% en peso del segmento blando, preferentemente 82 a 92% en peso del segmento duro y 8 a 18% en peso del segmento blando, y todavía más preferentemente 85 a 90% en peso del segmento duro y 10 a 15% en peso del segmento blando, por peso total de la resina de ácido poliláctico (el peso total del copolímero de bloques y el homopolímero cuando el homopolímero de ácido poliláctico está opcionalmente incluido).

15 Si el contenido del segmento blando es excesivamente alto, es difícil proporcionar la resina de ácido poliláctico de alto peso molecular, y pueden disminuir propiedades mecánicas tales como la resistencia de la película. Adicionalmente, la temperatura de transición vítrea reducida de la resina de ácido poliláctico da lugar a una mala propiedad de deslizamiento, capacidad para ser trabajada, propiedad antibloqueo o estabilidad dimensional en el procedimiento de embalaje. Por otro lado, si el contenido del segmento blando es excesivamente pequeño, es difícil mejorar la flexibilidad de la resina de ácido poliláctico y de la película. Particularmente, la temperatura de transición vítrea de la resina de ácido poliláctico es incrementada excesivamente, y la flexibilidad de la película se puede deteriorar. Además, es difícil que la unidad repetitiva de poliuretano polioliol del segmento blando funcione apropiadamente como un iniciador, lo que da como resultado una disminución en la velocidad de conversión de polimerización o un impedimento a la formación de resina de ácido poliláctico de alto peso molecular.

20 La resina de ácido poliláctico puede incluir además un estabilizante de fosfito y/o antioxidante, para evitar la oxidación o degradación térmica del segmento blando durante el procedimiento de preparación. Como antioxidante, se pueden usar un antioxidante de fenol impedido, un antioxidante de amina, un antioxidante de tiol, un antioxidante de fosfito, y similares. Estos tipos de estabilizantes y antioxidantes son conocidos por el experto en la materia.

25 Además de estos estabilizantes y antioxidantes, la resina de ácido poliláctico puede contener diversos aditivos conocidos, tales como un plastificante, un estabilizante de UV, un agente que bloquea el color, un agente antibrillo, un desodorante, un retardante de la llama, un agente antidesgaste, un agente antiestático, un agente de liberación, un antioxidante, un intercambiador iónico, un pigmento colorante, y partículas inorgánicas u orgánicas, en una cantidad tal que no influya negativamente sobre las propiedades físicas de la resina.

30 Los ejemplos del plastificante incluyen plastificantes de éster de ácido ftálico, tales como dietilo de ácido ftálico, dioctilo de ácido ftálico, y diciohexilo de ácido ftálico; plastificantes de éster de ácido dibásico alifático, tales como di-1-butilo de ácido adípico, di-n-octilo de ácido adípico, di-n-butilo de ácido sebácico, y di-2-etilhexilo de ácido azelaico; plastificantes de éster de ácido fosfórico, tales como difenil-2-etilhexilo de ácido fosfórico y difenil octilo de ácido fosfórico; plastificantes de éster de ácido polihidroxi carboxílico, tales como tributilo de ácido acetil cítrico, tri-2-etilhexilo de ácido acetil cítrico, y tributilo de ácido cítrico; plastificantes de éster alifático, tales como metilo de ácido acetil ricinoleico, y amilo de ácido esteárico; plastificantes de éster de alcohol polihidroxilado, tales como triacetato de glicerina; y plastificantes epoxídicos, como aceite de soja epoxilado, éster de butilo de ácido graso de aceite de linaza epoxilado, y octilo de ácido esteárico epoxilado. Y los ejemplos de los pigmentos colorantes pueden ser pigmentos inorgánicos tales como negro carbón, óxido de titanio, y óxido de cinc; y pigmentos orgánicos como cianinas, fósforo, quininas, perinonas, isoindolinonas, y tioíndigos. Las partículas inorgánicas u orgánicas pueden ser usadas para mejorar la película en la propiedad antibloqueo, y los ejemplos son sílice, sílice coloidal, alúmina, sol de alúmina, talco, mica, carbonato de calcio, poliestireno, polimetacrilato de metilo y silicio. Además, se pueden utilizar diversos aditivos aplicables a la resinas de ácido poliláctico o películas de las mismas, y sus tipos y rutas de adquisición son bien conocidas por los expertos en la materia.

35 Dicha resina de ácido poliláctico, por ejemplo, el copolímero de bloques contenido en ella, puede tener un peso molecular medio numérico de alrededor de 50,000 a 200,000, y preferentemente de alrededor de 50,000 a 150,000. Asimismo, la resina de ácido poliláctico puede tener un peso molecular medio ponderal de alrededor de 100,000 a 400,000, y preferentemente de alrededor de 100,000 a 320,000. El peso molecular puede influir en las propiedades mecánicas de la resina de ácido poliláctico. Cuando el peso molecular es demasiado pequeño, la resina de ácido poliláctico puede ser pobremente procesada en películas con un procedimiento de fusión, tal como extrusión, debido a que su viscosidad en estado fundido es demasiado baja, y la película, aunque se obtiene, presenta propiedades mecánicas pobres, tal como la resistencia. Por otro lado, cuando el peso molecular es excesivamente alto, la resina puede ser procesada en una película con un rendimiento pobre en un procedimiento de fusión, porque su viscosidad en estado fundido es demasiado alta.

La resina de ácido poliláctico, por ejemplo, el copolímero de bloques contenido en ella, puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n), definida como una relación de peso molecular medio ponderal (M_w) al peso molecular medio numérico (M_n), de alrededor de 1.60 a 2.20, y preferentemente alrededor de 1.80 a 2.15. Dada tal distribución estrecha de pesos moleculares, la resina de ácido poliláctico presenta viscosidad en estado fundido apropiada y propiedades de fusión de modo que puede ser procesada y extrudida en películas en un procedimiento de fusión. Adicionalmente, se puede encontrar una propiedad física alta, tal como la resistencia, en la película obtenida de la resina de ácido poliláctico. En contraste, cuando la distribución de pesos moleculares es demasiado estrecha (pequeña), la resina de ácido poliláctico puede ser difícil de procesar en una película, porque su viscosidad en estado fundido es demasiado alta a una temperatura de procesamiento para extrusión. Por otro lado, cuando la distribución de pesos moleculares es demasiado amplia (grande), la película puede volverse pobre en propiedades físicas tales como la resistencia, y la resina puede ser difícil de producir en películas o se puede extruir pobremente en una película debido a que su viscosidad en estado fundido es demasiado pequeña.

Además, la resina de ácido poliláctico, por ejemplo el copolímero de bloques contenido en ella, presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) de alrededor de 25 a 55°C y preferentemente de alrededor de 30 a 55°C. Dado que la resina de ácido poliláctico presenta el intervalo de temperatura de transición vítrea anterior, la película que incluye la resina de ácido poliláctico puede tener flexibilidad y rigidez optimizadas, y se puede usar como una película de embalaje preferentemente. Si la temperatura de transición vítrea de la resina de ácido poliláctico es demasiado baja, la película muestra una rigidez excesivamente baja, aun cuando puede tener flexibilidad mejorada, y así puede ser mala en propiedad de deslizamiento, capacidad para ser trabajada, estabilidad dimensional, resistencia al calor o propiedad antibloqueo durante un procedimiento de embalaje usando la película, y puede ser inadecuada para ser aplicada a una película de embalaje. Por otro lado, la película que presenta una temperatura de transición vítrea excesivamente alta proporciona baja flexibilidad y rigidez excesivamente alta, de modo que puede ser fácilmente doblada y las arrugas de la misma no desaparecen fácilmente, o puede mostrar la mala resistencia de adhesión de la interfaz adhesiva a un diana a envolver. Adicionalmente, puede causar ruido elevado cuando se usa para embalaje, y puede ser difícil de usar como una película de embalaje.

Asimismo, la resina de ácido poliláctico puede tener la temperatura de fusión (T_m) de alrededor de 160 a 178°C y preferentemente de alrededor de 165 a 175°C. Si la temperatura de fusión es demasiado baja, la película realizada en resina de ácido poliláctico puede ser pobre en resistencia al calor, y si la temperatura de fusión es excesivamente alta, la resina de ácido poliláctico requiere de alta temperatura para un procesamiento de fusión, tal como la extrusión, o incrementa la viscosidad, haciendo así difícil extrudir la resina en películas. Sin embargo, debido a que la resina de ácido poliláctico descrita anteriormente presenta la temperatura de transición vítrea optimizada junto con tal temperatura de fusión, es superior en la procesabilidad en estado fundido, y hace posible proporcionar una película que presenta propiedades generales excelentes que incluyen la resistencia al calor junto con la flexibilidad optimizada.

Mientras tanto, dicha resina de ácido poliláctico se puede preparar mediante un método que incluye las etapas de: (co)polimerizar mediante apertura del anillo de uno o más monómeros, tales como óxidos de alquileo, para formar un (co)polímero que presenta unidades repetitivas de poliéter polioliol; hacer reaccionar el (co)polímero con un compuesto de diisocianato en presencia de un catalizador, para formar un (co)polímero que presenta unidades repetitivas de poliuretano polioliol; y policondensar un ácido láctico (ácido D- o L-láctico) o polimerizar mediante apertura del anillo de un lactida (D- o L-lactida) en presencia del (co)polímero que presenta las unidades repetitivas de poliuretano polioliol.

Particularmente, la resina de ácido poliláctico que presenta excelentes propiedades descritas anteriormente, y el copolímero de bloques incluido en la misma, se puede preparar haciendo reaccionar un (co)polímero que presenta unidades repetitivas de poliéter polioliol y un compuesto de diisocianato para preparar un (co)polímero que presenta la unidad repetitiva de poliuretano polioliol, en el que dichas unidades repetitivas de poliéter polioliol están enlazadas linealmente por medio de enlaces de uretano, y hacer reaccionar el mismo con un ácido láctico o un lactida. Sin embargo, cuando se introducen unidades repetitivas de poliéster polioliol en el polímero en lugar de las unidades repetitivas de poliéter polioliol, o se lleva a cabo la reacción de uretano después de la polimerización del poliéter polioliol y el ácido láctico cambiando el orden de la copolimerización, es difícil de preparar el copolímero de bloques que presenta excelentes propiedades descritas anteriormente y la resina de ácido poliláctico que lo incluye.

Además, puede ser un factor principal poder preparar la resina de ácido poliláctico que presenta las propiedades descritas anteriormente para controlar el peso molecular de toda la resina de ácido poliláctico, el peso molecular del (co)polímero de poliéter polioliol, o la cantidad del (co)polímero que presenta las unidades repetitivas de poliuretano polioliol, correspondientes al segmento blando, usado adecuadamente. El intervalo adecuado del peso molecular de la resina de ácido poliláctico, o el contenido del segmento blando, se describe anteriormente, y de este modo se omiten en la presente memoria explicaciones con mayor detalle.

En adelante, el método de preparación de la resina de ácido poliláctico se explicará con mayor detalle.

Primero, un (co)polímero que presenta una unidad repetitiva de poliéter polioliol se prepara por una polimerización

mediante apertura de anillo de uno o más monómeros, tal como un óxido de alquileo y se puede obtener según un método típico de polimerización de (co)polímeros de poliéter polioliol.

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

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

A continuación, una resina de ácido poliláctico, particularmente un copolímero de bloques incluido en la misma, incluida en la película de una forma de realización se puede preparar mediante una reacción de policondensación del ácido láctico (ácido D- o L-láctico) o mediante una polimerización de apertura de anillo de la lactida (D- o L-lactida), en presencia del (co)polímero que presenta una unidad repetitiva de poliuretano polioliol. Es decir, según esta polimerización, se forma la unidad repetitiva de ácido poliláctico incluida como el segmento duro, y se prepara la resina de ácido poliláctico. En este momento, la unidad repetitiva de poliuretano polioliol está enlazada a por lo menos algunos de los grupos terminales de la unidad repetitiva de ácido poliláctico, y se puede producir el copolímero de bloques.

Como resultado, se puede obtener el copolímero de bloques (incluido en la película de una forma de realización), lo cual es muy diferente en estructura y propiedades de los copolímeros polilácticos convencionales o copolímeros ramificados que se preparan a partir de un prepolímero que consiste en un poliéter polioliol y un ácido poliláctico mediante extensión de la cadena con un compuesto de diisocianato o mediante reacción con un compuesto de isocianato trifuncional, respectivamente. Particularmente, tal copolímero de bloques puede comprender un bloque (segmento duro) en el que las unidades repetitivas de ácido poliláctico están enlazadas entre sí en una unidad de masa relativamente grande (peso molecular), de modo que la película realizada en resina de ácido poliláctico que comprende el copolímero de bloques puede tener una distribución estrecha de pesos moleculares y una Tg apropiada, y así puede mostrar excelentes propiedades mecánicas y resistencia al calor. Por el contrario, debido a que los copolímeros convencionales deberían tener una estructura en la que las unidades repetitivas de ácido poliláctico con una masa pequeña (peso molecular) están distribuidas alternativa y aleatoriamente junto con unidades repetitivas de poliéter polioliol, las películas obtenidas de los mismos no pueden satisfacer las propiedades mencionadas anteriormente tales como la temperatura de transición vítrea, y presentan propiedades mecánicas o resistencia al calor pobres.

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

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

Además, puesto que la resina de ácido poliláctico se prepara para que presente una temperatura de transición vítrea específica, y opcionalmente una temperatura de fusión específica, la película realizada en la misma puede mostrar no sólo flexibilidad y rigidez optimizadas como un material de embalaje, sino asimismo excelente capacidad para ser trabajada para un procedimiento de fusión, propiedad antibloqueo, y resistencia al calor. Por lo tanto, la resina de ácido poliláctico puede aplicarse preferentemente a materiales de embalaje tales como películas de embalaje.

En adelante, se explica con mayor detalle la película de una forma de realización que incluye la resina de ácido poliláctico.

5 Dado que la película incluye dicha resina de ácido poliláctico, la película puede usarse preferentemente como un material de embalaje en diversos campos, ya que la película es superior en propiedades mecánicas, resistencia al calor, propiedad antibloqueo, transparencia, y similares, y puede mostrar flexibilidad y rigidez optimizadas, ya que incluye dicha composición de resina de ácido poliláctico.

10 La película puede tener diversos grosores dependiendo de sus usos, y un grosor de 5 a 500 μm . Por ejemplo, cuando la película de embalaje se usa como una película de envoltura o un sobre, preferentemente puede tener un grosor de 5 a 100 μm en términos de flexibilidad, capacidad para ser trabajada, y resistencia, más preferentemente 7 a 50 μm , y más preferentemente además 7 a 30 μm .

15 Asimismo, después de ser tratada durante 1 hora en un horno de viento caliente a 100°C, puede exhibir una pérdida de peso de alrededor de 3% en peso o menos, preferentemente alrededor de 0.01 a 3.0% en peso, y más preferentemente alrededor de 0.05 a 1.0% en peso. Esta propiedad puede indicar que la película de embalaje puede tener excelentes propiedades de resistencia al calor y antilixiviado. Cuando el índice de pérdida de peso es mayor que 3% en peso, la película puede tener poca estabilidad dimensional, y los plastificantes, monómeros residuales o aditivos se pueden lixiviar de la película, contaminando el contenido envasado en la película, y puede ser difícil de usar como un material de envasado de alimentos.

20 La película puede exhibir turbidez de alrededor de 3% o menos, y una transmitancia de luz de alrededor de 85% o mayor. Preferentemente, puede tener una turbidez de alrededor de 2% o menos con una transmitancia de luz de alrededor de 90% o mayor, y más preferentemente una turbidez de alrededor de 1% o menos con una transmitancia de luz de alrededor de 92% o mayor. Si la turbidez es demasiado alta o la transmitancia de luz es demasiado baja, la película puede hacer difícil el identificar fácilmente el contenido envasado con ella, y no permite un aspecto
25 vívido de una imagen impresa cuando se aplica a una película de múltiples capas que presenta una capa de impresión.

30 La película se puede proporcionar con propiedades necesarias para materiales de envasado de alimentos, tales como capacidad de sellado térmico, barrera de gas contra vapor de agua, oxígeno o ácido carbónico gaseoso, capacidad de liberación, capacidad de impresión, y similares, que son requeridas para la película de embalaje, siempre y cuando no deterioren las ventajas de la película de embalaje. Para esto, el polímero que presenta dichas propiedades se puede añadir a la composición con una resina termoplástica, tal como una resina acrílica, una resina de poliéster, o una resina de silicona, o un agente antiestático, un tensioactivo, un agente de liberación, etc., se pueden aplicar a por lo menos una superficie de la película de embalaje. Asimismo, la película de embalaje se
35 puede conformar en una película de múltiples capas mediante coextrusión de otras películas, tal como sellante de poliolefina. La película de embalaje se puede conformar en una película de múltiples capas mediante adhesión o laminación asimismo.

40 Por otra parte, por ejemplo, la película descrita anteriormente se puede obtener al formar la resina de ácido poliláctico en una película estirada biaxialmente (película orientada biaxialmente) con un procedimiento de estiramiento biaxial secuencial o un procedimiento de estiramiento concurrente, seguido del curado por calor. A este respecto, la formación de la película orientada se puede lograr extruyendo en estado fundido la resina de ácido poliláctico en estructura de láminas usando una extrusora equipada con una matriz T, enfriando después y solidificando el extrudido similar a una lámina para formar una película no orientada (película no estirada), y
45 estirando la película no orientada tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.

50 Las condiciones de estirado de la película se pueden ajustar apropiadamente dependiendo de la capacidad de contracción térmica, estabilidad dimensional, resistencia, y módulo de Young. Por ejemplo, en relación a la resistencia y la flexibilidad del producto final, la temperatura de estirado se puede ajustar en un punto por encima de la temperatura de transición vítrea y menor que la temperatura de cristalización de la resina de ácido poliláctico. Además, la relación de estirado se puede ajustar para que sea alrededor de 1.5 a 10 veces para cada dirección, o puede diferir de la dirección de la máquina a la dirección transversal.

55 Después de la formación de la película orientada, la película de embalaje se puede lograr finalmente mediante curado por calor, y el curado por calor se realiza preferentemente a 100°C o mayor durante alrededor de 10 s para la resistencia y la estabilidad dimensional de la película.

60 Incluso después de ser almacenada durante un periodo de tiempo prolongado, la película puede tener no sólo excelente flexibilidad y transparencia, sino asimismo propiedades mecánicas suficientes tales como resistencia y propiedad de antilixiviado. Adicionalmente, la película puede tener biodegradabilidad, que es característica de la resina de ácido poliláctico. Por lo tanto, la película se puede aplicar preferentemente a diversos campos de embalaje. Por ejemplo, la película de embalaje se puede aplicar a materiales de embalaje industrial, incluyendo multipelículas agrícolas, láminas para proteger la pintura en automóviles, sobres de basura y sobres de compost, además de ser usada como, por ejemplo, envolturas y sobres para alimentos o productos de consumo diario,
65 películas de embalaje para alimentos refrigerados/congelados, películas contraíbles de sobre-envoltura, películas de agrupación, películas sanitarias tales como almohadillas sanitarias o pañales, películas de laminación, películas

de embalaje de etiqueta encogible, y películas de fieltro para envasar dulces.

Efecto ventajoso de la invención

5 Como se ha descrito anteriormente, la presente invención proporciona una resina de ácido poliláctico y una película de embalaje que presenta flexibilidad y rigidez optimizadas, excelentes propiedades mecánicas, resistencia al calor, transparencia, propiedad antibloqueo, capacidad para ser trabajada de la película, y similares, a la vez que exhibe biodegradabilidad debido a la naturaleza de la resina de ácido poliláctico. Por lo tanto, la resina de ácido poliláctico y la película de embalaje se pueden aplicar a diversos campos como materiales de embalaje, reemplazando películas de embalaje realizadas en resinas a base de petróleo, y haciendo una gran contribución a la prevención de la contaminación ambiental.

Detalles para poner en práctica la invención

15 La presente invención se explicará en detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

* Definiciones de las propiedades físicas y métodos de medida: las propiedades físicas señaladas en los siguientes ejemplos se definen y miden de la siguiente manera.

- 20 (1) NCO/OH: relación molar de "grupo isocianato de compuesto de diisocianato (por ejemplo, diisocianato de hexametileno)/grupo hidroxilo terminal de unidad repetitiva de poliéter polioliol (o (co)polímero)" para una reacción para formar unidades repetitivas de poliuretano polioliol.
- 25 (2) OHV (KOH mg/g): medido disolviendo la unidad repetitiva de poliuretano polioliol (o (co)polímero) en diclorometano, acetilando la unidad repetitiva, hidrolizando la unidad repetitiva acetilada para generar ácido acético, y valorando el ácido acético con KOH 0.1 N en metanol. Corresponde al número de grupos hidroxilo terminales de las unidades repetitivas de poliuretano polioliol (o (co)polímero).
- 30 (3) Mw y Mn (g/mol) y distribución de pesos moleculares (Mw/Mn): medida aplicando una disolución al 0.25% en peso de resina de ácido poliláctico en cloroformo, y cromatografía de permeación en gel (fabricada por Viscotek TDA 305, Columna: Shodex LF804 * 2ea). El poliestireno se usó como un material estándar para determinar el peso molecular medio ponderal (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn). Se calculó una distribución de pesos moleculares a partir de Mw y Mn.
- 35 (4) Tg (temperatura de transición vítrea, °C): medida con un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por TA Instruments) mientras se enfría rápidamente ("quenching") la muestra fundida, e incrementando después la temperatura de la muestra a una velocidad de 10°C/minuto. La Tg se determinó a partir del valor medio de la línea tangencial de una curva endotérmica y una línea base.
- 40 (5) Tm (temperatura de fusión, °C): medida con un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por TA Instruments) mientras se enfría rápidamente la muestra fundida, e incrementando después la temperatura de la muestra a una velocidad de 10°C/minuto. La Tm se determinó a partir del valor máximo del pico endotérmico de fusión del cristal.
- 45 (6) Contenido de unidad repetitiva de poliuretano polioliol (% en peso): el contenido de la unidad repetitiva de poliuretano polioliol en la resina de ácido poliláctico preparada se midió usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de 600 MHz.
- 50 (7) Estado de extrusión: La resina de ácido poliláctico se extruyó a 200 a 250°C en una fase de lámina usando una extrusora de un solo tornillo de 30 mm equipada con una matriz T, y la lámina extrudida se depositó electrostáticamente sobre un tambor de moldeo enfriado hasta 5°C para preparar la lámina no estirada. En este momento, la viscosidad en estado fundido de la lámina extrudida se midió usando Physica Rheometer (Physica, USA). En detalle, mientras se mantenía la temperatura inicial del extrudido, se le aplicó una fuerza de cizallamiento mediante un instrumento de tipo placa paralela de 25 mm con una velocidad de cizallamiento (1/s) de 1, durante la cual la viscosidad compleja (Pa·s) de la resina fundida se midió con el Physica Rheometer. Los estados de viscosidad en estado fundido (estados de extrusión) se evaluaron según los siguientes estándares.
- 55 (8) Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm²) MD, TD: Una muestra de película con 150 mm de longitud y 10 mm de anchura se acondicionó a una temperatura de 20°C y una humedad de 65% de HR durante 24 h, y se midió la resistencia a la tracción según ASTM D638 usando la máquina de ensayo Universal (fabricada por INSTRON) a una velocidad de estirado de 300 mm/min con la distancia de 100 mm entre
- 60 ⊙: la viscosidad en estado fundido es lo suficientemente buena para realizar el enrollamiento alrededor del tambor de enfriamiento, ○: la viscosidad en estado fundido es ligeramente baja, y el enrollamiento es posible, aunque difícil, ×: la viscosidad en estado fundido es demasiado baja para el enrollamiento.
- 65

ES 2 748 522 T3

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

- 5 (9) Relación de alargamiento (%) MD, TD: La relación de alargamiento se determinó en el punto cuando la película se rasgó bajo la misma condición como en el ensayo de resistencia a la tracción de (8). Se expresó un valor medio de cinco medidas. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.
- 10 (10) F5 (kgf/mm²) MD, TD: En la curva de tensión-deformación obtenida en el ensayo de resistencia a la tracción de (8), se determinó un valor tangencial en un punto de tensión de 5% de deformación, y se obtuvo un valor de tensión a 5% de alargamiento a partir de la pendiente tangencial. Se expresó un valor medio de cinco medidas. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.
- 15 (11) F100 (kgf/mm²) MD: En la curva de tensión-deformación obtenida en el ensayo de resistencia a la tracción de (8), se determinó un valor tangencial en un punto de tensión de 100% de deformación, y se obtuvo un valor de tensión a 100% de alargamiento a partir de la pendiente tangencial. Se expresó un valor medio de cinco medidas. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.
- 20 (12) Módulo de Young (kgf/mm²) MD, TD: La misma muestra de película que en el ensayo de resistencia a la tracción de (8) se midió para el módulo de Young según ASTM D638 usando UTM (fabricado por INSTRON) a una velocidad de estirado de 300 mm/min, con una distancia entre agarres de 100 mm. Se expresó un valor medio de cinco medidas. Como el módulo de Young, particularmente, una suma de los valores del módulo de Young medidos en la dirección de la máquina y en la dirección transversal, corresponde a la flexibilidad de la película, un menor valor del módulo de Young puede indicar mayor flexibilidad. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.
- 25 (13) Patrón de onda (línea horizontal): Los grados de los patrones de onda que se producen debido a la diferencia en la viscosidad en estado fundido cuando se añaden a la composición dos tipos de resinas con diferentes pesos moleculares, o una resina y un plastificante, y se extruyen en una película, se evalúan en una muestra de película de tamaño A4 según los siguientes criterios.
- 30 (14) Índice de pérdida de peso a 100°C (%): Una muestra de película se acondicionó durante 24 h a 23°C y 65% HR y se pesó antes del tratamiento térmico. Entonces, se trató durante 60 min en un horno de viento caliente a 100°C, y de nuevo se acondicionó en las mismas condiciones que en el pretratamiento térmico, y se pesó. Se calcularon los porcentajes del peso de pretratamiento a los cambios entre procedimientos pre- y postratamiento.
- 35 (15) Perforaciones y antilixiviado: Después del tratamiento térmico de (15), la superficie de la muestra de película se observó para examinar la generación de perforaciones. Adicionalmente, se evaluó el lixiviado del plastificante de bajo peso molecular sobre la superficie de la película con sensación táctil en una muestra de película de tamaño A4 según los siguientes criterios.
- 40 (16) Turbidez (%) y transmitancia de luz (%): Una muestra de película se acondicionó durante 24 h a 23°C y 65% de HR, y se midió el valor promedio de la turbidez en tres puntos diferentes de acuerdo con JIS K7136 usando un medidor de turbidez (Model Japan NDH2000).
- 45 (17) Propiedad antibloqueo: La superficie antiestática de una muestra de película se emparejó con la superficie de impresión usando estampado de hoja metálica de tipo COLORIT P (Kurz), y se dejó durante 24 h a 40°C bajo una presión de 1 kg/cm², después se observó el bloqueo entre la capa antiestática y la superficie de impresión. Basándose en la observación, la propiedad antibloqueo de la película entre la capa antiestática (capa A) y la superficie de impresión de la hoja de transferencia en el molde se evaluó según los siguientes criterios. El comportamiento práctico está garantizado por al menos o.
- 50 (18) sin perforaciones ni lixiviado, ○: hasta 5 perforaciones o lixiviado observados, pero no serios, ×: 5 o más perforaciones o lixiviado serio.
- 55 (19) sin cambios, ○: ligero cambio de la superficie (menos de 5%), ×: deshojada por 5% o más.
- 60 (20) sin cambios, ○: ligero cambio de la superficie (menos de 5%), ×: deshojada por 5% o más.

65 Los materiales usados en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se proporcionan como sigue:

1. Unidad repetitiva de poliéter poliol (o (co)polímero) o correspondientes a ella

- PPDO 2.4: poli(1,3-propanodiol); peso molecular medio numérico 2400
- PPDO 2.0: poli(1,3-propanodiol); peso molecular medio numérico 2000
- PPDO 1.0: poli(1,3-propanodiol); peso molecular medio numérico 1000
- PTMEG 3.0: politetrametilenglicol; peso molecular medio numérico 3000
- PTMEG 2.0: politetrametilenglicol; peso molecular medio numérico 2000
- PTMEG 1.0: politetrametilenglicol; peso molecular medio numérico 1000
- PTMEG 8.0: polietilenglicol; peso molecular medio numérico 8000
- PBSA 11.0: poliéster poliol alifático preparado mediante la policondensación de 1,4-butanodiol, ácido succínico, y ácido adípico; peso molecular medio numérico 11,000

2. Compuesto de diisocianato (o isocianato trifuncional o superior)

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

3. Monómero de lactida

- L- o D-lactida: producto fabricado por Purac, pureza óptica de 99.5 % o mayor

4. Antioxidantes, etc.

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

A. Preparación de resinas de ácido poliláctico A a H

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

A continuación, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente la L- (o D-) lactida, y el catalizador de 2-etilhexilato de estaño de 120 ppm por el contenido total de los agentes reaccionantes se diluyó en 500 ml de tolueno, y la disolución diluida se alimentó al reactor a través de la entrada del catalizador. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, y después se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppm a través de la entrada del catalizador y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar el catalizador. Después de la desactivación del catalizador, se aplicó el vacío hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, para eliminar la L-(o D-) lactida no relacionada. Se midieron el peso molecular, T_g, T_m, etc., de la resina obtenida y se proporcionan en la tabla 1.

B. Preparación de resina de ácido poliláctico L

Según las instrucciones mostradas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron poliol y 4 kg de L-lactida a un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluentes, y un sistema de vacío, seguido de cinco veces de lavado con nitrógeno. A continuación, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente la L-lactida, y se introdujo una dilución de 120 ppm del catalizador de 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno al reactor a través de la entrada del catalizador. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, después de lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppm a través de la entrada del catalizador, y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar el catalizador. Hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, se aplicó vacío

para eliminar la L-lactida sin reaccionar. Se midieron el peso molecular, Tg, Tm, etc., de la resina obtenida, y se proporcionan en la tabla 1.

C. Preparación de resina de ácido poliláctico M

5 Según las instrucciones mostradas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron 6 g de 1-dodecanol y 4 kg de L-lactida a un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluentes, y un sistema de vacío, seguido de cinco veces de lavado con nitrógeno. A continuación, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente la L-lactida, y se introdujo una dilución de 120 ppm del catalizador de 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno al reactor a través de la entrada del catalizador. 10 Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, después de lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppm a través de la entrada del catalizador, y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar el catalizador. Hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, se aplicó vacío para eliminar la L-lactida sin reaccionar. Se midieron el peso molecular, Tg, Tm, etc., de la resina obtenida, 15 y se proporcionan en la tabla 1.

D. Preparación de resina de ácido poliláctico O

20 Según las instrucciones mostradas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron PBSA poliol (poliéster poliol) y HDI a un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluentes, y un sistema de vacío, seguido de cinco veces de lavado con nitrógeno. Como catalizador, se usó dilaurato de dibutylestaño en una cantidad de 130 ppm sobre la base del peso total de los agentes reaccionantes. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se llevó a cabo una reacción de uretano a 190°C durante 2 h, y entonces se alimentaron 4 kg de L-lactida al reactor, y se disolvieron completamente a 190°C en una atmósfera de nitrógeno. 25 El 2-etilhexilato de estaño como catalizador de la polimerización de adición, y el dilaurato de dibutylestaño como catalizador del intercambio de éster y/o amida de éster se diluyeron en cantidades de 120 ppm y 1000 ppm, respectivamente, sobre la base del peso total de los agentes reaccionantes, en 500 ml de tolueno, y se añadieron al reactor. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 190°C durante 2 h, después de lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppm a través de la entrada del catalizador, y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar los catalizadores. Hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, se aplicó vacío para eliminar la L-lactida sin reaccionar. Se midieron el peso molecular, Tg, Tm, etc., de la resina obtenida, y se proporcionan en la tabla 1. 30

E. Preparación de resina de ácido poliláctico P

35 Según las instrucciones mostradas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron PEG, 3.6 kg de L-lactida, y 0.4 kg de D-lactida a un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluentes, y un sistema de vacío, seguido de cinco veces de lavado con nitrógeno. A continuación, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente las lactidas, y se alimentó una dilución de 120 ppm del catalizador de 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno al reactor a través de la entrada del catalizador. 40 Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, después de lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppm a través de la entrada del catalizador, y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar el catalizador. Hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, se aplicó vacío para eliminar la L-lactida sin reaccionar. Entonces, se introdujeron al reactor HDI y una dilución de 120 ppm del catalizador dilaurato de dibutylestaño en 500 ml de tolueno a través de la entrada del catalizador, como se muestra en la tabla 1. Bajo una atmósfera de nitrógeno, la polimerización se llevó a cabo a 190°C durante 1 h. Se midieron el peso molecular, Tg, Tm, etc., de la resina obtenida, y se proporcionan en la tabla 1. 45

F. Preparación de resina de ácido poliláctico R

50 Según las instrucciones mostradas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron PEG, 3.6 kg de L-lactida, y 0.4 kg de D-lactida a un reactor de 8 l equipado con un tubo de nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluentes, y un sistema de vacío, seguido de cinco veces de lavado con nitrógeno. Subsiguientemente, la temperatura se elevó a 150°C para disolver completamente las lactidas, y se introdujo una dilución de 120 ppm del catalizador de 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno al reactor a través de la entrada del catalizador. 55 Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, después de lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppm a través de la entrada del catalizador, y se mezcló con la mezcla de reacción durante 15 minutos para inactivar el catalizador. Hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, se aplicó vacío para eliminar la L-lactida sin reaccionar. Entonces, se introdujeron al reactor D-L75 y una dilución de 120 ppm del catalizador dilaurato de dibutylestaño en 500 ml de tolueno a través de la entrada del catalizador, como se muestra en la tabla 1. Bajo una atmósfera de nitrógeno, la polimerización se llevó a cabo a 190°C durante 1 h. Se midieron el peso molecular, Tg, Tm, etc., de la resina obtenida, y se proporcionan en la tabla 1. 60

G. Ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 1, 2 y 6 a 8: formación de película

Las resinas de ácido poliláctico preparadas en A a F se secaron a 80°C durante 6 h a una presión reducida de 1 torr, y después se extruyeron en una estructura de lámina usando una extrusora de un solo tornillo de 30 mm equipada con una matriz T en las condiciones de temperatura mostradas en la tabla 2. Las láminas extrudidas se depositaron electrostáticamente sobre un tambor de moldeo enfriado hasta 5°C para dar películas no orientadas (películas no estiradas). Se extendieron hasta 3 veces en una dirección de la máquina entre rodillos calentadores en las condiciones de estirado mostradas en la tabla 2. Subsiguientemente, las películas se fijaron con pinzas, después se estiraron hasta 4 veces en un bastidor de estiramiento, y se fijaron otra vez en la dirección transversal, seguido de un tratamiento térmico a 120°C durante 60 s, para producir una película de resina de ácido poliláctico orientada biaxialmente de 20 µm de grosor. Los resultados de la evaluación de las películas se resumen en la tabla 2.

H. Ejemplo 6 y ejemplos comparativos 3 a 5: formación de película

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

[Tabla 1]

	Resina										
	A	B	C	D	E	H	L	M	O	P	R
PPDO 2.4 (g)		378.8									
PPDO 2.0 (g)						114.6					
PPDO 1.0 (g)			209.5								
PTMEG 3.0 (g)	386.9										
PTMEG 2.0 (g)					755.5						
PTMEG 1.0 (g)				184.8							
PEG 8.0 (g)							2400			800	800
PBSA 11.0(g)									800		
HDI (g)	13.1	21.2	30.5	15.2	44.4	5.38			9.5	10.1	
D-L75											20
NCO/OH	0.60	0.80	0.90	0.50	0.70	0.55			0.8	0.7	0.85
OHV(KOH mg/g)	10	6	4	20	6	19	47		3	5.5	2.5
TNPP (g)			4		0.4		3				
U626 (g)	2	3						3			
PEPQ (g)				4							
S412 (g)				2							
I-1076 (g)		1									
O3 (g)	2										
L-Lactida (g)	4,000		4,000		4,000	4,000	4,000	4,000	4000	3600	3600
D-Lactida (g)		4,000		4,000						400	400
Contenido de unidad repetitiva de PU polioliol (% en peso)	10	10	6	5	17	4	39	0	18	18	17
Mw (g/mol)	148K	245K	315K	115K	149K	127K	26K	295K	65K	60K	85K
Mn (g/mol)	75K	122K	148K	60K	70K	275K	14K	128K	185K	150K	421K
Distribución de MW (Mw/Mn)	1.97	2.01	2.13	1.92	2.13	2.17	1.86	2.30	2.85	2.50	4.95
Tg (°C)	49	42	54	55	31	62	15	65	18	22	12
Tm (°C)	170	168	172	173	164	176	130	176	85,165	145	138

Como se muestra en la tabla 1, las resinas A~E fueron resinas de ácido poliláctico (copolímeros de bloques) que se prepararon haciendo reaccionar poli(1,3-propanodiol) que presenta un peso molecular de 1000 a 2400, o poltetrametilenglicol que presenta un peso molecular medio numérico de 1000 a 3000, con diisocianato de 1,6-hexametileno en una relación molar de NCO/OHV de 0.5 a 0.99 para proporcionar una unidad repetitiva de poliuretano polioliol (o (co)polímero) en la que las unidades repetitivas de poliéter polioliol, tales como poli(1,3-propanodiol), se enlazaron linealmente, y usando las mismas como un segmento blando y como un iniciador para la polimerización de un segmento duro. Además, las resinas de ácido poliláctico incluyen el segmento blando de las unidades repetitivas de poliuretano polioliol con contenidos apropiados de 5 a 20% en peso.

5 En las resinas de ácido poliláctico, se encontró que la unidad repetitiva de poliuretano polioliol (o (co)polímero) presenta una OHV de 3 a 20, de modo que podrían actuar como un iniciador para la polimerización de unidades repetitivas de ácido poliláctico. Además, las resinas de ácido poliláctico finales A a E tuvieron un peso molecular medio ponderal de 100,000 a 400,000, una distribución de pesos moleculares de 1.80 a 2.15, Tg de 25 a 55°C y Tm de 160 a 178°C. Dados estos parámetros térmicos, la resina se puede preparar en virutas, y ellas solas se pueden producir en películas, ya que las resinas exhiben una viscosidad en estado fundido adecuada a una temperatura de extrusión de película, por ejemplo de 200°C o mayor.

10 Por el contrario, se reconoció que la resina H, en la que el contenido de la cantidad usada de la unidad repetitiva de poliuretano polioliol (o (co)polímero), el segmento blando, fue menor que 5% en peso, mostró una Tg mayor que 55°C. Y, puesto que la resina J comprende las unidades repetitivas de poliuretano polioliol (o (co)polímero) en una cantidad que excede 20% en peso, que es considerablemente alta, la resina de ácido poliláctico preparada presenta un peso molecular medio ponderal menor que 100,000, con una temperatura de transición vítrea menor que 25°C.

15 Y, la resina L fue la resina de ácido poliláctico preparada al usar directamente un polietilenglicol que presenta un peso molecular de 8000 como un iniciador para la polimerización de apertura de anillo de la L-lactida, sin una reacción de uretano. En este caso, sin embargo, la OHV del iniciador fue demasiado alta para obtener una resina de ácido poliláctico con un peso molecular medio ponderal deseado. Además, se reconoció que la resina L mostró la Tg de solamente 15°C, y tuvo baja conversión de polimerización, y la resina fue demasiado baja en viscosidad en estado fundido para producirla en una película sola a una temperatura de extrusión de película de 200°C o más.

20 La resina M fue la resina de ácido poliláctico preparada mediante una polimerización de apertura de anillo de L-lactida usando una pequeña cantidad de 1-dodecanol como iniciador según un método de preparación convencional de una resina de ácido poliláctico, sin introducir un segmento blando (unidad repetitiva de poliuretano polioliol). Esta resina de ácido poliláctico sola se pudo producir en una película a una temperatura de extrusión de película de 200°C o más. Sin embargo, se encontró que presenta una distribución de pesos moleculares tan grande como 2.30, la cual es muy amplia.

25 Asimismo, la resina O fue el copolímero poliláctico que se preparó utilizando un poliuretano formado a partir de una unidad repetitiva de poliéster polioliol, tal como PBSA, en lugar de las unidades repetitivas de poliéter polioliol, como segmento blando, mientras se copolimeriza el poliuretano con lactida en presencia de un catalizador de polimerización de apertura de anillo, un catalizador de intercambio de éster, y/o un catalizador de intercambio de amida de éster. En este copolímero poliláctico, el poliuretano se introdujo aleatoriamente en tamaños de segmento pequeños, y se copolimerizó con la unidad repetitiva de ácido poliláctico durante la reacción de intercambio de éster y/o amida de éster. La resina O tuvo una distribución de pesos moleculares tan amplia como 2.85, y su Tg fue baja, y su Tm fue relativamente baja asimismo.

30 Finalmente, las resinas P y R fueron un copolímero poliláctico (P) o un copolímero ramificado (R) que se prepararon mediante polimerización de adición de unidades repetitivas de poliéter polioliol con lactida para formar un prepolímero, y después sometiendo el prepolímero a extensión de cadena con un compuesto de diisocianato (copolímero P) o a una reacción con un compuesto de isocianato trifuncional (copolímero R), respectivamente. Las resinas P y R tuvieron una distribución de pesos moleculares tan amplia como 2.50 y 3.91, y sus Tg fueron excesivamente bajas en comparación con la presente invención, y sus Tm fueron relativamente bajas asimismo.

[Tabla 2]

	Ejemplo						Ejemplo comparativo							
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8
Resina 1 (% en peso)	A100	B100	C100	D100	E100	E50	M100	H100	L40	PPDO10	PBSA10	O100	P100	R100
Resina 2 (% en peso)						M50			M60	M90	M90			
Temp. de extrusión (°C)	220	230	240	200	200	240	240	240	200	200	200	200	200	250
Visco. en estado fundido (Pa·s)	1100	1600	2100	580	1000	1400	2000	1600	250	1200	1400	1400	1200	4000
Estado de extrusión	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	○	x	○	○	⊙	x	x
Temp. de estirado (°C)	81	80	80	70	80	80	80	80	80	80	80	80	80	No se puede extruir en una película debido a partículas de gel
Tiempo de estirado (s)	20	20	20	30	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Estirado	3x	3x	3x	3x	3x	3x	3x	3x	3x	3x	3x	3x	3x	3x
Relación	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Grosor de la película (um)	20	20	20	21	20	20	21	20	20	20	20	20	20	20
Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm ²) MD	10	15	18	10	12	17	20	18	2.5	15	9	7	6	6
Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm ²) TD	13	20	25	14	14	22	26	23	3.1	18	10	8	7	7
Suma de resistencias a la tracción (kgf/mm ²)	23	35	43	24	26	39	46	41	5.6	33	19	15	13	13
Porcentaje de alargamiento (%) MD	117	140	120	144	160	137	124	127	152	145	135	212	210	210
Porcentaje de alargamiento (%) TD	70	70	75	78	98	89	86	85	89	66	98	105	98	98
F5 (kgf/mm ²) MD	5.3	8	10	5	4.8	9.4	9.8	9.2	1.5	8.7	7.9	5	6	6
F5 (kgf/mm ²) TD	8.1	10	11	7.7	7.8	12.1	11.5	11.2	2.1	10.8	9.8	6.5	6.8	6.8
F100 (kgf/mm ²) MD	8.1	15	16	6.7	12	16.7	17.1	16.5	1.8	5.6	6.1	4.2	4.5	4.5
Módulo de Young (kgf/mm ²) MD	236	230	330	212	180	242	386	361	179	338	327	150	160	160
Módulo de Young (kgf/mm ²) TD	295	280	418	319	235	30	460	435	241	419	412	165	175	175
Suma de módulos de Young (kgf/mm ²)	531	510	748	531	415	542	846	796	420	757	739	315	335	335
Patrón de onda	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	○	○	⊙	x	x
Perforaciones	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	x	x	x
Porcentaje de pérdida de peso a 100°C (%)	0.2	0.2	0.15	0.3	0.40	0.25	0.2	0.4	6.0	5.1	5.5	7.2	3.8	3.8
Lixiviación	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	x	○	○	○
Turbidez (%)	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.74	0.2	0.7	10	14	2.1	1.1	1.1
Transmitancia (%)	94	94	94	94	93	94	94	94	87	89	81	84	84	84
Propiedad antibloqueo	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	⊙	⊙	x	○	○	x	x	x

Como se muestra en la tabla 2, las películas de los ejemplos 1 a 5 se prepararon a partir de la resina de ácido poliláctico de la presente invención, que incluye el segmento blando (unidad repetitiva de poliuretano poliol) de 5 a 20% en peso y que presenta un peso molecular medio ponderal de 100,000 a 400,000, una distribución de pesos moleculares de 1.80 a 2.15, y Tm de 160 a 178°C. Además, la película del ejemplo 6 se preparó usando la resina de ácido poliláctico (resina E), comprendida en la categoría de la presente invención, y una resina de ácido poliláctico general (resina M).

Se encontró que todas las películas de los ejemplos 1 a 6 presentan una resistencia a la tracción inicial total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de 20 kgf/mm² o mayor, que indica excelentes propiedades mecánicas. Adicionalmente, mantuvieron un intervalo apropiado del módulo de Young total, tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal, de 350 a 750 kgf/mm², lo cual refleja excelente flexibilidad. Este intervalo optimizado del módulo de Young total fue útil para mantener un nivel adecuado de rigidez. Asimismo, se encontró que son superiores en varias propiedades físicas, incluyendo transparencia, turbidez, propiedad antibloqueo y resistencia al calor, como se demostró por un porcentaje de pérdida de peso de 3% en peso o menos después del tratamiento durante 1 h en un horno de viento caliente a 100°C, una turbidez de 5% o menor, y una transmitancia de luz de 90% o mayor.

Por el contrario, la película del ejemplo 1 comparativo, que se preparó a partir de la resina de ácido poliláctico general M, exhibió un módulo de Young total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal que excede 750 kgf/mm², de modo que la flexibilidad fue muy insuficiente para usar la película como una película de embalaje. Adicionalmente, el estado de extrusión de la película del ejemplo 3 comparativo, obtenida a partir de las resinas M y L juntas, fue pobre, debido a la gran diferencia de viscosidad en estado fundido entre las dos resinas. Asimismo se encontraron patrones de onda en la película final. Además, el aspecto de la película fue pobre debido a perforaciones en la película generada, y la Tg excesivamente baja de la resina L causó un problema a la propiedad antibloqueo. La resistencia a la tracción inicial y la transparencia a la luz asimismo fueron escasas.

Y, en los ejemplos 4 y 5 comparativos, las películas se formaron solamente añadiendo a la composición poli(1,3-propanodiol), que presenta un peso molecular medio numérico de 2400, y un poliéster poliol alifático que presenta un peso molecular medio numérico de 11,000 preparado mediante una policondensación de 1,4-butanodiol, ácido succínico y ácido adípico con la resina M como componentes plastificantes, sin usar la unidad repetitiva de poliuretano poliol, el segmento blando de la resina. Las películas de los ejemplos 4 y 5 comparativos tuvieron turbidez elevada debido a la dispersión incompleta de los componentes plastificantes en la resina, y se reconoció que los componentes plastificantes lixiviaron desde la superficie de la película después de que pasa el tiempo.

Y, la resina H del ejemplo 2 comparativo tuvo una Tg relativamente elevada debido al bajo contenido de segmentos blandos. Por esta razón, se reconoció que la película obtenida de la resina H tuvo insuficiente flexibilidad, y fue dura para ser usada para el embalaje debido a que tuvo un módulo de Young total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal que excede 750 kgf/mm².

Y, la película del ejemplo 6 comparativo se formó de un copolímero que no cumplió con las características de la presente invención debido a que incluyó una unidad repetitiva de poliéster poliol y tuvo baja Tg. Esta película exhibió una flexibilidad relativamente buena debido a que los componentes de poliuretano responsables de la flexibilidad se introdujeron aleatoriamente como unidades de segmento pequeños. No obstante, fue difícil para la película el formarse, debido a que exhibió un problema de bloqueo, así como mala resistencia al calor debido a bajas Tg y Tm, ya que las unidades repetitivas de ácido poliláctico asimismo se introdujeron en tamaños relativamente pequeños. Adicionalmente, la película fue alta en turbidez con baja transparencia debido a la baja compatibilidad entre los poliéster polioles y los poliácidos lácticos, ambos responsables de la flexibilidad. Apareció una distribución amplia de los pesos moleculares debido a que la reacción de intercambio de éster y/o amida de éster durante la preparación de la resina incurrió en propiedades no uniformes de la masa fundida, y deterioro en el estado de extrusión de la película y propiedades mecánicas.

Las películas de los ejemplos 7 y 8 comparativos se formaron de las resinas que se prepararon mediante polimerización de adición de poliéster poliol con lactida para formar un prepolímero, y después sometiendo el prepolímero a reacción de uretano con compuestos de diisocianato trifuncionales o superiores. Estas resinas tampoco satisficieron las características estructurales de la resina de ácido poliláctico de la presente invención o las características de la película de la presente invención. Se encontró que estas películas exhiben viscosidad en estado fundido no uniforme y propiedades mecánicas pobres. Además, puesto que las características de bloqueo del segmento duro y del segmento blando de la resina se deterioraron, y la resina tuvo bajas Tm y Tg, la resina tuvo baja resistencia al calor, seguido de dificultades en la formación de una película debido a un problema de bloqueo.

Además, las resinas de ácido poliláctico se degradaron durante la preparación o uso de las películas de los ejemplos 6 a 8 comparativos, debido a que se utiliza una cantidad excesiva del catalizador en la preparación de las películas. Así, se generaron perforaciones y un cambio significativo de peso a temperaturas elevadas, mostrando poca estabilidad.

REIVINDICACIONES

1. Película de resina de ácido poliláctico, que comprende una resina de ácido poliláctico que incluye:

5 un segmento duro que comprende una unidad repetitiva de ácido poliláctico de la fórmula química 1 siguiente;
y

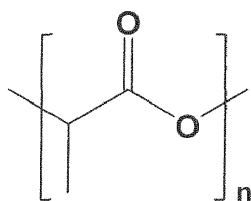
10 un segmento blando que comprende una unidad repetitiva de poliuretano polioliol en el que las unidades repetitivas de poliéter polioliol de la fórmula química 2 siguiente están unidas linealmente mediante un enlace de uretano,

15 en la que el módulo de Young total tanto en la dirección de máquina como en la dirección transversal de la película es 350 a 750 kgf/mm² y la resistencia a la tracción inicial total tanto en la dirección de máquina como en la dirección transversal de la película es 20 kgf/mm² o más,

en la que la resina de ácido poliláctico comprende 80 a 95% en peso del segmento duro y 5 a 20% en peso del segmento blando,

20 en la que el módulo de Young total y la resistencia a la tracción inicial total se miden mediante una prueba de resistencia a la tracción según ASTM D638 utilizando UTM a una velocidad de estirado de 300 mm/min con una distancia entre las pinzas de 100 mm:

[fórmula química 1]



[fórmula química 2]



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

35 2. Película según la reivindicación 1, que muestra una turbidez de 3% o menos y una transmitancia de luz de 85% o superior, en la que la turbidez y la transmitancia de luz se miden según JIS K7136 utilizando un turbidímetro para una película acondicionada durante 24 h a 23°C y un 65% de HR.

40 3. Película según la reivindicación 1, en la que la resina de ácido poliláctico presenta una temperatura de fusión (T_m) de 160 a 178°C y una temperatura de transición vítrea (T_g) de 25 a 55°C, en la que la T_m y T_g se miden con un calorímetro de barrido diferencial mientras se enfría rápidamente la muestra fundida y se eleva a continuación la temperatura de la muestra a una velocidad de 10°C/minuto.

45 4. Película según la reivindicación 1, que presenta un índice de pérdida de peso de 0.01 a 3.0% en peso después de ser tratada a 100°C durante 60 min.

5. Película según la reivindicación 1, en la que el enlace de uretano se forma mediante una reacción entre un grupo hidroxilo terminal de las unidades repetitivas de poliéter polioliol y un compuesto de diisocianato, y

50 las unidades repetitivas de poliéter polioliol están unidas linealmente mediante el enlace de uretano para formar la unidad repetitiva de poliuretano polioliol.

55 6. Película según la reivindicación 5, en la que la resina de ácido poliláctico incluye un copolímero de bloques en el que un grupo carboxilo terminal de la unidad repetitiva de ácido poliláctico incluida en el segmento duro y un grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliuretano polioliol están unidos mediante un enlace de éster.

7. Película según la reivindicación 6, en la que la resina de ácido poliláctico comprende el copolímero de bloques; y la unidad repetitiva de ácido poliláctico que permanece sin unir a la unidad repetitiva de poliuretano polioliol.

8. Película según la reivindicación 1, en la que la resina de ácido poliláctico presenta un peso molecular medio ponderal de 100,000 a 400,000, en la que el peso molecular medio ponderal se mide aplicando una disolución al 0.25% en peso de la resina de ácido poliláctico en cloroformo y cromatografía de permeación en gel utilizando un poliestireno que se utiliza como un material estándar.
- 5
9. Película según la reivindicación 5, en la que una relación molar del grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliéter poliol y el grupo isocianato del compuesto de diisocianato es 1:0.50 a 1:0.99.
- 10
10. Película según la reivindicación 1, que se utiliza para embalaje.
11. Película según la reivindicación 1, que es una película orientada biaxial.
12. Película según la reivindicación 1, que presenta un grosor de 5 a 500 μm .