

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 962 147**

51 Int. Cl.:

|                    |           |
|--------------------|-----------|
| <b>C08G 63/08</b>  | (2006.01) |
| <b>C08G 18/48</b>  | (2006.01) |
| <b>C08G 63/78</b>  | (2006.01) |
| <b>C08L 67/04</b>  | (2006.01) |
| <b>B65D 65/02</b>  | (2006.01) |
| <b>C08J 5/18</b>   | (2006.01) |
| <b>C08G 63/664</b> | (2006.01) |
| <b>C08G 63/685</b> | (2006.01) |
| <b>C08G 18/42</b>  | (2006.01) |
| <b>C08G 18/83</b>  | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2011 PCT/KR2011/008307**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2012 WO12064043**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2011 E 11840311 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2023 EP 2639255**

54 Título: **Resina de ácido poliláctico, procedimiento de preparación de la misma, y película de embalaje que comprende la misma**

30 Prioridad:

17.12.2010 KR 20100130226  
 17.12.2010 KR 20100130218  
 17.12.2010 KR 20100130217  
 17.12.2010 KR 20100130216  
 17.12.2010 KR 20100130215  
 10.11.2010 KR 20100111767  
 10.11.2010 KR 20100111766  
 08.11.2010 KR 20100110547

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.03.2024**

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS, CO., LTD. (100.0%)**  
**310, Pangyo-ro, Bundang-gu**  
**Seongnam-si, Gyeonggi-do 13494, KR**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

ES 2 962 147 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

Resina de ácido poliláctico, procedimiento de preparación de la misma, y película de embalaje que comprende la misma

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a una nueva resina de ácido poliláctico, a un procedimiento para preparar la resina de ácido poliláctico, y a una película de embalaje que la comprende. Más particularmente, la presente invención se refiere a una resina de ácido poliláctico que es útil como material de embalaje debido a sus excelentes propiedades generales que incluyen resistencia al calor y flexibilidad optimizada, a un procedimiento para preparar la resina de ácido poliláctico, y a una película de embalaje que la comprende.

10

La presente solicitud reivindica los derechos de la solicitud de patente coreana No. 10-2010-0110547, presentada el 8 de noviembre de 2010, las solicitudes de patente coreanas Nos. 10-2010-0111766 y 10-2010-0111767, presentadas el 10 de noviembre de 2010, y las solicitudes de patente coreanas Nos. 10-2010-0130215, 10-2010-0130216, 10-2010-0130217, 10-2010-0130218, y 10-2010-0130226, presentadas el 17 de diciembre de 2010.

15

**Antecedentes de la técnica**

20

La mayoría de los polímeros convencionales derivados de recursos del petróleo, tales como resinas de politereftalato de etileno (PET), de nailon, de poliolefinas y de policloruro de vinilo (PVC), se han usado para materiales para un amplio intervalo de aplicaciones tales como materiales de embalaje. Sin embargo, estos polímeros son resistentes a la biodegradación y están relacionados con problemas medioambientales como el dióxido de carbono gaseoso, que provoca el calentamiento global en los procedimientos de tratamientos de residuos. Además, ha habido amplios estudios sobre el uso de resinas a base de biomasa, incluyendo el ácido poliláctico, tras el agotamiento de los recursos del petróleo.

25

Sin embargo, puesto que el ácido poliláctico derivado de plantas es peor en resistencia al calor y en propiedades mecánicas que las resinas a base de petróleo, han existido limitaciones de las aplicaciones del plástico. Particularmente, se han hecho intentos de usar resinas de ácido poliláctico como materiales de embalaje, tales como películas de embalaje, pero han fracasado debido a la mala flexibilidad de las resinas de ácido poliláctico.

30

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

35

Sin embargo, existe poca mejora de la flexibilidad en la mayoría de las películas de embalaje que comprenden resinas de ácido poliláctico que se producen según estos procedimientos. Además, las películas de embalaje muestran una mala estabilidad ya que los plastificantes se pierden con el tiempo, y presentan las desventajas de un incremento en la turbidez junto con una disminución de la baja transparencia. En la mayoría de los casos de los procedimientos convencionales, una mejora en la flexibilidad resulta de una gran disminución en las propiedades mecánicas, la capacidad para trabajarlas, la estabilidad dimensional, y las propiedades antibloqueo, y de este modo es inadecuada para el uso en películas de embalaje. Por lo tanto, se requiere una película de ácido poliláctico que permita la producción de películas de embalaje con flexibilidad optimizada.

40

45

Además, otro problema de las resinas de ácido poliláctico reside en la mala resistencia al calor. Cuando se exponen a alta temperatura, las resinas de ácido poliláctico o las películas realizadas a partir de las mismas pueden sufrir degradación por despolimerización. El documento CN101302284 A describe un procedimiento para preparar ácido poliláctico (PLA) con alto peso molecular y alto rendimiento, en el que se usan un isocianato bifuncional, un polidiol y un sellante de isocianato para preparar un prepolímero de isocianato sellado, que se usa posteriormente para reaccionar con un prepolímero de PLA durante la extrusión en una extrusora de doble tornillo, en presencia de un estabilizador térmico y un catalizador. La introducción del poliéter flexible en el PLA mejora la tenacidad, la resistencia a la hidrólisis, la estabilidad térmica, y la duración del producto obtenido.

50

55

En consecuencia, existe una demanda continua de una película de resina de ácido poliláctico que presente una flexibilidad mejorada y que muestre unas excelentes propiedades, incluyendo propiedades mecánicas, transparencia, resistencia al calor, propiedad antibloqueo, capacidad para trabajarla, y propiedades contra la exudación.

60

**Descripción detallada de la invención**Objetivos técnicos

Por lo tanto, un objetivo es proporcionar una resina de ácido poliláctico útil como material de embalaje que muestre una flexibilidad optimizada así como propiedades generales que incluyen resistencia al calor, capacidad para

65

trabajarla, y propiedades mecánicas.

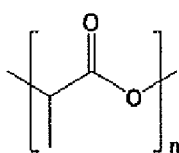
Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar la resina de ácido poliláctico.

- 5 Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una película de embalaje que comprende la resina de ácido poliláctico.

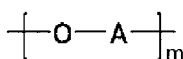
**Soluciones técnicas**

- 10 La presente invención proporciona una resina de ácido poliláctico, que comprende 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 unidas linealmente a través de un enlace de uretano, en la que la resina de ácido poliláctico presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) de 22 a 55°C:

[fórmula química 1]



- 20 [fórmula química 2]



- 25 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.

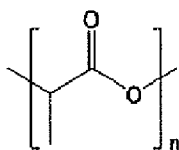
- 30 La presente invención asimismo proporciona un procedimiento para preparar una resina de ácido poliláctico, que comprende polimerizar mediante apertura de anillo un monómero que comprende por lo menos un óxido de alquileo para formar un polímero que presenta una unidad repetitiva de poliéter polioliol de la fórmula química 2; hacer reaccionar el polímero que presenta la unidad repetitiva de poliéter polioliol con un compuesto de diisocianato en presencia de un catalizador de reacción de uretano para formar un polímero que presenta una unidad repetitiva de poliuretano polioliol, en la que las unidades repetitivas de fórmula química 2 están unidas linealmente a través de un enlace de uretano; y policondensar un ácido láctico, o polimerizar mediante apertura de anillo una lactida, en presencia del polímero que presenta la unidad repetitiva de poliuretano polioliol para formar una unidad repetitiva de ácido poliláctico de la fórmula química 1.

- 35 La presente invención asimismo proporciona una película de embalaje que comprende la resina de ácido poliláctico.

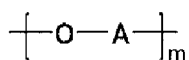
- 40 En la presente memoria en adelante, se explicará en detalle una resina de ácido poliláctico, un procedimiento para preparar una resina de ácido poliláctico, y una película de embalaje que comprende la misma según unas formas de realización específicas.

- 45 Según una forma de realización de la invención, se proporciona una resina de ácido poliláctico, que comprende 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 unidas linealmente a través de un enlace de uretano, en la que la resina de ácido poliláctico presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) de 22 a 55°C:

- 50 [fórmula química 1]



[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 comprende básicamente como segmento duro unas unidades repetitivas de ácido poliláctico representadas por la fórmula química 1. Y, el ácido poliláctico comprende una unidad repetitiva de poliuretano polioliol como segmento blando, en la que las unidades repetitivas de poliéter polioliol de fórmula química 2 están unidas linealmente a través de un enlace de uretano (-C(=O)-NH-).

15 La resina de ácido poliláctico presenta biodegradabilidad, que es característica de resinas a base de biomasa, ya que comprende las unidades repetitivas de ácido poliláctico como segmento duro. Además, según los datos experimentales obtenidos por los presentes inventores, se sugiere que la resina de ácido poliláctico parece presentar una flexibilidad mejorada (por ejemplo, una suma relativamente baja de módulo de Young medido en la dirección de la máquina y en la dirección transversal), y permitió la producción de una película con alta transparencia y baja turbidez al comprender las unidades repetitivas de poliuretano polioliol como segmento blando.

20 Además, la resina de ácido poliláctico presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) de aproximadamente 25 a 55°C, y preferentemente de aproximadamente 30 a 55°C. La resina de ácido poliláctico puede comprender un copolímero en bloque preparado copolimerizando una unidad repetitiva de ácido poliláctico con una unidad repetitiva de poliuretano polioliol, en la que las unidades repetitivas de poliéter polioliol están unidas linealmente a través de un enlace de uretano como resultado de la reacción con un compuesto de diisocianato. Se encontró que la resina de ácido poliláctico aumenta las propiedades mecánicas así como la flexibilidad de la película, y dota a la película de una temperatura de transición vítrea optimizada (Tg) de aproximadamente 25 a 55°C al comprender el copolímero en bloque.

30 Dado el intervalo de temperaturas de transición vítrea, la resina de ácido poliláctico se puede conformar en una película con flexibilidad y rigidez optimizadas que se puede usar preferentemente como película de embalaje. Si la temperatura de transición vítrea de la resina de ácido poliláctico es demasiado baja, la película puede mejorar en flexibilidad, pero presenta una rigidez excesivamente baja, y de este modo es inadecuada para la utilización como película de embalaje dada la falta de propiedad de deslizamiento, capacidad para trabajarla, estabilidad dimensional, resistencia al calor o propiedad antibloqueo. Por otro lado, la película que presenta una temperatura de transición vítrea excesivamente alta proporciona una baja flexibilidad y una rigidez excesivamente alta, de manera que se puede plegar fácilmente y las arrugas de la misma no desaparecen fácilmente. Además, puede mostrar una baja resistencia de adhesión de la interfaz adhesiva a una diana que se debe envolver. Además, la película de la resina de ácido poliláctico con una temperatura de transición vítrea demasiado alta provoca un ruido fuerte cuando se desean láminas o películas flexibles, tales como para uso en envoltorios, bolsas u otros materiales de embalaje que requieran una buena capacidad de doblado y plegado.

45 Por el contrario, la resina de ácido poliláctico según una forma de realización de la presente invención presenta la temperatura de transición vítrea optimizada y presenta las características estructurales mencionadas anteriormente, y de este modo proporciona en este momento especificaciones o condiciones adecuadas para la película optimizada con flexibilidad. Además, la película asimismo presenta una excelencia en otras propiedades físicas generales, incluyendo propiedades mecánicas, resistencia al calor, propiedad antibloqueo, y transparencia, y de este modo se puede usar preferentemente para diversos fines de embalaje.

50 La unidad repetitiva de ácido poliláctico de fórmula química 1 usada como elemento constitucional del segmento duro de la resina de ácido poliláctico según una forma de realización de la presente invención puede ser un homopolímero de ácido poliláctico o una unidad repetitiva del homopolímero. Esta unidad repetitiva de ácido poliláctico se puede obtener mediante un procedimiento típico para preparar un homopolímero de ácido poliláctico. Por ejemplo, el ácido L- o D-láctico puede formar una L- o D-lactida, un diéster cíclico de ácido láctico, que entonces se polimeriza mediante apertura de anillo en la unidad repetitiva de ácido poliláctico; o el ácido L- o D-láctico se puede polimerizar directamente en la unidad repetitiva a través de policondensación. El procedimiento de polimerización por apertura de anillo es deseable debido a que garantiza la unidad repetitiva de ácido poliláctico con un grado mayor de polimerización. Además, la unidad repetitiva de ácido poliláctico se puede preparar copolimerizando L-lactida y D-lactida en tal relación determinada para obtener el copolímero no cristalino, pero la unidad repetitiva de ácido poliláctico se prepara preferentemente mediante homopolimerización de L-lactida o D-lactida para aumentar la resistencia al calor de la película que comprende la resina de ácido poliláctico. Más específicamente, un material de L- o D-lactida con una pureza óptica de aproximadamente 98% o mayor se puede someter a polimerización por apertura de anillo para proporcionar la unidad repetitiva de ácido poliláctico. Una menor pureza óptica puede disminuir la temperatura de fusión (Tm) de la resina de ácido poliláctico.

Asimismo, la unidad repetitiva de poliuretano polioliol del segmento blando presenta una estructura en la que las unidades repetitivas de poliéter polioliol de fórmula química 2 están unidas linealmente a través de un enlace de uretano (-C(=O)-NH-). Más específicamente, la unidad repetitiva de poliéter polioliol se refiere a un polímero preparado a partir de un monómero tal como óxido de alquileo mediante (co)polimerización por apertura de anillo, o una unidad repetitiva del polímero, y puede presentar en su extremo un grupo hidroxilo. Este grupo hidroxilo terminal se puede hacer reaccionar con un compuesto de diisocianato para formar un enlace de uretano (-C(=O)-NH-) a través del cual las unidades repetitivas de poliéter polioliol se unen linealmente entre sí para proporcionar la unidad repetitiva de poliuretano polioliol. Al servir como segmento blando, la unidad repetitiva de poliuretano polioliol puede contribuir enormemente a una mejora en la flexibilidad de la película que comprende la resina de ácido poliláctico. Además, la unidad repetitiva de poliuretano polioliol puede hacer que la resina de ácido poliláctico o una película que comprenda la resina de ácido poliláctico muestre unas excelentes propiedades físicas sin deteriorar la resistencia al calor, la propiedad antibloqueo, las propiedades mecánicas, o la transparencia.

Por el contrario, ya se conocen copolímeros de ácido poliláctico que comprenden un segmento blando en el que las unidades repetitivas de poliéster polioliol están unidas a través de un enlace de uretano. Sin embargo, los copolímeros de ácido poliláctico presentan algunos problemas que disminuyen la transparencia y aumentan la turbidez de la película debido a una baja compatibilidad entre el poliéster polioliol y el ácido poliláctico. Además, los copolímeros de ácido poliláctico presentan un amplio intervalo de distribución de pesos moleculares y una baja temperatura de transición vítrea, de manera que no se pueden extruir suavemente en películas debido a una mala propiedad de fusión. Las películas asimismo son pobres en cuanto a las propiedades mecánicas, resistencia al calor, y propiedad antibloqueo.

Además, asimismo ya se conocen copolímeros de ácido poliláctico en los que se usan compuestos de isocianato trifuncionales o funcionalmente superiores para copolimerizar unidades repetitivas de poliéter polioliol con unidades repetitivas de ácido poliláctico en un patrón de ramificación, 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. Sin embargo, estos copolímeros de ácido poliláctico contienen un tamaño de bloques pequeño de las unidades repetitivas de ácido poliláctico correspondientes al segmento duro, y presentan temperaturas de transición vítrea demasiado bajas para mostrar suficiente resistencia al calor, propiedades mecánicas, y propiedad antibloqueo, y presentan un amplio intervalo de distribución de pesos moleculares, de manera que no se pueden extruir suavemente en películas debido a la mala propiedad de fusión.

Por el contrario, la resina de ácido poliláctico de una forma de realización de la presente invención, que comprende una unidad repetitiva de ácido poliláctico y una unidad repetitiva de poliuretano polioliol en la que múltiples unidades repetitivas de poliéter polioliol están unidas linealmente a través de un enlace de uretano, se puede producir en películas que muestran excelente flexibilidad debido a la unidad repetitiva de poliuretano polioliol. Además, la resina de ácido poliláctico presenta una temperatura de transición vítrea optimizada y un estrecho intervalo de distribución de pesos moleculares, y comprende un tamaño de segmento grande de unidades repetitivas de ácido poliláctico, de manera que las películas producidas a partir de ellas pueden mostrar excelentes propiedades mecánicas, resistencia al calor, y propiedad antibloqueo. En consecuencia, se encuentra que la resina de ácido poliláctico de una forma de realización de la presente invención supera los problemas que retienen los copolímeros previos, y se puede producir en películas que muestran diferentes propiedades físicas y una flexibilidad enormemente mejorada.

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

Como se explicará a continuación, la unidad repetitiva de poliuretano polioliol se refiere a un polímero en el que las unidades repetitivas de poliéter polioliol están unidas linealmente a través de un enlace de uretano, o una unidad repetitiva del polímero, y puede presentar un grupo hidroxilo en su extremo. En consecuencia, la unidad repetitiva de poliuretano polioliol 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 de aproximadamente 0.99, el número de grupos hidroxilo terminales de la unidad repetitiva de poliuretano polioliol es insuficiente (PHV < 3) de manera que la unidad repetitiva de poliuretano polioliol no puede actuar adecuadamente como un inhibidor. 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 polioliol es demasiado abundante (OHV > 21) para obtener unidades repetitivas de ácido poliláctico y resina de ácido poliláctico con alto peso molecular.

Mientras tanto, la unidad repetitiva de poliéter polioliol puede ser un (co)polímero de poliéter polioliol preparado a partir del uno o más monómeros de óxido de alquileo mediante (co)polimerización por apertura de anillo, o sus unidades repetitivas. 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 se puede ejemplificar mediante 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 con flexibilidad, afinidad por la unidad repetitiva de ácido poliláctico, y propiedad de contenido de agua, como el poliéter poliol se puede usar preferentemente una unidad repetitiva de poli(1,3-propanodiol) o politetrametilenglicol. Además, la unidad repetitiva de poliéter poliol puede presentar un peso molecular medio numérico de aproximadamente 400 a 9000, y preferentemente 1000 a 3000.

El compuesto de diisocianato puede ser cualquier compuesto que presente dos grupos isocianato, en tanto 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. Además, se pueden usar sin limitaciones particulares otros diversos compuestos de diisocianato bien conocidos por el experto en la materia. Considerando la capacidad para dotar de flexibilidad a la resina de ácido poliláctico, se prefiere el diisocianato de 1,6-hexametileno.

Mientras tanto, la resina de ácido poliláctico de una forma de realización de la presente invención puede comprender un copolímero en bloque que se copolimeriza con el segmento duro y el segmento blando mencionados anteriormente. Más específicamente, el copolímero en bloque puede presentar una estructura de manera que la unidad repetitiva de ácido poliláctico del segmento duro está enlazada a la unidad repetitiva de poliuretano poliol del segmento blando, o de manera que el grupo carboxilo terminal de la unidad repetitiva de ácido poliláctico esté unido al grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliuretano poliol a través de un enlace de éster. Por ejemplo, la estructura química del copolímero en bloque se puede representar mediante 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 comprende un copolímero en bloque que se copolimeriza con la unidad repetitiva de ácido poliláctico y la unidad repetitiva de poliuretano poliol, la resina de ácido poliláctico puede evitar la exudación de la unidad repetitiva de poliuretano poliol responsable de la flexibilidad, al tiempo que garantiza una alta transparencia, propiedades mecánicas, resistencia al calor, o propiedad antibloqueo para la película producida a partir de ella. Particularmente, la resina de ácido poliláctico en forma de un copolímero de la unidad repetitiva de ácido poliláctico y la unidad repetitiva de poliuretano poliol está optimizada en cuanto a la temperatura de transición vítrea (Tg) y a la temperatura de fusión (Tm), mejorando así la flexibilidad, la propiedad antibloqueo, y la resistencia al calor de la película.

No todas las unidades repetitivas de ácido poliláctico de la resina de ácido poliláctico necesitan estar en forma de un copolímero en bloque con la unidad repetitiva de poliuretano poliol, y por lo menos una parte de las unidades repetitivas de ácido poliláctico pueden no estar enlazadas a la unidad repetitiva de poliuretano poliol, 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 en bloque existe junto con un polímero de la unidad repetitiva de ácido poliláctico que permanece sin acoplarse con la unidad repetitiva de poliuretano, es decir, un homopolímero de ácido poliláctico.

Sobre la base de su peso total (el peso del copolímero en bloque, y opcionalmente, más el peso del homopolímero de ácido poliláctico cuando existe), la resina de ácido poliláctico puede contener el segmento duro en una cantidad de aproximadamente 80 a 95% en peso y el segmento blando en una cantidad de aproximadamente 5 a 20% en peso, preferentemente el segmento duro en una cantidad de aproximadamente 82 a 92% en peso y el segmento blando en una cantidad de aproximadamente 8 a 18% en peso, y más preferentemente, el segmento duro en una cantidad de aproximadamente 85 a 90% en peso y el segmento blando en una cantidad de aproximadamente 10 a 15% en peso.

Si el contenido del segmento blando es demasiado elevado, es difícil proporcionar una resina de ácido poliláctico de alto peso molecular, lo que puede dar como resultado el deterioro de las propiedades mecánicas tal como la resistencia de la película. Además, el alto contenido del segmento blando reduce la temperatura de transición

- vítrea, ejerciendo un efecto negativo sobre el deslizamiento, la capacidad para trabajarla o la estabilidad dimensional, y la propiedad antibloqueo de la película a usar en el embalaje. Por otro lado, el pequeño contenido del segmento blando imparte una limitación a la flexibilidad de la resina de ácido poliláctico y la película de la misma. Particularmente, la temperatura de transición vítrea de la resina de ácido poliláctico aumenta excesivamente si el segmento blando está contenido en una relación pequeña, de manera que la película puede degradarse en cuanto a la flexibilidad, y es difícil que la unidad repetitiva de poliuretano poliol del segmento blando funcione apropiadamente como iniciador, lo que da como resultado una tasa de conversión de polimerización decreciente o impide la formación de resina de ácido poliláctico de alto peso molecular.
- La resina de ácido poliláctico puede comprender además un estabilizante fosforado y/o un antioxidante para evitar que el segmento blando sufra oxidación o degradación térmica. Los ejemplos del antioxidante son antioxidantes de fenoles impedidos, antioxidantes de aminas, antioxidantes de tipo tío, o antioxidantes de tipo fosfato. Los estabilizantes y antioxidantes adecuados son bien conocidos por los expertos en la materia.
- Además del estabilizante y del antioxidante, la resina de ácido poliláctico puede contener diversos aditivos, tal como un plastificante, un estabilizante de la luz UV, un agente de bloqueo del color, un agente antibrillo, un desodorante, un retardante de la llama, un agente contra el desgaste, un agente antiestático, un agente de liberación, un antioxidante, un intercambiador de iones, un pigmento colorante, y partículas inorgánicas u orgánicas, en una cantidad tal que no tenga influencias negativas sobre las propiedades físicas de la resina.
- Los ejemplos del plastificante incluyen plastificantes de éster de ácido ftálico, tales como éster dietílico del ácido ftálico, éster dioctílico del ácido ftálico, y éster dicitclohexílico del ácido ftálico; plastificantes de éster de ácido dibásico alifático, tales como éster di-1-butílico del ácido adípico, éster di-n-octílico del ácido adípico, éster di-n-butílico del ácido sebácico, y éster di-2-etilhexílico del ácido azelaico; plastificantes de éster de ácido fosfórico, tales como éster difenílico y 2-etilhexílico del ácido fosfórico, y éster difenílico y octílico del ácido fosfórico; plastificantes de éster de ácido carboxílico polihidroxilado, tales como éster tributílico del ácido acetilcátrico, éster tri-2-etilhexílico del ácido acetilcátrico, y éster tributílico del ácido cítrico; plastificantes de éster alifático, tales como éster metílico del ácido acetilricinoleico, y éster amílico del ácido esteárico; plastificantes de éster de alcohol polihidroxilado, tal como triacetato de glicerina; y plastificantes epoxídicos, tales como aceite de soja epoxilado, aceite de semilla de linaza epoxilado, éster butílico de ácido graso, y éster octílico de ácido esteárico epoxilado. Y los ejemplos de los pigmentos colorantes son pigmentos inorgánicos tales como negro de humo, óxido de titanio, y óxido de cinc; y pigmentos orgánicos tales como cianinas, fosforados, quininas, perinonas, isoindolinonas, y tioíndigos. Las partículas inorgánicas u orgánicas se pueden usar para mejorar la película en cuanto a 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 las resinas de ácido poliláctico o sus películas, y sus tipos y rutas de adquisición son bien conocidos por el experto en la materia.
- La resina de ácido poliláctico, por ejemplo el copolímero en bloque contenido en ella, puede presentar un peso molecular medio numérico de aproximadamente 50,000 a 200,000, y preferentemente de aproximadamente 50,000 a 150,000. Asimismo, la resina de ácido poliláctico puede presentar un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 100,000 a 400,000, y preferentemente de aproximadamente 100,000 a 320,000. Los pesos moleculares influyen en la capacidad para trabajarla o en las propiedades mecánicas de la resina de ácido poliláctico. Cuando el peso molecular es demasiado pequeño, la resina de ácido poliláctico se procesa mal 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 deficientes, tal como la resistencia. Por otro lado, cuando el peso molecular es excesivamente alto, la resina se puede procesar en una película con un rendimiento pobre en un procedimiento de fusión, debido a que su viscosidad en estado fundido es demasiado alta.
- La resina de ácido poliláctico, por ejemplo el copolímero en bloque contenido en ella, puede presentar una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ), definida como una relación de peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) a peso molecular medio numérico, de aproximadamente 1.60 a 2.20, y preferentemente de aproximadamente 1.80 a 2.15. Dada tal distribución estrecha de pesos moleculares, la resina de ácido poliláctico presenta una viscosidad en estado fundido apropiada y propiedades de fusión de manera que se puede procesar y extruir en películas en un procedimiento de fusión. Además, en la película obtenida de la resina de ácido poliláctico se puede encontrar una propiedad física elevada, tal como la resistencia. Por el contrario, cuando la distribución de pesos moleculares es demasiado estrecha (pequeña), la resina de ácido poliláctico puede ser difícil de procesar en una película debido a que su viscosidad en estado fundido es demasiado elevada a una temperatura de procesamiento para la extrusión. Por otro lado, cuando la distribución de pesos moleculares es demasiado amplia (grande), la película puede volverse deficiente en cuanto a propiedades físicas tales como la resistencia, y la resina puede ser difícil de producir en películas o se puede extruir mal en una película debido a que su viscosidad en estado fundido es demasiado pequeña.
- Asimismo, en cuanto a la temperatura de fusión ( $T_m$ ) de la resina de ácido poliláctico, la resina de ácido poliláctico puede presentar aproximadamente una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de 160 a 178°C, y preferentemente de

aproximadamente 165 a 175°C. Si la temperatura de fusión es demasiado baja, la película realizada a partir de la resina de ácido poliláctico puede ser deficiente en cuanto a la resistencia al calor, y si la temperatura de fusión es excesivamente alta, la resina de ácido poliláctico requiere una temperatura elevada para un procesamiento de fusión tal como la extrusión, o aumenta la viscosidad, haciendo así difícil de extruir la resina en películas. Sin embargo, al estar optimizada en cuanto a la temperatura de fusión así como a la temperatura de transición vítrea, la resina de ácido poliláctico muestra una excelente capacidad para trabajarla durante un procedimiento de fusión, y de este modo se puede procesar en películas de embalaje con una flexibilidad optimizada y excelentes propiedades físicas, incluyendo la resistencia al calor.

La resina de ácido poliláctico satisface la relación definida por la siguiente fórmula de ecuación 1:

[Fórmula de ecuación 1]

$$\text{aproximadamente } 75,000 \leq [(W_L/144.125)/(W_P/Mw_P)] * 144.125 + Mw_P \leq \text{aproximadamente } 220,000$$

en la que  $W_L$  y  $W_P$  representan partes en peso del segmento duro y del segmento blando, respectivamente, en base a 100 partes en peso de la resina de ácido poliláctico, y  $Mw_P$  representa un peso molecular medio numérico del segmento blando.

Cuando la resina de ácido poliláctico satisface la relación definida por la fórmula de ecuación 1, y su valor está comprendido dentro del intervalo de aproximadamente 75,000 a 220,000, o preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 80,000 a 200,000, las propiedades generales de la resina, tales como los contenidos del segmento duro y del segmento blando, el peso molecular de cada segmento, y el peso molecular de toda la resina de ácido poliláctico, se pueden optimizar. En consecuencia, la película realizada a partir de la resina de ácido poliláctico se puede mejorar adicionalmente en cuanto a la flexibilidad, y puede mostrar propiedades físicas optimizadas para un material de embalaje, tales como propiedades mecánicas, transparencia, resistencia al calor, propiedad antibloqueo, y capacidad para trabajarla.

Sin embargo, una resina de ácido poliláctico que no satisface la relación definida por la fórmula de ecuación 1 es significativamente mala en flexibilidad o propiedades mecánicas, o no puede garantizar una viscosidad en estado fundido apropiada y propiedades de fusión en un procedimiento de fusión, tal como extrusión, y por lo tanto, la capacidad para trabajar la resina en una película se puede deteriorar enormemente. De forma particular, la unidad repetitiva de poliuretano polioliol del segmento blando puede actuar como un inhibidor para polimerizar la unidad repetitiva de ácido poliláctico del segmento duro, y cuando la resina de ácido poliláctico no satisface la relación definida por la fórmula de ecuación 1, el iniciador no puede actuar apropiadamente o puede sobreactuar. De este modo, cuando la película se obtiene mediante la resina de ácido poliláctico que no satisface la relación definida por la fórmula de ecuación 1, la película puede mostrar propiedades físicas generales muy pobres, tales como propiedades mecánicas y capacidad para trabajarla, o puede presentar una flexibilidad deteriorada debido a un contenido insuficiente del segmento blando.

Mientras tanto, según otra forma de realización de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar la resina de ácido poliláctico. El procedimiento comprende: polimerizar mediante apertura de anillo un monómero que comprende por lo menos un óxido de alquileo para formar un polímero que presenta una unidad repetitiva de poliéter polioliol de la fórmula química 2; hacer reaccionar el polímero que presenta la unidad repetitiva de poliéter polioliol con un compuesto de diisocianato en presencia de un catalizador de reacción de uretano para formar un polímero que presenta una unidad repetitiva de poliuretano polioliol en la que las unidades repetitivas de fórmula química 2 están unidas linealmente a través de un enlace de uretano; y policondensar un ácido láctico o polimerizar mediante apertura de anillo una lactida en presencia del polímero que presenta la unidad repetitiva de poliuretano polioliol para formar una unidad repetitiva de ácido poliláctico de la fórmula química 1.

Según el procedimiento de preparación, la resina de ácido poliláctico se puede obtener mediante el segmento duro que comprende las unidades repetitivas de ácido poliláctico representadas por la fórmula química 1, y el segmento blando que comprende las unidades repetitivas de poliuretano polioliol. Es decir, las unidades repetitivas de poliéter polioliol de fórmula química 2 se pueden unir linealmente a través de un enlace de uretano (-C(=O)-NH-) como resultado de una reacción con un compuesto de diisocianato. Además, el grupo hidroxilo terminal del polímero actúa como un iniciador para la policondensación del ácido láctico o la polimerización por apertura de anillo de la lactida, formando así la unidad repetitiva de ácido poliláctico, y se puede preparar la resina de ácido poliláctico que comprende la unidad repetitiva de ácido poliláctico como segmento duro y la unidad repetitiva de poliuretano polioliol como segmento blando.

Particularmente, la resina de ácido poliláctico preparada usando el procedimiento puede mostrar propiedades físicas, tal como temperatura de transición vítrea, necesarias para una película de embalaje según una forma de realización de la presente invención, permitiendo así la producción de películas de embalaje provistas de propiedades físicas excelentes. Asimismo, la resina de ácido poliláctico según la forma de realización de la presente invención se puede producir de forma continua con un alto rendimiento.

Las excelentes propiedades tales como la temperatura de transición vítrea no se pueden medir en una resina de ácido poliláctico que se prepara usando un procedimiento distinto del procedimiento de la forma de realización de la presente invención, por ejemplo introduciendo una unidad repetitiva de poliéster polioliol en lugar de la unidad repetitiva de poliéter polioliol, o polimerizando poliéter polioliol con ácido láctico antes de la extensión de la cadena.

5 El control del peso molecular de toda la resina de ácido poliláctico, del peso molecular del poliéter polioliol, o de la cantidad del polímero que contiene la unidad repetitiva de poliuretano polioliol correspondiente al contenido del segmento blando puede ser un factor principal para preparar la resina de ácido poliláctico que satisface la temperatura de transición vítrea mencionada anteriormente. Además, la resina de ácido poliláctico que satisface la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión mencionadas anteriormente se puede preparar controlando la pureza óptica de los isómeros de lactida L-lactida y D-lactida, por ejemplo hasta más de aproximadamente 98%, preferentemente aproximadamente 99%, y todavía más preferentemente aproximadamente 99.5%. Pero, el peso molecular de la resina de ácido poliláctico y el contenido y la pureza óptica del segmento blando, y sus intervalos, son los mismos como se describen anteriormente, por lo que se omite una descripción detallada de los mismos.

A continuación se explica en detalle el procedimiento de preparación de la resina de ácido poliláctico.

20 En primer lugar, por lo menos un monómero, tal como óxido de alquileo, se puede (co)polimerizar mediante polimerización por apertura de anillo para formar un (co)polímero que presenta unidades repetitivas de poliéter polioliol. Esto se puede obtener usando un procedimiento de polimerización típica de (co)polímeros de poliéter polioliol.

25 Entonces, el (co)polímero que presenta una unidad repetitiva de poliéter polioliol, un compuesto de diisocianato y un catalizador de reacción de uretano se cargan en un reactor, y se someten a una reacción mientras se calienta y se agita. Mediante 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 la que las unidades repetitivas de poliéter polioliol están unidas linealmente a través de un enlace de uretano, y sirve como 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 unidas linealmente a través de un enlace de uretano (U), y que presenta las unidades repetitivas de poliéter polioliol en ambos extremos terminales.

35 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. Además, la reacción de uretano se puede obtener en 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 se pueden hacer reaccionar a 70 - 80°C durante 1 - 5 h 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.

40 Subsiguientemente, una resina de ácido poliláctico según una forma de realización de la presente invención, particularmente en un copolímero en bloque, se puede obtener policondensando el ácido láctico (D o L) o polimerizando mediante apertura de anillo lactida (D o L) en presencia del (co)polímero que presenta una unidad repetitiva de poliuretano polioliol. Es decir, durante esta polimerización, se forma una unidad repetitiva de ácido poliláctico como segmento duro para producir la resina de ácido poliláctico en la que por lo menos una parte de la unidad repetitiva de ácido poliláctico está asociada con la unidad repetitiva de poliuretano polioliol para formar un copolímero en bloque. Por ejemplo, el grupo carboxilo terminal de la unidad repetitiva de ácido poliláctico puede formar un enlace de éster con el grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliuretano polioliol para producir el copolímero en bloque. Como resultado, se puede obtener el copolímero en bloque según una forma de realización de la presente invención que es bastante diferente en estructura y temperatura de transición vítrea 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. De forma particular, el copolímero en bloque según una forma de realización puede comprender un bloque (segmento duro) en el que las unidades repetitivas de ácido poliláctico están unidas entre sí en una unidad de masa (peso molecular) relativamente grande, de manera que una película obtenida de la resina de ácido poliláctico que comprende el copolímero en bloque puede presentar una distribución estrecha de pesos moleculares y una Tg apropiada, y de este modo puede exhibir excelentes propiedades mecánicas y resistencia al calor. Por el contrario, debido a que los copolímeros convencionales deberían presentar una estructura en la que las unidades repetitivas de ácido poliláctico con una masa pequeña (peso molecular) están distribuidas de forma alterna y al azar junto con unidades repetitivas de poliéter polioliol, las películas obtenidas de ellos no pueden satisfacer las propiedades mencionadas anteriormente tales como temperatura de transición vítrea, y presentan malas propiedades mecánicas o resistencia al calor.

65 La polimerización por apertura de anillo de lactida se puede llevar a cabo 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. Preferentemente, como catalizador metálico,

se puede usar octoato estannoso, tetraisopropóxido de titanio, o triisopropóxido de aluminio. Como se describe anteriormente, el catalizador se puede usar junto con un antioxidante, para evitar que la resina de ácido poliláctico sufra amarillamiento, y para garantizar un aspecto excelente de la resina de ácido poliláctico.

5 Asimismo, la formación de la unidad repetitiva de ácido poliláctico, por ejemplo mediante polimerización por apertura de anillo de lactida, se puede llevar a cabo continuamente en el mismo reactor que la reacción de uretano. Es decir, un polímero de poliéter poliol se puede hacer reaccionar con un diisocianato para formar un polímero que  
10 presenta una unidad repetitiva de poliuretano poliol, después se pueden añadir al mismo reactor monómeros tales como lactida y un catalizador, para formar la unidad repetitiva de ácido poliláctico. A este respecto, el polímero que  
15 presenta una unidad repetitiva de poliuretano poliol puede actuar como un iniciador, permitiendo así la producción sucesiva de la unidad repetitiva de ácido poliláctico y la resina de ácido poliláctico con alto rendimiento.

Al comprender un copolímero en bloque que comprende los segmentos duros y los segmentos blandos, la resina de ácido poliláctico puede ser biodegradable y exhibir una flexibilidad mejorada. Además, esta estructura puede  
20 minimizar la exudación del segmento blando que es responsable de la flexibilidad, y puede evitar la reducción inducida por el segmento blando de las propiedades mecánicas, resistencia al calor, transparencia o propiedad de turbidez.

Además, al estar diseñada para presentar propiedades físicas que incluyen temperatura de transición vítrea y opcionalmente temperatura de fusión, la resina de ácido poliláctico de la presente invención puede garantizar una  
25 flexibilidad y rigidez optimizadas para la película obtenida de ella, y mostrar una excelente capacidad para ser trabajada para un procedimiento de fusión, propiedad antibloqueo, y resistencia al calor. En consecuencia, la resina de ácido poliláctico se puede aplicar preferentemente a materiales de embalaje tales como películas de embalaje.

De este modo, según otra forma de realización de la invención, se proporciona una película de embalaje que  
30 comprende la resina de ácido poliláctico. La película de embalaje realizada a partir de la resina de ácido poliláctico puede presentar propiedades mecánicas superiores, resistencia al calor, propiedad antibloqueo y transparencia, y exhibir flexibilidad y rigidez optimizadas para ser aplicada a la película de embalaje en diversos campos.

La película de embalaje puede presentar diversos grosores dependiendo de sus usos, y un grosor de 5 a 500  $\mu\text{m}$ .  
35 Por ejemplo, cuando la película de embalaje se usa como una película de envoltura o una cubierta, preferentemente puede presentar un grosor de 5 a 100  $\mu\text{m}$  en términos de flexibilidad, capacidad para ser trabajada y resistencia, más preferentemente 7 a 50  $\mu\text{m}$ , y aún más preferentemente 7 a 30  $\mu\text{m}$ .

Y, cuando la película de embalaje con dimensiones de 10 mm de ancho y 150 mm de largo se somete a una prueba de tracción usando Instron 1123 UTM a una temperatura de 20°C, una humedad relativa de 65%, y una velocidad de estirado de 300 mm/min con una distancia entre mordazas de 100 mm, la película de embalaje puede mostrar  
40 un módulo de Young total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de aproximadamente 350 a 750 kgf/mm<sup>2</sup>, preferentemente de aproximadamente 450 a 650 kgf/mm<sup>2</sup>, y más preferentemente de aproximadamente 500 a 600 kgf/mm<sup>2</sup>. Este intervalo del módulo de Young total puede reflejar la flexibilidad y rigidez optimizadas de las películas de embalaje, que parecen resultar de las características estructurales y temperatura de transición vítrea satisfechas por la resina de ácido poliláctico.

Sin embargo, cuando el módulo de Young total es demasiado bajo, la película puede sufrir fenómenos de extensión o desprendimiento durante un procedimiento de formación de la película, y mostrar mala capacidad para ser  
45 trabajada, permeabilidad a los gases, propiedad de deslizamiento, o estabilidad dimensional. Además, la propiedad de deslizamiento deficiente provoca una mala propiedad de liberación, haciendo difícil el uso de la película como película de envoltorio. El módulo de Young total de una película que es más pequeño que el límite inferior es incapaz de empaquetar apropiadamente un objeto tal como un recipiente, un bien o un alimento, debido a que se puede deformar antes de envolver al objeto. Por otro lado, cuando el módulo de Young total de la película es  
50 demasiado elevado, puede permanecer una línea de plegamiento que proporciona un mal aspecto una vez que se forma en la película durante el embalaje, o la película puede dificultar el embalaje debido a que la película no se dobla fácilmente según la forma del objeto que se debe envasar.

Y, la película de embalaje puede presentar una resistencia a la tracción inicial de 10 kgf/mm<sup>2</sup> o mayor tanto en la  
55 dirección de la máquina como en la dirección transversal, preferentemente una resistencia a la tracción inicial de aproximadamente 12 kgf/mm<sup>2</sup> o mayor, y más preferentemente una resistencia a la tracción inicial de aproximadamente 15 kgf/mm<sup>2</sup> a aproximadamente 30 kgf/mm<sup>2</sup>, según se mide en las mismas condiciones que para el módulo de Young. Si la resistencia a la tracción inicial no alcanza el valor inferior, la película puede mostrar una baja capacidad para trabajarla y se puede rasgar fácilmente, proporcionando un riesgo elevado de daño del  
60 contenido embalaje con ella.

Asimismo, cuando se trata durante 1 h en un horno de viento caliente a 100°C, la película de embalaje puede mostrar una pérdida de peso de aproximadamente 3% en peso o menos, preferentemente de aproximadamente 0.01 a 3.0% en peso, y más preferentemente de aproximadamente 0.05 a 1.0% en peso. Esta propiedad puede  
65 indicar que la película de embalaje puede presentar excelentes propiedades de resistencia al calor y antiexudación. Cuando la tasa de pérdida de peso es mayor que 3% en peso, la película puede presentar mala estabilidad

dimensional, y los plastificantes, monómeros residuales, o aditivos pueden exudar de la película, contaminando el contenido embalaje con la película.

5 La película de embalaje puede mostrar una turbidez de aproximadamente 3% o menos, y una transmitancia de luz de aproximadamente 85% o mayor. Preferentemente, puede presentar una turbidez de aproximadamente 2% o menos con una transmitancia de luz de aproximadamente 90% o mayor, y más preferentemente una transmitancia de aproximadamente 1% o menos con una transmitancia de luz de aproximadamente 92% o mayor. Si la turbidez es demasiado elevada o la transmitancia de luz es demasiado baja, la película puede dificultar la identificación fácil del contenido embalaje con ella, y no permite un aspecto vívido de una imagen impresa cuando se aplica a una película de múltiples capas que presenta una capa de impresión.

10 La película de embalaje puede estar provista de una propiedad necesaria para materiales de embalaje de alimentos, tal como termosellabilidad, barrera a gases frente a vapor de agua, oxígeno o ácido carbónico gaseoso, capacidad de liberación, capacidad para ser impresa, y similares, que se requiere para la película de embalaje, en tanto que no se deterioren las ventajas de la película de embalaje. Para esto, el polímero responsable de tal propiedad puede combinarse con la película, o se puede aplicar a por lo menos una superficie de la película de embalaje una resina termoplástica tal como una resina acrílica, una resina de poliéster, una resina de silicio, una resina de poliéster, o una resina de silicio, o un agente antiestático, un tensioactivo, y/o un agente de liberación. Asimismo, la película de embalaje se puede conformar en una película de múltiples capas mediante coextrusión de otras películas, tal como un sellante de poliolefina. La película de embalaje se puede conformar igualmente en una película de múltiples capas mediante adhesión o laminación.

15 Mientras tanto, se puede usar un procedimiento típico para fabricar la película de embalaje mencionada anteriormente. Por ejemplo, la resina de ácido poliláctico se puede conformar en una película orientada (una película estirada) mediante un procedimiento de inflado, un procedimiento de estirado biaxial secuencial, o un procedimiento de estirado biaxial concurrente, seguido del termoendurecimiento. A este respecto, la formación de una 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 en T, enfriando y solidificando después el extrusado similar a una lámina para formar una película no orientada (película no estirada), y estirando la película no orientada tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.

20 Las condiciones de estiramiento de la película se pueden ajustar apropiadamente dependiendo de la termocontractibilidad, la estabilidad dimensional, la resistencia, y el módulo de Young. Por ejemplo, teniendo en cuenta la resistencia y la flexibilidad del producto final, la temperatura de estirado se puede ajustar preferentemente en un punto entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de cristalización de la resina de ácido poliláctico. Además, la relación de estirado se puede establecer para que sea de aproximadamente 1.5 a 10 veces para cada dirección, o puede diferir de la dirección de la máquina a la dirección transversal.

25 Tras la formación de la película orientada, la película de embalaje se puede lograr finalmente mediante termoendurecimiento, y el termoendurecimiento se realiza preferentemente a 100°C o más durante aproximadamente 10 s para la resistencia y la estabilidad dimensional de la película.

30 Incluso después de haber sido almacenada durante un largo período de tiempo, la película de embalaje puede presentar una excelente flexibilidad y transparencia, y mostrar suficientes propiedades mecánicas tales como resistencia y propiedad antiexudación. Además, la película puede presentar biodegradabilidad, que es característica de la resina de ácido poliláctico. Por lo tanto, la película de embalaje se puede aplicar preferentemente a diversos campos de embalaje. Por ejemplo, la película de embalaje se puede aplicar a materiales de embalaje industriales que incluyen películas múltiples agrícolas, láminas para proteger la pintura en automóviles, envoltorios para basura, y envoltorios para compost, además de usarla, por ejemplo, como envoltorios y sobres para bienes de consumo diario o alimentos, y alimentos refrigerados/congelados, películas retráctiles para envolver, películas para empaquetar, películas sanitarias tales como compresas sanitarias o pañales, y películas de bandeja para envasar dulces.

### 55 Efecto ventajoso de la invención

60 Como se describió anteriormente, la presente invención proporciona una resina de ácido poliláctico y una película de embalaje que presenta biodegradabilidad que es característica de la resina de ácido poliláctico y está optimizada en cuanto a flexibilidad y rigidez al tiempo que muestra excelentes propiedades físicas que incluyen propiedades mecánicas, resistencia al calor, transparencia, propiedad antibloqueo, y propiedad antiexudación. Por lo tanto, la película de ácido poliláctico y la película de embalaje se pueden aplicar a los diversos campos como materiales de embalaje, sustituyendo a películas de embalaje realizadas a partir de resinas a base de petróleo y contribuyendo enormemente a la prevención de la contaminación medioambiental.

### 65 Detalles para poner en práctica la invención

La presente invención se explicará en detalle haciendo referencia a los ejemplos siguientes. Sin embargo, estos

ejemplos son únicamente ilustrativos de la invención, y no limitativos del alcance de la invención.

\* Definiciones de propiedades físicas y procedimientos de medida: las propiedades físicas señaladas en los siguientes Ejemplos se definen y se miden como sigue.

5 (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 polioli (o (co)polímero)" para una reacción para formar unidades repetitivas de poliuretano polioli.

10 (2) OHV (mg de KOH/g): medido disolviendo la unidad repetitiva de poliuretano polioli (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 polioli (o (co)polímero).

15 (3) Mw y Mn (g/mol) y distribución de pesos moleculares (Mw/Mn): medidos 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). Se usó poliestireno como material estándar para determinar el peso molecular medio ponderal (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn). La distribución de pesos moleculares se calculó a partir de Mw y Mn.

20 (4) Tg (temperatura de transición vítrea, °C): medida con un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por TA instruments) mientras se enfría la muestra fundida, y después se incrementa 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.

25 (5) Tm (temperatura de fusión, °C): medida con un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por TA instruments) mientras se enfría la muestra fundida, y elevando después la temperatura de la muestra a una velocidad de 10°C/min. La Tm se determinó a partir del valor máximo del pico endotérmico de fusión del cristal.

30 (6) Mw<sub>p</sub> (g/mol) y fórmula de ecuación 1: Mw<sub>p</sub> se midió aplicando una disolución al 0.5% en peso de unidad repetitiva de poliuretano polioli (o (co)polímero) en THF y cromatografía de permeación en gel (fabricada por Viscotek TDA 305, Columna: Shodex LF804 \* 2ea). Se usó poliestireno como material estándar para determinar el peso molecular medio numérico (Mw<sub>p</sub>) del segmento blando. El peso molecular medio numérico del segmento blando, y el contenido de cada segmento, se sustituyeron en la fórmula de ecuación 1 para calcular el valor.

[Fórmula de ecuación 1]

40 
$$75,000 \leq [(W_L/144.125)/(W_P/Mw_P)] * 144.125 + Mw_P \leq 220,000$$

en la que W<sub>L</sub> y W<sub>P</sub> son partes en peso de un segmento duro y un segmento blando, respectivamente, sobre la base de 100 partes en peso de la resina de ácido poliláctico, y Mw<sub>p</sub> es el peso molecular medio numérico del segmento blando.

45 (7) Contenido de unidad repetitiva de poliuretano polioli (% en peso): El contenido de unidad repetitiva de poliuretano polioli en la resina de ácido poliláctico preparada se midió usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de 600 MHz.

50 (8) Estado de extrusión y viscosidad en estado fundido: La resina de ácido poliláctico se extruyó a 200 ~ 250°C en una fase de lámina usando una extrusora de un solo tornillo de 30 mm equipada con una matriz en T, y la lámina extrusada se depositó electrostáticamente sobre un tambor de moldeado enfriado hasta 5°C. En este momento, la viscosidad en estado fundido de la lámina extruida se midió usando un reómetro Physica (Physica, EE. UU.). En detalle, mientras se mantiene la temperatura inicial del extrusado, 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 del complejo (Pa·s) de la resina fundida se midió con el reómetro Physica. Los estados de viscosidad en estado fundido (estados de extrusión) se evaluaron según los siguientes estándares.

60 ⊙: la viscosidad en estado fundido es suficientemente buena para llevar a cabo el bobinado alrededor del tambor de enfriamiento, ◐: la viscosidad en estado fundido es ligeramente baja, y el bobinado es posible aunque difícil, x: la viscosidad en estado fundido es demasiado baja para el bobinado.

65 (9) Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm<sup>2</sup>) MD, TD: Una muestra de película de 150 mm de largo y 10 mm de ancho se acondicionó a una temperatura de 20°C y una humedad de 65% HR durante 24 h, y la

resistencia a la tracción se midió según ASTM D638 usando una máquina de ensayo Universal (fabricada por INSTRON) a una velocidad de estirado de 300 mm/min, con una distancia de 100 mm entre mordazas. 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

(10) Relación de alargamiento (%) MD, TD: La relación de alargamiento se determinó en el momento en el que la película se rasgó bajo la misma condición que en el ensayo de resistencia a la tracción de (9). 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

(11) F5 (kgf/mm<sup>2</sup>) MD, TD: en la curva de tensión-deformación obtenida en el ensayo de resistencia a la tracción de (9), se determinó un valor tangencial en un punto de tensión de 5% de deformación, y de la pendiente tangencial se obtuvo un valor de tensión a un 5% de alargamiento. 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

(12) F100 (kgf/mm<sup>2</sup>) MD: En la curva de tensión-deformación obtenida en el ensayo de resistencia a la tracción de (9), se determinó un valor tangente en un punto de tensión de 100% de deformación, y de la pendiente tangencial se obtuvo un valor de tensión a un 100% de alargamiento. 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

(13) Módulo de Young (kgf/mm<sup>2</sup>) MD, TD: La misma muestra de película que en el ensayo de resistencia a la tracción de (9) se midió para determinar el módulo de Young según ASTM D638 usando UTM (fabricada por INSTRON) a una velocidad de estirado de 300 mm/min con una distancia entre mordazas de 100 mm. Se expresó un valor medio de cinco medidas. Como módulo de Young, particularmente, una suma de 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 valor más bajo del módulo de Young puede indicar una mayor flexibilidad. MD y TD representan la dirección de la máquina y la dirección transversal de la película, respectivamente.

25

30

(14) Patrón de onda (línea horizontal): Los grados de los patrones de onda que se producen debido a una diferencia en la viscosidad en estado fundido cuando se combinan y extruyen en una película dos tipos de resinas con diferentes pesos moleculares o una resina y un plastificante se evalúan en una muestra de película de tamaño A4 según los siguientes criterios:

35

⊙: sin patrones de ondas (líneas horizontales), ◦: hasta 3 patrones de ondas (líneas horizontales), x: 5 o más patrones de ondas (líneas horizontales).

40

(15) Tasa de pérdida de peso a 100°C (%): Una muestra de película se acondicionó durante 24 h a 23°C y 65% de HR, y se pesó antes del tratamiento térmico. Después, se trató durante 60 min en un horno de aire caliente a 100°C, y nuevamente se acondicionó bajo las mismas condiciones como en el pretratamiento térmico, y se pesó. Se calcularon los porcentajes del peso antes del tratamiento con respecto a los cambios entre los procedimientos de pre- y postratamiento.

45

(16) Picaduras y antiexudación: Después del tratamiento térmico de (15), la superficie de la muestra de película se observó para examinar la generación de picaduras. Además, se evaluó la exudación del plastificante de bajo peso molecular sobre la superficie de la película con sensación táctil sobre una muestra de película de tamaño A4 según los siguientes criterios:

50

⊙: sin picaduras ni exudación, ◦: hasta 5 picaduras o exudación observadas, pero no graves, x: 5 o más picaduras o exudación grave.

55

(17) 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 turbidez en tres puntos diferentes según JIS K7136 usando un turbidímetro (modelo Japan NDH2000).

60

(18) Propiedad antibloqueo: La superficie antiestática de una muestra de película se hizo coincidir con la superficie de impresión usando un estampado de lámina de tipo COLORIT P (Kurz), y se dejó durante 24 h a 40°C a una presión de 1 kg/cm<sup>2</sup>, y después se observó el bloqueo entre la capa antiestática y la superficie de impresión. Sobre la base de la observación, se evaluó la propiedad antibloqueo de la película entre la capa antiestática (capa A) y la superficie de impresión de la lámina de transferencia en molde, según los siguientes criterios. El comportamiento práctico se garantiza mediante por lo menos o.

65

⊙: sin cambios, ◦: ligero cambio de la superficie (menos de 5%), x: defoliada en un 5% o más.

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

- 5 1. Unidad repetitiva de poliéter poliol (o (co)polímero) o correspondientes de la misma
  - PPDO 2.4: poli(1,3-propanodiol); peso molecular medio numérico 2400
  - PPDO 2.0: poli(1,3-propanodiol); peso molecular medio numérico 2000
  - 10 - 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
  - 15 - PTMEG 1.0: politetrametilenglicol; peso molecular medio numérico 1000
  - PEG 8.0: polietilenglicol; peso molecular medio numérico 8000
  - 20 - PBSA 11.0: 1,4-butanodiol, y poliéster poliol alifático preparado a partir de ácido succínico y ácido adípico mediante condensación; peso molecular medio numérico 11,000
2. Compuesto de diisocianato (o isocianato trifuncional o superior)
  - 25 - HDI: diisocianato de hexametileno
  - D-I75: Bayer, Desmodur L75 (TRIMETILOLPROPANO + 3 diisocianato de tolueno)
3. Monómero de lactida
  - 30 - L- o D-lactida: producto de Purac, pureza óptica de 99.5% o mayor
4. Antioxidantes, etc.
  - 35 - TNPP: fosfito de tris(nonilfenilo)
  - U626: difosfito de bis(2,4-di-*t*-butilfenilo) y de pentaeritritol
  - S412: tetraquis[metano-3-(lauril)propionato]metano
  - 40 - PEPQ: éster tetraquis[2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenílico] del ácido (1,1'-bifenil)-4,4'-diilbifosfonoso
  - I-1076: 3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo
  - 45 - O3: éster glicólico del bis[ácido (3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-*tert*-butil-fenil)butanoico]

#### A. Preparación de resinas de ácido poliláctico A~E, J y N

50 Según las instrucciones mostradas en la tabla 1 a continuación, los agentes reaccionantes y el catalizador se prepararon 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. Como catalizador, se usó dilaurato de dibutilestaño, en una cantidad de 130 ppmw en base al 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 después se alimentaron 4 kg de L- o D-lactida al reactor, seguido del lavado durante cinco veces con nitrógeno.

55 Posteriormente, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente la L- o D-lactida, y se introdujo en el reactor, a través de la entrada de catalizador, una disolución de 120 ppmw del catalizador 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, tras lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmw a través de la entrada de catalizador, y se mezcló con la mezcla de reacción para inactivar el catalizador. Tras la desactivación del catalizador, se aplicó vacío hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, para eliminar L- o D-lactida no relacionada (aproximadamente 5% en peso del peso alimentado inicialmente). Los parámetros de peso molecular, la conformidad con la relación definida mediante la fórmula matemática 1, y las  $T_m$  y  $T_g$  del producto final se midieron 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 polioliol y 4 kg de L-lactida 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, seguido del lavado con nitrógeno cinco veces. Posteriormente, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente la L-lactida, y se introdujo en el reactor a través de la entrada de catalizador una dilución de 120 ppmw del catalizador 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, tras lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmw a través de la entrada de catalizador, y se mezcló con la mezcla de reacción para inactivar el catalizador. Hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, se aplicó vacío para eliminar la L-lactida que no había reaccionado. Los parámetros de peso molecular, la conformidad con la relación definida por la fórmula matemática 1, y las Tm y Tg del producto final se midieron y se proporcionan en la tabla 1.

C. Preparación de resina de ácido poliláctico M

Según las instrucciones mostradas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron 6 g de 1-dodecanol y 4 kg de L-lactida 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, seguido del lavado con nitrógeno cinco veces. Posteriormente, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente la L-lactida, y se introdujo en el reactor a través de la entrada de catalizador una dilución de 120 ppmw del catalizador 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, tras lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmw a través de la entrada de catalizador, y se mezcló con la mezcla de reacción para inactivar el catalizador. Hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, se aplicó vacío para eliminar la L-lactida que no había reaccionado. Los parámetros de peso molecular, la conformidad con la relación definida mediante la fórmula matemática 1, y las Tm y Tg del producto final se midieron y se proporcionan en la tabla 1.

D. Preparación de resina de ácido poliláctico

Según la instrucción mostrada en la tabla 1 a continuación, se alimentaron PBSA polioliol(poliéster polioliol) y HDI a 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, seguido del lavado con nitrógeno cinco veces. Como catalizador, se usó dilaurato de dibutilestaño en una cantidad de 130 ppmw 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 después se alimentaron 4 kg de L-lactida al reactor, y se disolvieron completamente a 190°C en una atmósfera de nitrógeno. 2-Etilhexilato de estaño como catalizador de polimerización por adición, y dilaurato de dibutilestaño como catalizador de intercambio de éster y/o éster amida, se diluyeron en cantidades de 120 ppmw y 1000 ppmw, 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, tras lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmw a través de la entrada de catalizador, y se mezcló con la mezcla de reacción para inactivar los catalizadores. Hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, se aplicó vacío para eliminar la L-lactida que no había reaccionado (aproximadamente 5% en peso de la cantidad inicial). Los parámetros de peso molecular, la conformidad con la relación definida mediante la fórmula matemática 1, y las Tm y Tg del producto final se midieron y se proporcionan en la tabla 1.

E. Preparación de resina de ácido poliláctico P

Según las instrucciones mostradas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron PEG y 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 efluente, y un sistema de vacío, seguido del lavado con nitrógeno cinco veces. Posteriormente, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente las lactidas, y se introdujo en el reactor a través de la entrada de catalizador una dilución de 120 ppmw del catalizador 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, tras lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmw a través de la entrada de catalizador, y se mezcló con la mezcla de reacción para inactivar el catalizador. Hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, se aplicó vacío para eliminar la L-lactida que no había reaccionado (aproximadamente 5% en peso de la cantidad inicial). Después, se introdujeron a través de la entrada de catalizador al reactor HDI y una dilución de 120 ppmw del dilaurato de dibutilestaño en 500 ml de tolueno, como se muestra en la tabla 1. Bajo una atmósfera de nitrógeno, la polimerización se llevó a cabo a 190°C durante 1 h. Los parámetros de peso molecular, la conformidad con la relación definida por la fórmula matemática 1, y las Tm y Tg del producto final se midieron y se proporcionan en la tabla 1.

F. Preparación de resina de ácido poliláctico Q

Según las instrucciones mostradas en la tabla 1 a continuación, se alimentaron PEG y 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 efluente, y un sistema de vacío, seguido del lavado con nitrógeno cinco veces. Posteriormente, la temperatura se elevó hasta 150°C para disolver completamente las lactidas, y se introdujo en el reactor a través

de la entrada de catalizador una dilución de 120 ppmw del catalizador 2-etilhexilato de estaño en 500 ml de tolueno. Bajo una presión de nitrógeno de 1 kg, la reacción se llevó a cabo a 185°C durante 2 h, tras lo cual se alimentó ácido fosfórico en una cantidad de 200 ppmw a través de la entrada de catalizador, y se mezcló con la mezcla de reacción para inactivar el catalizador. Hasta que la presión alcanzó 0.5 torr, se aplicó vacío para eliminar la L-lactida que no había reaccionado (aproximadamente 5% en peso de la cantidad inicial). Después, se introdujeron a través de la entrada de catalizador al reactor D-L75 y una dilución de 120 ppmw del dilaurato de dibutilestaño en 500 ml de tolueno, como se muestra en la tabla 1. Bajo una atmósfera de nitrógeno, la polimerización se llevó a cabo a 190°C durante 1 h. Los parámetros de peso molecular, la conformidad con la relación definida por la fórmula matemática 1, y las Tm y Tg del producto final se midieron y se proporcionan en la tabla 1.

g. Ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 1 y 5 a 8: formación de la 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 estructuras laminares usando una extrusora de un solo tornillo de 30 mm con una matriz en T bajo las condiciones de temperatura mostradas en la tabla 2. Las láminas extruidas se depositaron electrostáticamente sobre un tambor de moldeo enfriado hasta 5°C, para proporcionar películas no orientadas (películas no estiradas). Se estiraron hasta 3 veces en una dirección de la máquina entre rodillos calefactores en las condiciones de estiramiento mostradas en la tabla 2. Posteriormente, las películas se fijaron con pinzas, después se estiraron hasta 4 veces en un marco tensor, y se fijaron nuevamente en la dirección transversal, seguido del tratamiento térmico a 120°C durante 60 s para proporcionar 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 2 a 4: formación de la película

Las composiciones de resina o los polioles mostrados 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 como en G. Los resultados de la evaluación de las películas se resumen en la tabla 2.

Tabla 1

|  | Resina  |        |        |       |       |       |       |      |          |         |       |       |  |
|--|---------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|------|----------|---------|-------|-------|--|
|  | A       | B      | C      | D     | E     | J     | L     | M    | N        | O       | P     | Q     |  |
| PPDO 2.4 (g)   |         | 378.8  |        |       |       |       |       |      | 150.3    |         |       |       |  |
| PPDO 2.0 (g)   |         |        |        |       |       | 947.3 |       |      |          |         |       |       |  |
| 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  | 52.6  |       |      | 9.7      | 9.5     | 10.1  |       |  |
| D-L75 (g)  |         |        |        |       |       |       |       |      |          |         |       | 14.9  |  |
| NCO/OH   | 0.6     | 0.8    | 0.9    | 0.50  | 0.70  | 0.65  |       |      | 0.92     | 0.8     | 0.7   | 0.65  |  |
| OHV (mg de KOH/g)  | 10      | 6      | 4      | 20    | 6     | 8     | 47    |      | 2.5      | 3       | 5.5   | 5.5   |  |
| Mw del segmento blando (Mw <sub>p</sub> )                | 10K     | 14K    | 12K    | 4.5K  | 15K   | 14K   | 8K    | -    | 40K      | 11K     | 8K    | 8K    |  |
| Fórmula de ecuación 1                                    | 1000 00 | 140000 | 200000 | 90000 | 88235 | 66667 | 20513 | -    | 100000 0 | 61111   | 44444 | 47059 |  |
| TNPP (g)   |         |        | 4      |       |       |       |       |      | 5        |         |       |       |  |
| U626 (g)   | 2       | 3      |        |       |       |       |       | 3    |          |         |       |       |  |
| PEPQ (g)   |         |        |        | 4     |       |       |       |      |          |         |       |       |  |
| S412 (g)   |         |        |        | 2     |       |       |       |      |          |         |       |       |  |
| I-1076 (g)   |         | 1      |        |       |       |       |       |      |          |         |       |       |  |
| O3 (g)   | 2       |        |        |       |       |       |       |      |          |         |       |       |  |
| L-Lactida (g)  | 4000    |        | 4000   |       | 4000  | 4000  | 4000  | 4000 | 4000     | 4000    | 3600  | 3600  |  |
| D-Lactida (g)  |         | 4000   |        | 4000  |       |       |       |      |          |         | 400   | 400   |  |
| IV (dl/g)  | 0.95    | 1.35   | 1.52   | 0.64  | 0.92  | 0.52  | 0.2   | 1.55 | -        | -       | -     | -     |  |
| Mn (x1.000, g/mol)                                       | 75      | 122    | 148    | 60    | 70    | 41    | 14    | 128  | 170      | 65      | 60    | 55    |  |
| Mw (x1.000, g/mol)                                       | 148     | 245    | 315    | 115   | 149   | 78    | 26    | 295  | 410      | 185     | 150   | 215   |  |
| MWVD   | 1.97    | 2.01   | 2.13   | 1.92  | 2.13  | 1.90  | 1.86  | 2.30 | 2.41     | 2.85    | 2.50  | 3.91  |  |
| Tg (°C)  | 49      | 42     | 54     | 55    | 31    | 24    | 15    | 65   | 58       | 18      | 22    | 17    |  |
| Tm (°C)  | 170     | 168    | 172    | 173   | 164   | 165   | 130   | 176  | 174      | 85, 165 | 145   | 142   |  |
| Contenido de unidad repetitiva de PU poliioi (% en peso) | 10%     | 10%    | 6%     | 5%    | 17%   | 21%   | 39%   | 0%   | 4%       | 18%     | 18%   | 17%   |  |

- 5 Como se muestra en la tabla 1, las resinas A-E fueron resinas de ácido poliláctico (copolímeros en bloque) que se prepararon haciendo reaccionar poli(1,3-propanodiol) de un peso molecular de 100 ~ 2400 o politetrametilenglicol de un peso molecular medio numérico de 1000 ~ 3000 con diisocianato de 1,6-hexametileno en una relación molar de NCO/OHV de 0.5 ~ 0.99 para proporcionar una unidad repetitiva de poliuretano polioliol (o (co)polímero) en la que las unidades repetitivas de poliéter polioliol, tal como poli(1,3-propanodiol), estaban unidas linealmente a través de un enlace de uretano, y que se usó como segmento blando y como iniciador para la polimerización de un segmento duro. Además, las resinas de ácido poliláctico comprenden el segmento blando que consiste en las unidades repetitivas de poliuretano polioliol en una cantidad apropiada de 5 ~ 20% en peso, y su valor de la fórmula de ecuación 1 está dentro del intervalo de 80,000 a 200,000, satisfaciendo la relación definida por la fórmula de ecuación 1.
- 10 En las resinas de ácido poliláctico, se encontró que la unidad repetitiva de poliuretano polioliol (o (co)polímero) presenta un OHV de 3 a 20, de manera que podían actuar como iniciador para la polimerización de unidades repetitivas de ácido poliláctico. Además, las resinas finales de ácido poliláctico A-E tuvieron un peso molecular medio ponderal de 100,000 a 400,000, con una distribución de pesos moleculares de 1.80 a 2.15, y que oscilan en Tg de 25 a 55°C y en 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 la resina exhibe una viscosidad en estado fundido adecuada a una temperatura de extrusión de la película, por ejemplo, de 200°C o mayor.
- 15 Por el contrario, puesto que la resina J comprende las unidades repetitivas de poliuretano polioliol (o (co)polímero) en una cantidad que excede 20% en peso, su valor de la fórmula de ecuación 1 es 66,667, y de este modo no puede satisfacer la relación definida por la fórmula de ecuación 1. Además, la resina final de ácido poliláctico presenta un peso molecular medio ponderal menor que 100,000, con una temperatura de transición vítrea menor que 25°C.
- 20 Y, la resina L fue la resina de ácido poliláctico que se preparó utilizando directamente un polietilenglicol con un peso molecular de 8000 como iniciador para la polimerización por apertura de anillo de L-lactida, sin una reacción de uretano. Sin embargo, el OHV del iniciador fue demasiado elevado para obtener una resina de ácido poliláctico con un peso molecular medio ponderal deseado. Además, la resina L tuvo una Tg tan baja como 15°C, que no satisfizo la relación definida por la fórmula de ecuación 1, y mostró una conversión pobre de polimerización. A una temperatura de extrusión de la película, por ejemplo 200°C o mayor, la resina presentaba una viscosidad en estado fundido demasiado baja de modo que no se pudo producir en una película sola.
- 25 La resina M fue la resina de ácido poliláctico que se preparó a partir de L-lactida mediante polimerización por apertura de anillo sin la introducción de un segmento blando (unidad repetitiva de poliuretano polioliol), al tiempo que se usó como iniciador una pequeña cantidad de 1-dodecanol. Esta resina de ácido poliláctico sola se pudo producir en una película a una temperatura de extrusión de la película de 200°C o mayor. Sin embargo, se encontró que presenta una distribución de pesos moleculares tan grande como 2.30, que es demasiado amplia.
- 30 Aunque la resina N fue una resina de ácido poliláctico y se preparó obteniendo una unidad repetitiva de poliuretano polioliol (o (co)polímero) y utilizándola como segmento blando y como iniciador, comprendió el segmento blando en una cantidad tan baja como 5% en peso o menos, y el valor de la fórmula de ecuación 1 fue 1,000,000, que no satisface la relación definida por la fórmula de ecuación 1. Se encontró que esta resina de ácido poliláctico presenta un peso molecular medio ponderal superior a 400,000, y una distribución de pesos moleculares de 2.41, que es igualmente muy amplia.
- 35 La resina O fue el copolímero poliláctico que se preparó utilizando como segmento blando un poliuretano formado a partir de una unidad repetitiva de poliéster polioliol, tal como PBSA, en lugar de la unidad repetitiva de poliéter polioliol, al tiempo que se copolimeriza el poliuretano con lactida en presencia de un catalizador de polimerización por apertura de anillo, un catalizador de intercambio de éster, y/o un catalizador de intercambio de éster amida. En este copolímero poliláctico, el poliuretano se introdujo aleatoriamente en tamaños de segmentos pequeños, y se copolimerizó con la unidad repetitiva de ácido poliláctico durante la reacción de intercambio de éster y/o éster amida. La resina O presentó una distribución de pesos moleculares tan amplia como 2.85, y su Tg fue excesivamente inferior a la de la presente invención, y así la Tm asimismo fue relativamente baja.
- 40 Finalmente, las resinas P y Q fueron un copolímero poliláctico (P) o un copolímero ramificado (Q) que se prepararon mediante polimerización mediante adición de unidades repetitivas de poliéter polioliol con lactida para formar un prepolímero, y sometiendo después el prepolímero a extensión de la cadena con un compuesto de diisocianato (copolímero P) o una reacción con un compuesto de isocianato trifuncional (copolímero Q), respectivamente. Las resinas P y Q presentaron una distribución de pesos moleculares tan amplia como 2.50 y 3.91, y su Tg fue excesivamente menor que la de la presente invención, y así la Tm fue asimismo relativamente baja.
- 45
- 50
- 55
- 60

[TABLA 2]

|   | Ejemplo |       |       |       |       |      |       |      |        |         | Ejemplo comparativo |       |       |       |  |  |  |  |
|---|---------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|--------|---------|---------------------|-------|-------|-------|--|--|--|--|
|   | 1       | 2     | 3     | 4     | 5     | 6    | 1     | 2    | 3      | 4       | 5                   | 6     | 7     | 8     |  |  |  |  |
| Resina 1 (% en peso)  | A 100   | B 100 | C 100 | D 100 | E 100 | E 50 | M 100 | L 40 | PDO 10 | PBSA 10 | N 100               | O 100 | P 100 | Q 100 |  |  |  |  |
| Resina 2 (% en peso)  |         |       |       |       |       | M 50 |       | M 60 | M 90   | M 90    |                     |       |       |       |  |  |  |  |
| Temp. de extrusión (°C)                                     | 220     | 230   | 240   | 200   | 200   | 240  | 240   | 200  | 200    | 200     | 250                 | 200   | 200   | 240   |  |  |  |  |
| Viscosidad en estado fundido (Pa·s)                         | 1100    | 1600  | 2100  | 580   | 1000  | 1400 | 2000  | 250  | 1200   | 1400    | 3500                | 1400  | 1200  | 1800  |  |  |  |  |
| Estado de extrusión   | ⊙       | ⊙     | ⊙     | ○     | ⊙     | ⊙    | ⊙     | x    | ⊙      | ○       | x                   | ⊙     | x     | x     |  |  |  |  |
| Temp. de estrado (°C)                                       | 81      | 80    | 80    | 70    | 80    | 80   | 80    | 80   | 80     | 80      | 80                  | 80    | 80    | 80    |  |  |  |  |
| Tiempo de estrado (s)                                       | 20      | 20    | 20    | 30    | 20    | 20   | 20    | 20   | 20     | 20      | 20                  | 20    | 20    | 20    |  |  |  |  |
| Relación de estrado   | 3x4     | 3x4   | 3x4   | 3x4   | 3x4   | 3x4  | 3x4   | 3x4  | 3x4    | 3x4     | 3x4                 | 3x4   | 3x4   | 3x4   |  |  |  |  |
| Grosor de la película. (um)                                 | 20      | 20    | 20    | 21    | 20    | 20   | 20    | 20   | 20     | 20      | 25                  | 20    | 20    | 20    |  |  |  |  |
| Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm <sup>2</sup> ) MD | 10      | 15    | 18    | 10    | 12    | 17   | 20    | 2.5  | 15     | 9       | 26                  | 7     | 6     | 14    |  |  |  |  |
| Resistencia a la tracción inicial (kgf/mm <sup>2</sup> ) TD | 13      | 20    | 25    | 14    | 14    | 22   | 26    | 3.1  | 18     | 10      | 30                  | 8     | 7     | 17    |  |  |  |  |
| Suma de resistencia a la tracción (kgf/mm <sup>2</sup> )    | 23      | 35    | 43    | 24    | 26    | 39   | 46    | 5.6  | 33     | 19      | 56                  | 15    | 13    | 31    |  |  |  |  |
| Tasa de alargamiento (%) MD                                 | 117     | 140   | 120   | 144   | 160   | 137  | 124   | 152  | 145    | 135     | 110                 | 212   | 210   | 85    |  |  |  |  |
| Tasa de alargamiento (%) TD                                 | 70      | 70    | 75    | 78    | 98    | 89   | 86    | 89   | 66     | 98      | 89                  | 105   | 98    | 65    |  |  |  |  |
| F5 (kgf/mm <sup>2</sup> ) MD                                | 5.3     | 8     | 10    | 5     | 4.8   | 9.4  | 9.8   | 1.5  | 8.7    | 7.9     | 11                  | 5     | 6     | 11    |  |  |  |  |
| F5 (kgf/mm <sup>2</sup> ) TD                                | 8.1     | 10    | 11    | 7.7   | 7.8   | 12   | 12    | 2.1  | 11     | 9.8     | 12.1                | 6.5   | 6.8   | 13    |  |  |  |  |
| F100 (kgf/mm <sup>2</sup> ) MD                              | 8.1     | 15    | 16    | 6.7   | 12    | 17   | 17    | 1.8  | 5.6    | 6.1     | 18.4                | 4.2   | 4.5   | 8.8   |  |  |  |  |
| Módulo de Young (kgf/mm <sup>2</sup> ) MD                   | 236     | 230   | 330   | 212   | 180   | 242  | 386   | 179  | 338    | 327     | 350                 | 150   | 160   | 302   |  |  |  |  |
| Módulo de Young (kgf/mm <sup>2</sup> ) TD                   | 295     | 280   | 418   | 319   | 235   | 300  | 460   | 241  | 419    | 412     | 445                 | 165   | 175   | 355   |  |  |  |  |
| Suma de módulos de Young (kgf/mm <sup>2</sup> )             | 531     | 510   | 748   | 531   | 415   | 542  | 846   | 420  | 757    | 739     | 795                 | 315   | 335   | 657   |  |  |  |  |
| Patrón de onda  | ⊙       | ⊙     | ⊙     | ⊙     | ⊙     | ⊙    | ⊙     | x    | ○      | ○       | x                   | ⊙     | x     | x     |  |  |  |  |
| Picadura  | ⊙       | ⊙     | ⊙     | ⊙     | ⊙     | ⊙    | ⊙     | x    | ⊙      | ○       | ⊙                   | x     | x     | x     |  |  |  |  |

|                                   | Ejemplo |     |     |     |     |     | Ejemplo comparativo |     |     |     |      |     |     |     |
|-----------------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
|                                   | 1       | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 1                   | 2   | 3   | 4   | 5    | 6   | 7   | 8   |
| 100°C Tasa de pérdida de peso (%) | 0.2     | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.2                 | 6   | 5.1 | 5.5 | 0.2  | 7.2 | 3.8 | 4.7 |
| Exudación                         | ⊙       | ⊙   | ⊙   | ⊙   | ⊙   | ⊙   | ⊙                   | ⊙   | x   | x   | ⊙    | ⊙   | ⊙   | ⊙   |
| Turbidez (%)                      | 0.2     | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.7                 | 0.7 | 10  | 14  | 0.82 | 2.1 | 1.1 | 1.8 |
| Transmitancia (%)                 | 94      | 94  | 94  | 94  | 93  | 94  | 94                  | 87  | 89  | 81  | 93   | 84  | 84  | 85  |
| 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 las resinas de ácido poliláctico de la presente invención que comprendían el segmento blando (unidad repetitiva de poliuretano polioliol) en una cantidad de 5 a 20% en peso, con un peso molecular medio ponderal de 100,000 ~ 400,000 y una distribución de pesos moleculares de 1.80 ~ 2.15, y una Tg de 25 a 55°C y una Tm de 160 a 178°C. La película del ejemplo 6 se preparó a partir de la resina de ácido poliláctico de la presente invención (resina E) y una resina de ácido poliláctico general (resina M).

Se descubrió que todas las películas de los ejemplos 1 a 6 presentan una resistencia a la tracción inicial de 10 kgf/mm<sup>2</sup> o mayor tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal, lo que indica excelentes propiedades mecánicas. Además, exhibieron un módulo de Young total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de hasta 750 kgf/mm<sup>2</sup>, lo que refleja una excelente flexibilidad. Este intervalo optimizado de módulo de Young total ayudó a mantener un nivel adecuado de rigidez. Asimismo, se encontró que eran superiores en diversas propiedades físicas, incluyendo transparencia, turbidez, propiedad antibloqueo, y resistencia al calor, como se demuestra mediante una tasa de pérdida de peso de 3% en peso o menos tras el tratamiento durante 1 h en un horno de aire caliente a 100°C, una turbidez de 5% o menos, 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 superior a 750 kgf/mm<sup>2</sup>, de manera que la flexibilidad fue demasiado insuficiente para usar la película como una película de embalaje. Además, el estado de extrusión de la película del ejemplo 1 comparativo obtenida a partir de las resinas M y L fue pobre, debido a que la diferencia de viscosidad en estado fundido entre las dos resinas fue enorme. Asimismo se encontraron patrones de onda en la película final. Además, puesto que se generaron picaduras, el aspecto de la película fue deficiente, y la baja Tg de la resina L causó un problema a la propiedad antibloqueo. La resistencia a la tracción inicial y la transmitancia de luz asimismo fueron deficientes.

Y, las películas de los ejemplos 3 y 4 comparativos se formaron de materiales que se obtuvieron combinando poliéster polioliol alifáticos como componente plastificante, en lugar de la unidad repetitiva de poliuretano polioliol de segmento blando, con resina M en la que los poliéster polioliol alifáticos se prepararon condensando poli(1,3-propanodiol) con un peso molecular medio numérico de 2400, o 1,4-butanodiol con un peso molecular medio numérico de 11,000, con ácido succínico y ácido adípico. En las películas de los ejemplos 3 y 4 comparativos, los grados de dispersión de los componentes plastificantes fueron pobres, dando lugar a un aumento en la turbidez. Además, se observó que los componentes plastificantes exudaron de la película.

Además, la película del ejemplo 5 comparativo se formó de la resina N, que presentó una temperatura de transición vítrea elevada y un peso molecular elevado, y no satisfizo la relación definida por la fórmula de ecuación 1 debido a un bajo contenido del segmento blando. Era poco probable que la resina N se procesara en películas debido a que presentó una viscosidad en estado fundido excesivamente alta. Además, la película final presentaba patrones de onda en su superficie, y exhibió un módulo de Young total tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal superior a 750 kgf/mm<sup>2</sup>, lo que reflejaba una mala flexibilidad, dificultando así el uso de la película como una película de embalaje.

Y, la película del ejemplo 6 comparativo se formó de un copolímero en el que se introdujeron unidades repetitivas de poliéster polioliol y no satisfizo las propiedades requeridas por la presente invención debido a una baja temperatura de transición vítrea. Esta película mostró una flexibilidad relativamente buena, ya que el componente de poliuretano responsable de la flexibilidad se introdujo aleatoriamente como unidades de segmentos pequeños. No obstante, fue difícil formar la película debido a que mostró un problema de bloqueo así como una mala resistencia al calor debido a una baja Tg y Tm, ya que las unidades repetitivas de ácido poliláctico se introdujeron igualmente en tamaños relativamente pequeños. Además, la película tuvo una turbidez elevada con baja transparencia, debido a la baja compatibilidad entre los poliéster polioliol y los ácidos polilácticos, ambos responsables de la flexibilidad. Apareció una distribución amplia de pesos moleculares debido a que la reacción de intercambio de éster y/o éster amida durante la preparación de la resina incurrió en propiedades en estado fundido no uniformes, y un deterioro en el estado de extrusión de la película y en las propiedades mecánicas.

Las películas de los ejemplos 7 y 8 comparativos se formaron de resinas que se prepararon polimerizando mediante adición poliéster polioliol con lactida para formar un prepolímero, y sometiendo después el prepolímero a reacción de uretano con diisocianato o compuestos trifuncionales o superiores. Estas resinas no satisficieron las propiedades requeridas por la presente invención debido a una baja temperatura de transición vítrea. Asimismo se encontró que estas películas exhiben una viscosidad en estado fundido no uniforme y malas propiedades mecánicas. Debido a que las características de bloqueo del segmento duro y del segmento blando de la resina se deterioraron, y la resina tuvo baja Tm y Tg, la resina presentó una baja resistencia al calor seguido de dificultades para formarla en una película debido a un problema de bloqueo.

Además, la resina de ácido poliláctico se degradó durante la preparación o la utilización de las películas de los ejemplos 6 a 8 comparativos, debido a que se utilizó una cantidad en exceso del catalizador en la preparación de las películas. De este modo, se generaron picaduras y un cambio de peso significativo a altas temperaturas, exhibiendo poca estabilidad.

REIVINDICACIONES

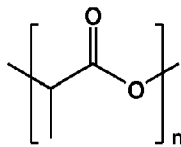
1. Resina de ácido poliláctico, que comprende:

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

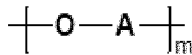
10 un segmento blando que comprende una unidad repetitiva de poliuretano polioliol en la que las unidades repetitivas de poliéter polioliol de la fórmula química 2 siguiente están unidas linealmente a través de un enlace de uretano,

en la que la resina de ácido poliláctico presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) de 22 a 55°C, y en la que la temperatura de transición vítrea se determina como se divulga en la descripción:

15 [fórmula química 1]



20 [fórmula química 2]



25 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.

30 2. Resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, que satisface una relación definida por la ecuación 1 siguiente:

[ecuación 1]

35 
$$75,000 \leq [(W_L/144.125)/(W_P/Mw_P)] * 144.125 + Mw_P \leq 220,000$$

en la que W<sub>L</sub> y W<sub>P</sub> representan unas partes en peso del segmento duro y del segmento blando, respectivamente, sobre la base de 100 partes en peso de la resina de ácido poliláctico, y Mw<sub>P</sub> representa un peso molecular medio numérico del segmento blando y se determina como se divulga en la descripción.

40 3. Resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, que presenta una temperatura de fusión (Tm) de 160 a 178°C, y en la que la temperatura de fusión se determina como se divulga en la descripción.

45 4. Resina de ácido poliláctico 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

las unidades repetitivas de poliéter polioliol están unidas linealmente a través del enlace de uretano para formar la unidad repetitiva de poliuretano polioliol.

5. Resina de ácido poliláctico según la reivindicación 4, que comprende un copolímero en bloque en el que el segmento duro y el segmento blando se copolimerizan entre sí.

50 6. Resina de ácido poliláctico según la reivindicación 5, en la que el copolímero en bloque presenta un enlace de éster que forma una unión entre un grupo carboxilo terminal de la unidad repetitiva de ácido poliláctico y un grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliuretano polioliol.

55 7. Resina de ácido poliláctico según la reivindicación 6, que comprende el copolímero en bloque; y la unidad repetitiva de ácido poliláctico que permanece no unida a la unidad repetitiva de poliuretano polioliol.

8. Resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, que presenta un peso molecular medio numérico (Mn) de 50,000 a 200,000, y un peso molecular medio ponderal (Mw) de 100,000 a 400,000,

60 en la que el Mn y el Mw se miden aplicando una disolución al 0.25% en peso de la resina de ácido poliláctico en

cloroformo y cromatografía de permeación en gel que utiliza poliestireno como un material estándar.

- 5 9. Resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, que presenta una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1.60 a 2.20, determinada como se divulga en la descripción.
10. Resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, que comprende el segmento duro en una cantidad de 80 a 95% en peso y el segmento blando en una cantidad de 5 a 20% en peso, sobre la base del peso total de la resina de ácido poliláctico.
- 10 11. Resina de ácido poliláctico según la reivindicación 4, en la que el grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliéter polioliol y el grupo isocianato del compuesto de diisocianato se hacen reaccionar entre sí en una relación molar de 1:0.50 a 1:0.99.
- 15 12. Resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, que presenta una viscosidad en estado fundido de 500 a 3000 Pa·s a una temperatura de procesamiento de 200 a 250°C, en la que la viscosidad en estado fundido se mide utilizando un reómetro Physica, como se divulga en la descripción.
- 20 13. Procedimiento para preparar una resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento:
- polimerizar por apertura de anillo un monómero que comprende por lo menos un óxido de alquileo para formar un polímero que presenta una unidad repetitiva de poliéter polioliol de la fórmula química 2;
- 25 hacer reaccionar el polímero que presenta la unidad repetitiva de poliéter polioliol con un compuesto de diisocianato en presencia de un catalizador de reacción de uretano para formar un polímero que presenta una unidad repetitiva de poliuretano polioliol en la que las unidades repetitivas de fórmula química 2 están unidas linealmente a través de un enlace de uretano; y
- 30 policondensar un ácido láctico o polimerizar por apertura de anillo una lactida en presencia del polímero que presenta la unidad repetitiva de poliuretano polioliol para formar una unidad repetitiva de ácido poliláctico de la fórmula química 1.
- 35 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la reacción para formar el polímero que presenta la unidad repetitiva de poliuretano polioliol y la policondensación o polimerización por apertura de anillo se llevan a cabo continuamente en un reactor.
- 40 15. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que un grupo carboxilo terminal de la unidad repetitiva de ácido poliláctico se une a un grupo hidroxilo terminal de la unidad repetitiva de poliuretano polioliol a través de un enlace de éster durante la policondensación.
- 45 16. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el polímero que presenta la unidad repetitiva de poliéter polioliol se selecciona de entre el grupo que consiste en polietilenglicol (PEG); poli(1,2-propilenglicol); poli(1,3-propanodiol); politetrametilenglicol; polibutilenglicol; un polioliol copolimérico de óxido de propileno y tetrahidrofurano polioliol; un polioliol copolimérico de óxido de etileno y tetrahidrofurano; y un polioliol copolimérico de óxido de etileno y óxido de propileno.
- 50 17. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el compuesto de diisocianato es uno o más compuestos seleccionados de entre el grupo que consiste en 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 isofozona, y diisocianato de difenilmetano hidrogenado.
- 55 18. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el catalizador de reacción de uretano comprende un compuesto catalizador que contiene estaño.
- 60 19. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la polimerización por apertura de anillo de la lactida se lleva a cabo en presencia de un antioxidante; y un catalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en octoato estannoso, tetraisopropóxido de titanio y triisopropóxido de aluminio.
20. Película de embalaje que comprende la resina de ácido poliláctico según la reivindicación 1.
21. Película de embalaje según la reivindicación 20, que presenta un grosor de 5 a 500 µm.
- 65 22. Película de embalaje según la reivindicación 20, que presenta un módulo de Young total en la dirección de la máquina y en la dirección transversal de 350 a 750 kgf/mm<sup>2</sup>, una resistencia a la tracción inicial de 10 kgf/mm<sup>2</sup> o

## ES 2 962 147 T3

superior, una tasa de pérdida de peso de 0.01 a 3.0% en peso tras tratamiento durante 1 h en un horno de aire caliente a 100°C, una turbidez de 3% o menos, y una transmitancia de luz de 85% o superior,

- 5 en la que el módulo de Young total en la dirección de la máquina y en la dirección transversal, la resistencia a la tracción inicial, la tasa de pérdida de peso, la turbidez y la transmitancia de luz se determinan como se divulga en la descripción.