

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 848**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/51 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2006 E 06821830 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 1956045**

54 Título: **Composición de ácido poliláctico**

30 Prioridad:

05.10.2005 JP 2005292399
05.10.2005 JP 2005292547
26.10.2005 JP 2005311553
26.10.2005 JP 2005311600

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2014

73 Titular/es:

TEIJIN LIMITED (33.3%)
6-7, Minamihommachi 1-chome Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-0054, JP;
MUSASHINO CHEMICAL LABORATORY, LTD.
(33.3%) y
KIMURA, YOSHIHARU (33.3%)

72 Inventor/es:

SUZUKI, HIROTAKA;
TOYOHARA, KIYOTSUNA y
TO, SHIN

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO FACES, José

ES 2 444 848 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de ácido poliláctico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición que comprende poliláctico. Más específicamente, se refiere a una composición que tiene excelente estabilidad al calor, fuerza mecánica y color y puede mantenerse durante largo tiempo.

10

Descripción de la técnica anterior

15

Ya que la mayoría de los plásticos son ligeros y rígidos, tienen elevada durabilidad y pueden moldearse fácilmente en cualquier forma, se producen en masa para ayudar en nuestras vidas de varias maneras. Sin embargo, cuando se tiran al medio ambiente, no se descomponen fácilmente y se acumulan. Cuando se queman, producen una gran cantidad de dióxido de carbono que acelera el calentamiento global.

20

En vista de la situación anterior, ahora se encuentran en marcha energéticamente estudios sobre plásticos biodegradables que se degradan por microorganismos. Los plásticos biodegradables tienen una unidad de éster de ácido carboxílico alifático que se degradan fácilmente por microorganismos. Por otro lado, tienen baja estabilidad al calor, y sus pesos moleculares tienden a descender y sus colores tienden a empeorar en la etapa de exponerlos a una alta temperatura, tal como el torneado en estado de fusión, moldeo por inyección o formación de películas fundidas.

25

De los plásticos biodegradables, el poliláctido es un plástico que tiene excelente resistencia al calor y buen equilibrio entre color y fuerza mecánica. Cuando se compara con resinas con base de petróleo tipificadas por tereftalato de polietileno y poliamida, hay una diferencia abismal en la estabilidad al calor entre ellos. Para resolver esta situación, se han hecho varios estudios sobre la mejora de la estabilidad al calor de poliláctido.

30

Por ejemplo, el documento de patente 1 propone que un compuesto con base de ácido fosfórico o un compuesto con base de ácido fosforoso debería añadirse como un desactivador de catalizador al poliláctido cuando su peso molecular alcanza 50.000. Sin embargo, la adición del desactivador catalizador al poliláctico que tiene un bajo peso molecular como en el documento de patente 1 significa que se impide la posterior reacción de polimerización, posibilitando de este modo la obtención de un polímero que tiene un alto peso molecular.

35

40

Los documentos de patente 2 y 3 proponen que un éster de ácido fosfórico ácido o un agente quelante deberían añadirse como un desactivador catalizador para mejorar la estabilidad al calor del poliláctido. Ya que la seguridad contra la toxicidad del éster de ácido fosfórico ácido desvelada en los documentos de patente 2 y 3 no está asegurada, cuando la resina se desecha, contamina el medio ambiente y su uso en comida está limitado. El agente quelante generalmente tiene baja resistencia al calor y se cuece antes de capturar un catalizador metálico para convertirse en un serio factor colorante.

45

Mientras, se conoce que la estabilidad al calor del poliláctido está afectada no solamente por un catalizador de polimerización sino también por la desconexión espontánea de la cadena metálica (en referencia a los documentos de no patente 1 y 2). La desconexión espontánea de la cadena principal se desarrolla monolíticamente para producir un radical de carbono, radical acilo, radical oxo o radical carboxilo, causando de este modo la producción de un láctido por la despolimerización y un incremento en la cantidad de un componente colorante tal como un derivado de ácido pirúvico debido a una reacción de reunificación o deshidrogenación, o desproporción.

50

Para mejorar la estabilidad al calor, color y resistencia hidrolítica del poliláctido mientras mantiene su seguridad, debe hacerse una mejora adicional en la supresión de despolimerización causada por el catalizador residual y la supresión de una reducción en el peso molecular causada por la desconexión de la cadena principal.

55

(documento de patente 1) Patente Japonesa N° 2.862.071

(documento de patente 2) Patente Japonesa N° 3.487.388.

(documento de patente 3) JP-A N° 10-36651.

(documento de no patente 1) Polymer Degradation and Stability, 1985, vol. 11, páginas 309-326. I. C. McNeil et al.

(documento de no patente 2) Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997, vol. 40-41, páginas 43-53, F. D. Copinche et al.

60

JP 9 031171 trata de un proceso para producir ácido poliláctico de láctido como una materia prima principal mediante polimerización con apertura de anillo del láctido, que comprende la adición de un compuesto de ácido fosfórico o ácido fosforoso en un momento cuando el polímero obtenido por la polimerización llega a tener un peso molecular de 50.000 o superior.

65

Tsuji H et al. "enhanced thermal stability of poli(lactide)s in the melt by enantiomeric Polymer blending" Polymer, volumen 44, nº 10, 1 Mayo 2003, páginas 2891-2896 trata del estudio de la estabilidad termal y degradación de películas de mezcla de poli-L-láctido y poli-D-láctido.

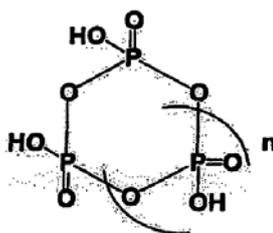
5 Resumen de la invención

Es por lo tanto un objeto de la presente invención proporcionar una composición que comprenda poliláctido y que tenga una excelente estabilidad al calor. Es otro objeto de la presente invención proporcionar una composición que comprenda poliláctido y tenga excelente color. Es otro objeto más de la presente invención proporcionar una composición que comprenda poliláctido y tenga excelente resistencia hidrolítica.

Los inventores de la presente invención han conducido intensivos estudios sobre un desactivador que es efectivo para desactivar el catalizador residual contenido en el poliláctido.

Los inventores de la presente invención han descubierto que cuando un desactivador con base de ácido metafosfórico está contenido en poliláctido, el catalizador residual y el agua contenida en el poliláctido pueden desactivarse de manera efectiva y puede obtenerse una composición que tiene excelente estabilidad al calor y resistencia hidrolítica. La presente invención se ha llevado a cabo en base a este hallazgo.

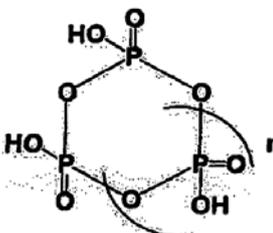
Esto es, la presente invención es una composición que comprende (i) poliláctido, (ii) un catalizador metálico y (iii) desactivador con base de ácido metafosfórico, donde el desactivador es al menos uno seleccionado del grupo consistente en una sal de metal alcalino, una sal de metal de tierra alcalino y una sal onio del compuesto representado por la siguiente fórmula:



donde n es un número entero de 1 a 200, y donde el desactivador tiene un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g del mismo en 100 ml de agua o 6 o menos.

La presente invención incluye un producto moldeado de la composición.

Además, la presente invención es un proceso para la fabricación de una composición que contiene cristales de estereocomplejo mezclando juntos poli-L-láctido y poli-D-láctido, donde la proporción de peso de poli-L-láctido para poli-D-láctido es de 90:10 a 10:90, donde al menos uno de poli-L-láctido y poli-D-láctido contiene un catalizador metálico y la mezcla se realiza en presencia de un desactivador con base de ácido metafosfórico, donde el desactivador es al menos uno seleccionado del grupo consistente en una sal de metal alcalino, una sal de metal de tierra alcalino y una sal onio del compuesto representado por la siguiente fórmula:



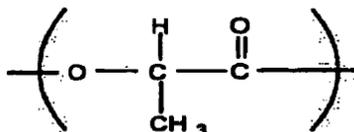
donde n es un número entero de 1 a 200, y donde el desactivador tiene un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g del mismo en 100 ml de agua o 6 o menos.

Descripción detallada de la realización preferente

La presente invención se describirá con detalle aquí más abajo.

<composición>

El poliláctido está esencialmente compuesto por una unidad de láctido representada por la siguiente fórmula. El poliláctido contiene una unidad de láctido representada por la siguiente fórmula en una cantidad de preferentemente de 90 a 100% mol, más preferentemente de 95 a 100% mol, más preferentemente de 98 a 100% mol.



El peso molecular del peso medio (Pm) del poliláctido es preferentemente de 100.000 a 500.000, más preferentemente de 150.000 a 350.000. el peso molecular del peso medio en este texto es un valor de peso molecular de peso medio en términos de poliestireno estándar medido por cromatografía de filtración en gel (CFG) usando cloroformo como un eluyente.

El poliláctido es preferentemente poli-L-láctido, poli-D-láctido o una mezcla de ambos. La proporción de peso de poli-L-láctido con poli-D-láctido es preferentemente de 90:10 a 10:90, más preferentemente de 75:25 a 25:75, mucho más preferentemente de 60:40 a 40:60.

El poli-L-láctido contiene una unidad de L-láctido como el componente principal. Poli-L-láctido contiene una unidad de L-láctido en una cantidad de preferentemente 90 a 100% mol, más preferentemente de 95 a 100% mol, mucho más preferentemente de 98 a 100% mol. Las otras unidades son una unidad de D-láctido y una unidad diferente al láctido. La cantidad total de la unidad de D-láctido y la unidad diferente a láctido es de 0 a 10% mol, preferentemente de 0 a 5% mol, más preferentemente de 0 a 2% mol.

El poli-D-láctido contiene una unidad de D-láctido como el componente principal. Poli-D-láctido contiene una unidad de D-láctido en una cantidad de preferentemente 90 a 100%mol, más preferentemente de 95 a 100% mol, mucho más preferentemente de 98 a 100% mol. Las otras unidades son una unidad de L-láctido y una unidad diferente al láctido. La cantidad total de la unidad de L-láctido y la unidad diferente a láctido es de 0 a 10% mol, preferentemente de 0 a 5% mol, más preferentemente de 0 a 2% mol.

La unidad diferente al láctido es una unidad derivada de un ácido dicarboxílico, alcohol polihídrico, ácido hidroxicarboxílico o lactona que tiene un grupo funcional capaz de formar dos o más uniones de éster, o una unidad derivada de un poliéster, poliéter o policarbonato que comprenda los componentes constituyentes anteriores.

Ejemplos del ácido dicarboxílico incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido tereftálico y ácido isoftálico. Ejemplos del alcohol polihídrico incluyen alcoholes polihídricos alifáticos tales como glicol de etileno, glicol de propileno, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, glicerina, sorbitán, glicol neopentilo, glicol dietileno, glicol trietileno, glicol polietileno y glicol polipropileno y alcoholes polihídricos aromáticos tales como aducto de bisfenol con óxido de etileno. Ejemplos de ácido hidroxicarboxílico incluyen ácido glicólico y ácido hidroxibutírico. Ejemplos de la lactona incluyen glicólido, ϵ -caprolactona glicólido, ϵ -caprolactona, β -propiolactona, δ -butirolactona, β - o γ -butirolactona, pivalolactona y δ -valerolactona.

Poli-D-láctido y poli-D-láctido pueden fabricarse mediante métodos conocidos. Por ejemplo, pueden fabricarse calentando L- o D-láctido en presencia de un catalizador metálico para polimerizarlo con apertura de anillo. Alternativamente, pueden fabricarse cristalizando poliláctido de bajo peso molecular que contenga un catalizador metálico y calentándolo bajo presión reducida o en una corriente de gas inerte para polimerizarlo con fase sólida. Además, pueden fabricarse mediante un método de polimerización directa en el que el láctido se deshidrata y se condensa en presencia o ausencia de un disolvente orgánico.

La reacción de polimerización puede realizarse en un reactor convencionalmente conocido. Por ejemplo, pueden usarse reactores verticales que tienen elementos agitadores de elevada viscosidad tales como elementos de lazo helicoidal solos o en combinación.

Puede usarse un alcohol como un iniciador de polimerización. Preferentemente, el alcohol no impide la polimerización del poliláctido y es no volátil. Ejemplos preferentes del alcohol incluyen decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol y octadecanol.

En el método de polimerización de fase sólida, un poliéster láctido que tiene un peso molecular relativamente bajo obtenido mediante la polimerización con apertura de anillo se usa como un prepolímero. Es preferente desde el punto de vista de prevenir la fusión que el prepolímero se cristalice en un rango de temperatura de su temperatura de transición vítrea (Tg) o superior e inferior que su punto de fusión (Pf) con antelación. El prepolímero cristalizado se llena en un reactor vertical fijo o un reactor cuyo recipiente gire, tal como un vaso u horno y se calienta a una temperatura de la temperatura de transición vítrea (Tg) del prepolímero o superior e inferior que el punto de fusión (Pf). Si la temperatura de polimerización se alcanza gradualmente junto con el proceso de

polimerización, no habrá problemas. Es también preferente que la presión interna del reactor anterior se reduzca para retirar el agua generada durante la polimerización de fase sólida de manera eficiente o que la corriente de gas inerte circule.

5 (poliláctido estereocomplejo)

10 El poliláctido es llamado preferentemente "poliláctido estereocomplejo" que es una mezcla de poli-L-láctido y poli-D-láctido y contiene cristal estereocomplejo. El cristal estereocomplejo se forma al mezclar juntos poli-L-láctido y poli-D-láctido. En este caso, la proporción de peso de poli-L-láctido con poli-D-láctido es de 90:10 a 10:90, más preferentemente de 75:25 a 25:75, mucho más preferentemente de 60:40 a 40:60. Los pesos moleculares del peso medio (Pm) de poli-L-láctido y poli-D-láctido son cada uno preferentemente de 100.000 a 500.000, más preferentemente de 150.000 a 350.000.

15 El contenido de cristal estereocomplejo (X) de la composición de la presente invención es preferentemente de 80 a 100%, más preferentemente de 95 a 100%. El contenido de cristal estereocomplejo (X) se representa mediante la siguiente ecuación.

$$X = \{ \Delta H_B / (\Delta H_A + \Delta H_B) \} \times 100 \text{ } / (\%)$$

20 En la ecuación anterior, ΔH_B es la entalpía de fusión de un punto de fusión del cristal que aparece en 150 °C o más y menos de 190 °C, y ΔH_A es la entalpía de fusión de un punto de fusión de cristal que aparece en 190 °C o más y menos de 250 °C.

25 El poliláctido estereocomplejo como el usado en la presente invención tiene picos de fusión a 195 °C o más que suponen preferentemente el 80% o más, más preferentemente el 90% o más, mucho más preferentemente el 95% o más del total de todos los picos de fusión durante la elevación de temperatura cuando se mide mediante una calorimetría diferencial de barrido (CDB). El pico de fusión del poliláctido estereocomplejo está en el rango de preferentemente de 195 a 250 °C, más preferentemente de 200 a 220 °C. La entalpía de fusión es 20 J/g o más, preferentemente 30 J/g o más. Más específicamente, es preferente que los picos de fusión a 195 °C o más supongan el 90% o más del total de todos los picos de fusión durante la elevación de temperatura cuando se mide mediante una calorimetría diferencial de barrido (CDB), el punto de fusión debería estar en el rango de 195 a 250 °C, y la entalpía de fusión debería ser 20 J/g o más.

35 El cristal estereocomplejo puede fabricarse mezclando juntos poli-L-láctido y poli-D-láctido en una proporción de peso predeterminada.

40 La mezcla anterior puede realizarse en presencia de un disolvente. La mezcla puede realizarse en ausencia de un disolvente. Esto es, poli-L-láctido y poli-D-láctido se mezclan juntos en una proporción de peso predeterminada y se funden amasados juntos, o uno de ellos se funde y el otro se añade y se amasa con el producto fundido.

(catalizador metálico)

45 El catalizador metálico usado para la fabricación de poli-L-láctido y poli-D-láctido es preferentemente un compuesto de al menos un metal seleccionado del grupo consistente en un metal de tierra alcalino, un elemento de tierra raro, un metal de transición del cuarto periodo, aluminio, germanio, estaño y antimonio. Ejemplos del metal de tierra alcalino incluyen magnesio, calcio y estroncio. Ejemplos del elemento de tierra raro incluyen escandio, itrio, lantano y cerio. Ejemplos del metal de transición del cuarto periodo incluyen titanio, hierro, cobalto, níquel y zinc.

50 El catalizador metálico es preferentemente un carboxilato, alcóxido, haluro, óxido, carbonato, sal de enolato o sulfonato de trifluorometano del metal anterior. Cuando se toman en consideración la actividad de la polimerización y el color de la composición obtenida, octilato de estaño, nitrato de zinc, tetraisopropóxido de titanio y triisopropóxido de aluminio son particularmente preferentes.

55 La composición de la presente invención comprende poliláctido que se polimeriza en presencia del catalizador metálico anterior. Por lo tanto, la composición de la presente invención contiene el catalizador metálico en una cantidad de 0,001 a 1 parte por peso, preferentemente de 0,0005 a 0,1 parte por peso en base a 100 partes por peso del poliláctido. Cuando la cantidad del catalizador metálico es demasiado pequeña, el índice de polimerización se vuelve demasiado bajo desventajosamente. Cuando la cantidad es demasiado grande, la coloración causada por el calor de la reacción, la despolimerización o una reacción de intercambio de éster se acelera, deteriorando de este modo el color y la estabilidad al color de la composición obtenida.

(desactivador con base de ácido hipofosforoso)

65 El desactivador con base de ácido hipofosforoso referido en el presente documento es un compuesto que tiene la habilidad de formar una sal o complejo con el catalizador metálico. Dos átomos de hidrógeno que muestra

una fuerte potencia de reducción se unen al átomo fosforoso del desactivador con base de ácido hipofosforoso para suprimir un incremento en la cantidad de un radical u óxido producido a una alta temperatura. El desactivador con base de ácido hipofosforoso es preferentemente uno seleccionado del grupo consistente en ácido hipofosforoso, una sal de metal alcalino de ácido hipofosforoso, una sal de metal de tierra alcalino de ácido hipofosforoso y una sal onio de ácido hipofosforoso.

Ejemplos de la sal de metal alcalino de ácido hipofosforoso incluyen sale de sodio y sales de potasio de ácido hipofosforoso. Ejemplos de la sal de metal de tierra alcalino de ácido hipofosforoso incluyen sales de calcio y sales de magnesio de ácido hipofosforoso. Ejemplos de la sal de onio de ácido hipofosforoso incluyen tetraetilamonio hipofosfito, tetra-n-butilamonio hipofosfito, tetraetilfosfonio hipofosfito y tetra-n-butilfosfonio hipofosfito. El desactivador con base de ácido hipofosforoso es preferentemente ácido hipofosforoso, hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de magnesio, hipofosfito de calcio e hipofosfito de amonio. El ácido hipofosforoso es particularmente preferente desde el punto de vista de la potencia de desactivación del catalizador metálico y la supresión de un óxido.

El contenido del desactivador con base de ácido hipofosforoso es de 0,001 a 5 partes por peso, preferentemente de 0,01 a 0,5 parte por peso en base a 100 partes pro peso del poliláctido. Cuando el contenido del desactivador con base de ácido hipofosforoso es demasiado bajo, su eficiencia de reacción con el catalizador de polimerización residual se vuelve demasiado baja, causando de este modo la desactivación no uniforme del catalizador de polimerización. Cuando el contenido es demasiado alto, la plastificación de la composición causada por el desactivador con base de ácido hipofosforoso o una reducción en la resistencia hidrolítica causada por un incremento en la absortividad se vuelven marcadas.

El desactivador con base de ácido hipofosforoso puede añadirse directamente a o amasarse en un reactor en la última fase de polimerización en el método de polimerización con apertura de anillo. Puede amasarse por medio de un extrusor o amasador después de haberse moldeado en un chip. Cuando se toma en consideración la distribución uniforme del desactivador con base de ácido hipofosforoso en el poliláctido, el uso de un extrusor o amasador es preferente. Es también preferente que la unidad de descarga del reactor se conecte directamente al extrusor para añadir el desactivador con base de ácido hipofosforoso desde un alimentador lateral. Para añadir el desactivador con base de ácido hipofosforoso mediante el método anterior, es preferente que se añada una solución acuosa del desactivador o una solución del desactivador disuelta en un disolvente orgánico polar tal como alcohol o tetrahidrofurano.

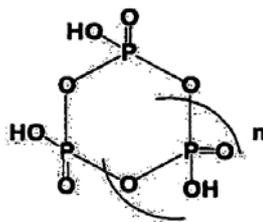
En el método de polimerización en fase sólida, es posible amasar el poliláctido sólido obtenido al final de la polimerización con el desactivador con base de ácido hipofosforoso por medio de un extrusor o amasador o amasar el poliláctido sólido con un lote maestro que contiene el desactivador con base de ácido hipofosforoso por medio de un extrusor o amasador.

Ya que una alta temperatura de 180 °C o superior es necesaria para producir estereocomplejo poli-L-láctido o poli-D-láctido, el desactivador con base de ácido hipofosforoso se añade preferentemente mediante uno de los métodos anteriores antes de la producción del estereocomplejo poli-L-láctido y poli-D-láctido.

(desactivador con base de ácido metafosfórico).

El desactivador con base de ácido metafosfórico usado en la presente invención es un compuesto obtenido al condensar de 3 a 200 unidades de ácido fosfórico en un ciclo y tiene la habilidad de formar un complejo con un catalizador metálico o agua. El desactivador con base de ácido metafosfórico es un ligando multidentado cíclico, tiene una mayor constante de estabilidad compleja que el ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido pirofosfórico, ácido polifosfórico y ésteres de los mismo que son ligandos monodentados o multidentados de cadena, y pueden capturar un catalizador metálico y agua de manera eficiente y firme.

El desactivador con base de ácido metafosfórico es al menos uno seleccionado del grupo consistente en un compuesto representado por la siguiente fórmula, y una sal de metal alcalino, una sal de metal de tierra alcalino y una sal onio del mismo.



donde n es un número entero de 1 a 200.

Ejemplos de la sal de metal alcalino de ácido metafosfórico incluyen sales de sodio y sales de potasio de ácido metafosfórico. Ejemplos de la sal de metal de tierra alcalino de ácido metafosfórico incluyen sales de calcio y sales de magnesio de ácido metafosfórico. Ejemplos de las sales de onio del ácido metafosfórico incluyen tetraetilamonio metafosfato, tetra-n-butilamonio metafosfato, tetraetilfosfonio metafosfato y tetra-n-butilfosfonio metafosfato.

El compuesto representado por la fórmula anterior es generalmente una mezcla de compuestos de la fórmula en la que n es un número entero de 1 a 200. En la fórmula anterior, n es un número entero preferentemente de 1 a 100, más preferentemente de 1 a 50, mucho más preferentemente de 1 a 12.

Cuando se toman en consideración la habilidad de desactivar el catalizador metálico y el agua, la compatibilidad con el poliláctido y la facilidad de manipulación, es preferente el ácido metafosfórico o una sal de sodio del mismo que tenga un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g de la misma en 100 ml de agua de 6 o menos, preferentemente 4 o menos, más preferentemente 2 o menos.

El desactivador con base de ácido metafosfórico debe tener una posición P (=O) OH para capturar el catalizador metálico contenido en el poliláctido. El índice que indica esto claramente es el pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g del desactivador con base de ácido metafosfórico en 100 ml de agua. El pH anterior es preferentemente 6 o menos con el fin de tener una posición P (=O) OH existente de manera suficiente. Cuando el pH anterior es superior a 6, el desactivador con base de ácido metafosfórico no puede desactivar el catalizador metálico por completo, o tarda mucho tiempo en desactivar el catalizador metálico y es imposible suprimir la descomposición termal del poliláctido. El contenido del desactivador con base de ácido metafosfórico es de 0,001 a 10 partes por peso, preferentemente de 0,01 a 0,5 parte por peso en base a 100 partes por peso de poliláctido. Cuando el contenido del desactivador con base de ácido metafosfórico es demasiado bajo, la eficiencia de desactivación del catalizador metálico residual se vuelve demasiado baja y la desactivación se vuelve no uniforme. Cuando el contenido es demasiado alto, la plastificación de la composición causada por el desactivador con base de ácido metafosfórico o una reducción en la resistencia hidrolítica a largo plazo causada por un incremento en la absorción de agua después del moldeo se vuelven marcadas.

Los desactivadores con base de ácido metafosfórico tienen una temperatura de transición vítrea de 130 a 150 °C, que ligeramente difiere de acuerdo con el proceso de preparación. Ya que el desactivador con base de ácido metafosfórico que tiene una temperatura de transición vítrea de 100 °C o superior puede secarse fácilmente calentándolo en un estado sólido, puede añadirse directamente y amasarse en una reacción en la última fase de polimerización en el método de polimerización con abertura de anillo de manera ventajosa. Puede amasarse por medio de un extrusor o amasador como un lote maestro moldeado en un chip. Cuando se toma en consideración la distribución uniforme del desactivador con base de ácido metafosfórico en el poliláctido, el uso de un extrusor o amasador es preferente. Es también preferente que la unidad de descarga del reactor se conecte directamente al extrusor para añadir el desactivador con base de ácido metafosfórico desde un alimentador lateral como una solución acuosa o una solución disolvente orgánico polar. Ejemplos preferentes del disolvente orgánico polar incluyen éteres tales como dimetoxietano y tetrahidrofurano, y alcoholes tales como metanol y etanol. En el método de polimerización en fase sólida, es posible amasar el poliláctido sólido obtenido al final de la polimerización con el desactivador con base de ácido metafosfórico por medio de un extrusor o amasador o amasar el poliláctido sólido con un lote maestro que contiene el desactivador con base de ácido metafosfórico por medio de un extrusor o amasador.

De los ácidos metafosfóricos, el metafosfato de sodio es preferente porque su seguridad como aditivo alimenticio está establecida. El metafosfato de sodio tiene ventajas tales como que es sólido a temperatura normal, no necesita añadirse en una forma de solución acuosa al poliláctido y elimina el uso de agua para promover hidrólisis. El metafosfato de sodio tiene un punto de fusión más bajo que el del poliláctido. Por lo tanto, incluso cuando se añade en un estado sólido al poliláctido, se funde a una temperatura inferior a la del poliláctido y puede dispersarse fácilmente en el poliláctido. El metafosfato de sodio tiene una acidez inferior al ácido metafosfórico muy ácido y previene la corrosión de un aparato.

La composición de la presente invención tiene un peso molecular de peso medio (Pm) de 100.000 a 500.000, preferentemente de 150.000 a 350.000, es excelente en estabilidad al calor, color y resistencia hidrolítica y pueden usarse ventajosamente para torneado en estado de fusión, moldeo por inyección o formación de películas fundidas.

<proceso de fabricación de la composición>

La presente invención es un proceso para la fabricación de una composición que contiene un cristal estereocomplejo al mezclar juntos poli-L-láctido y poli-D-láctido, donde la proporción de peso de poli-L-láctido con poli-D-láctido es de 90:10 a 10:90, donde al menos uno de poli-L-láctido y poli-D-láctido contiene un catalizador metálico y la mezcla se realiza en presencia de un desactivador con base de ácido metafosfórico.

El poli-L-láctido, poli-D-láctido, catalizador metálico y el desactivador con base de ácido metafosfórico se han descrito en la sección de la composición.

5 Por lo tanto, el catalizador metálico es preferentemente un compuesto que contiene al menos un metal seleccionado del grupo consistente en un metal de tierra alcalino, un metal de tierra raro, un metal de transición del cuarto periodo, aluminio, germanio, estaño o antimonio.

10 El contenido del catalizador metálico es preferentemente de 0,001 a 1 parte por peso en base a 100 partes por peso del total de poli-L-láctido y poli-D-láctido.

15 El desactivador con base de ácido metafosfórico es preferentemente al menos uno seleccionado del grupo consistente en un compuesto representado por la siguiente fórmula, y una sal de metal alcalino, un sal de metal de tierra alcalino y una sal onio del mismo.



25 donde n es un número entero de 1 a 200.

El desactivador con base de ácido metafosfórico tiene preferentemente un pH de una solución acusa preparada disolviendo 1 g de la misma en 100 ml de agua de 6 o menos.

30 El desactivador con base de ácido metafosfórico está preferentemente contenido en una cantidad de 0,001 a 10 partes por peso en base a 100 partes por peso del total de poli-L-láctido y poli-D-láctido.

35 La mezcla anterior puede realizarse en presencia de un disolvente. El disolvente no está particularmente limitado si puede disolver poli-L-láctido y poli-D-láctido. Ejemplos del disolvente incluyen cloroformo, cloruro de metileno, dicloroetano, tetracloroetano, fenol, tetrahydrofurano, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, butirolactona, trioxano y hexafluoroisopropanol. Pueden usarse solos o en combinación de dos o más. La mezcla puede realizarse en ausencia de un disolvente. Esto es, poli-L-láctido y poli-D-láctido se mezclan juntos en una proporción predeterminada y se funden amasados juntos, o uno de ellos se funde y el otro se añade y se amadas con el producto fundido.

40 En el proceso anterior, el siguiente poli-L-láctido y poli-D-láctido se mezclan juntos. El alfabeto más abajo indica lo siguiente:

- (L) poli-L-láctido que sustancialmente no contiene catalizador metálico
- (Lc) poli-L-láctido que contiene un catalizador metálico
- (Lcp) poli-L-láctido que contiene un catalizador metálico y un desactivador con base de ácido metafosfórico
- 45 (D) poli-D-láctido que sustancialmente no contiene catalizador metálico
- (Dc) poli-D-láctido que contiene un catalizador metálico
- (Dcp) poli-L-láctido que contiene un catalizador metálico y un desactivador con base de ácido metafosfórico
- (P) desactivador con base de ácido metafosfórico
- modo 1: mezclar juntos (L) y (Dcp)
- 50 modo 2: mezclar juntos (L), (Dc) y (P)
- modo 3: mezclar juntos (Lc), (D) y (P)
- modo 4: mezclar juntos (Lc), (Dc) y (P)
- modo 5: mezclar juntos (Lc) y (Dcp)
- modo 6: mezclar juntos (Lcp) y (D)
- 55 modo 7: mezclar juntos (Lcp) y (Dc)
- modo 8: mezclar juntos (Lcp) y (Dcp)

60 El proceso anterior es preferentemente un proceso para fabricar una composición de poliláctido mezclando juntas (i) una composición preparada añadiendo desactivador con base de ácido metafosfórico a poli-L-láctido fabricada en presencia de un catalizador metálico y(ii) una composición preparada añadiendo un desactivador con base de ácido metafosfórico a poli-D-láctido fabricado en presencia de un disolvente. Alternativamente, la mezcla puede realizarse amasando lo fundido en ausencia de un disolvente.

65 <producto moldeado>

La presente invención incluye un producto moldeado de la composición anteriormente descrita. Esto es, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por extrusión, artículos moldeados por compresión por vacío, artículos moldeados por soplado, películas, telas con láminas no tejidas, fibras, tejidos, compuestos con otro material, materiales agrícolas, materiales de pesca, materiales de ingeniería civil y construcción, papelería, suministros médicos y otros productos moldeados pueden obtenerse a partir de la composición de la presente invención. El moldeo puede realizarse de acuerdo con un método usado común.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se proporcionan con el fin de ilustrar mejor la presente invención pero no se tomarán de ninguna manera como limitativos. La evaluación de propiedades físicas se hizo mediante los siguientes métodos.

(1) prueba de estabilidad al calor en la composición

Se introdujeron 10 g de la composición en una probeta Pyrex (marca registrada) con una llave de paso, y el tubo cuyo interior se había sustituido por nitrógeno se mantuvo a 260 °C durante 10 minutos para evaluar la estabilidad al calor de la composición. Los pesos moleculares del peso medio antes y después de la prueba se midieron mediante CFG y se compararon entre sí para evaluar la estabilidad al calor.

Las cantidades (unidad: eg/t) del grupo carboxilo terminal de la composición antes y después de la prueba de estabilidad al calor se compararon entre sí para evaluar la resistencia hidrofílica de la composición. Un incremento en la cantidad del grupo carboxilo terminal es un índice del grado de hidrólisis. La cantidad de grupo carboxilo terminal se obtiene disolviendo 100 mg de una muestra en 10 ml de cloroformo, añadiendo 10 ml de etanol a la solución resultante, añadiendo BTB como un indicador a la solución y titulando con una solución 0,05 N hidróxido de potasio/etanol.

(2) peso molecular de peso medio (Pm)

Se disolvieron 50 mg de la muestra en 5 ml de cloroformo, y el cloroformo calentado a 40 °C se usó como un transportador para obtener el peso molecular del peso medio (Pm) de la muestra usando el GPC-1 de Showdex Co., Ltd. El peso molecular del peso medio (pm) se calculó como un valor en términos de poliestireno.

(3) contenido de láctido de la composición

El contenido de láctido de la composición se calculó como la proporción de área (4,98 a 5,05 ppm) de un pico cuarteto derivado de láctido en base a la proporción de área (5,10 a 5,20 ppm) de un pico de cuarteto derivado de poliláctido medido en cloroformo sustituido por deuterio usando el espectrómetro de resonancia magnética nuclear JNM-EX270 de JEOL Ltd.

(4) método para calcular el contenido de cristal estereocomplejo (X)

El contenido de cristal estereocomplejo (X) se calculó en base a la siguiente ecuación de la entalpía de fusión ΔH_A de un punto de fusión de cristal que aparece a 150 °C o más y menos de 190 °C y la entalpía de fusión ΔH_B de un punto de fusión de cristal que aparece a 190 °C o más y menos que 250 °C cuando se mide por una calorimetría diferencial de barrido (CDB).

$$X = \{ \Delta H_B / (\Delta H_A + \Delta H_B) \} \times 100 / (\%)$$

(5) evaluación de color de la composición

La evaluación del color de la composición se hizo en base a valores L, a y b obtenidos por el espectrómetro visible con ultravioleta UV2400PC de Shimadzu Corporation. La muestra evaluada fue una película de 40 nm de grosor que se formó a partir de una solución 15% de peso de diclorometano de la composición como una solución patrón mediante un método de fundición.

(5) láctido usado

El láctido L con grado de polimerización fabricado por Musashino Kagaku Kenkyuusho Co., Ltd. y láctido D con grado de polimerización fabricado por Musashino Kagaku Kenkyuusho Co., Ltd. se usaron en los siguientes ejemplos.

Ejemplos de Referencia 1 poliláctido + ácido hipofosforoso

100 partes por peso de L-láctido y 0,15 parte por peso de alcohol de estearilo se introdujeron del puerto de alimentación de material de un reactor de polimerización equipado con un tubo de destilación de enfriamiento en una corriente de nitrógeno. Posteriormente, el interior del reactor se sustituyó por nitrógeno 5 veces y L-láctido se fundió a 190 °C. Cuando el L-láctido se fundió por completo, se añadió 0,05 parte por peso de 2-etilhexanoato de estaño del puerto de alimentación junto con 500 µl de tolueno para realizar la polimerización a 190 °C durante 1 hora.

Después del final de la polimerización, 0,02 parte por peso de ácido hipofosforoso (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) se añadió del puerto de introducción de material y se amasó durante 15 minutos. Finalmente, el excedente de L-láctido se volatilizó y una composición de poli-L-láctido de tipo hebra se descargó del puerto de descarga del reactor y se transformó en bolitas mientras se enfrió. El Pm y el contenido de láctido de la composición obtenida se muestran en la Tabla 1.

La composición obtenida se trituró con una picadora, y 10 g de los granos se introdujeron en una probeta con una llave de paso, hecha del cristal resistente al calor Pyrex (marca registrada de Corning Co., Ltd.). A partir de entonces, el interior de la probeta Pyrex (marca registrada) se sustituyó por nitrógeno para realizar una prueba de estabilidad al calor a 260 °C durante 10 minutos. Después del final de la prueba, la composición se sacó para medir su Pm y el contenido de láctido. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 1. Los valores L, a y b de la composición en este punto se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos Comparativo 1

Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que no se añadió ácido hipofosforoso. Cuando se hizo la prueba de estabilidad al calor en la composición, la composición después de la prueba de estabilidad al calor fue frágil, y el cristal de láctido fue un producto descompuesto adherido a la probeta Pyrex (marca registrada) en la prueba. El Pm y el contenido de láctido de la composición después de la prueba de estabilidad al calor se muestran en la Tabla 1. Los valores L, a y b de la composición en este punto se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

		Pm	Contenido de láctido (%)
Ejemplo 1 (Ejemplo de Referencia)	Antes de la prueba de estabilidad al calor	21,1 x 10 ⁴	4,1
	Después de la prueba de estabilidad al calor	19,6 x 10 ⁴	4,4
Ejemplo Comparativo 1	Antes de la prueba de estabilidad al calor	20,9 x 10 ⁴	5,9
	Después de la prueba de estabilidad al calor	12,6 x 10 ⁴	9,2

Tabla 2

	L	a	b
Ejemplo de Referencia 1	93,6	0,03	1,23
Ejemplo Comparativo 1	93,2	-0,04	3,22

Ejemplo de Referencia 2 poliláctido estereocomplejo + ácido hipofosforoso (fabricado de poli-L-láctido)

100 partes por peso de L-láctido y 0,15 parte por peso de alcohol de estearilo se introdujeron del puerto de alimentación de material de un reactor de polimerización equipado con un tubo de destilación de enfriamiento en una corriente de nitrógeno. Posteriormente, el interior del reactor se sustituyó por nitrógeno 5 veces y L-láctido se fundió a 190 °C. Cuando el L-láctido se fundió por completo, se añadió 0,05 parte por peso de 2-etilhexanoato de estaño del puerto de alimentación junto con 500 µl de tolueno para realizar la polimerización a 190 °C durante 1 hora.

Después del final de la polimerización, 0,02 parte por peso de ácido hipofosforoso (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) se añadió del puerto de introducción de material y se amasó durante 15 minutos. Finalmente, el excedente de L-láctido se volatilizó y poli-L-láctido de tipo hebra se descargó del puerto de descarga del reactor y se transformó en bolitas mientras se enfrió.

(fabricación de poli-D-láctido)

(fabricación del poli-L-láctido)

Poli-D-láctido se preparó mediante la misma operación que antes. Esto es, 100 partes por peso de D-láctido y 0,15 parte por peso de alcohol de estearilo se introdujeron, el interior del reactor se sustituyó por nitrógeno 5 veces y D-láctido se fundió a 190 °C. Cuando el L-láctido se fundió por completo, se añadió 0,05 parte por peso de 2-

etilhexanoato de estaño del puerto de alimentación junto con 500 µl de tolueno para realizar la polimerización a 190 °C durante 1 hora. Después del final de la polimerización, 0,02 parte por peso de ácido hipofosforoso (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) se añadió del puerto de introducción de material y se amasó durante 15 minutos. Finalmente, el excedente de D-láctido se volatilizó y poliDL-láctido de tipo hebra se descargó del puerto de descarga del reactor y se transformó en bolitas mientras se enfrió.

(formación de estereocomplejo)

50 partes por peso de la bolita anterior de poli-L-láctido y 50 partes por peso de la bolita anterior de poli-D-láctido se mezclaron juntas y se amasaron juntas a 230 °C en una corriente de nitrógeno usando el amasador 50C150 Labo Plastomill de Toyo Seiki Co., Ltd. El contenido de cristal estereocomplejo (X) de la composición obtenida fue 98,8% (prueba de estabilidad al calor).

(prueba de estabilidad al calor)

La composición obtenida se trituró con una picadora, y 10 g de los granos se introdujeron en una probeta Pyrex (marca registrada) con una llave de paso. A partir de entonces, el interior de la probeta Pyrex (marca registrada) se sustituyó por nitrógeno para realizar una prueba de estabilidad al calor a 260 °C durante 10 minutos. Después del final de la prueba, la composición se sacó para medir su Pm y el contenido de láctido. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 3. Los valores L, a y b de la composición en este punto se muestran en la Tabla 4.

Ejemplos de Referencia 3 poliláctido estereocomplejo + hipofosfito de amonio

Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que se usó 0,02 parte por peso de hipofosfito de amonio (de MP Biomedicals) como el desactivador con base de ácido hipofosfito. El contenido de cristal estereocomplejo de la composición obtenida fue 99,0%. El Pm y el contenido de láctido de la composición antes y después de la prueba de estabilidad al calor se muestran en la Tabla 3 y los valores L, a y b de la composición se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 2

Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que no se añadió el desactivador con base de ácido hipofosforoso. Cuando se hizo la prueba de estabilidad al calor en esta composición, la composición después de la prueba de estabilidad al calor fue frágil y adoptó un color marrón, y el cristal de láctido que fue un producto descompuesto se adhirió a la probeta Pyrex (marca registrada) en la prueba. El Pm y el contenido de láctido de la composición antes y después de la prueba de estabilidad al calor se muestran en la Tabla 3. Los valores L, a y b de la composición en este punto se muestran en la Tabla 4.

Tabla 3

		Pm	Contenido de láctido (%)
Ejemplo 2 (Ejemplo de Referencia)	Antes de la prueba de estabilidad al calor	23,5 x 10 ⁴	3,3
	Después de la prueba de estabilidad al calor	21,7 x 10 ⁴	4,2
Ejemplo 3 (Ejemplo de Referencia)	Antes de la prueba de estabilidad al calor	23,2 x 10 ⁴	3,0
	Después de la prueba de estabilidad al calor	20,5 x 10 ⁴	4,8
Ejemplo Comparativo 2	Antes de la prueba de estabilidad al calor	20,2 x 10 ⁴	5,6
	Después de la prueba de estabilidad al calor	13,3 x 10 ⁴	6,8

Tabla 4

	L	a	b
Ejemplo 2*	94,1	0,01	1,31
Ejemplo 3*	93,8	0,02	1,08
Ejemplo Comparativo 1	93,7	-0,02	3,48
* Ejemplos de Referencia			

Ejemplo 4 poliláctido + ácido metafosfórico

100 partes por peso de L-láctido y 0,15 parte por peso de alcohol de estearilo se introdujeron del puerto de alimentación de material de un reactor de polimerización equipado con un tubo de destilación de enfriamiento en una corriente de nitrógeno. Posteriormente, el interior del reactor se sustituyó por nitrógeno 5 veces y L-láctido se fundió a 190 °C. Cuando el L-láctido se fundió por completo, se añadió 0,05 parte por peso de 2-etilhexanoato de estaño del puerto de alimentación junto con 500 µl de tolueno para realizar la polimerización a 190 °C durante 1 hora. Después del final de la polimerización, 0,02 parte por peso de ácido metafosfórico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) que tenía un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g de la misma en 100 ml de agua de 0,85 se añadió del puerto de introducción de material y se amasó durante 15 minutos. Finalmente, el excedente de L-láctido se volatilizó y una composición se descargó del reactor. El Pm, el contenido de láctido y la cantidad de grupo carboxilo terminal de la composición obtenida se muestran en la Tabla 5.

La composición obtenida se trituró con una picadora para obtener granos tan grandes como de 2 a 5 mm, y 10 g de los granos se introdujeron en una probeta Pyrex (marca registrada) con una llave de paso. A partir de entonces, el interior de la probeta Pyrex (marca registrada) se sustituyó por nitrógeno para realizar una prueba de estabilidad al calor a 260 °C durante 10 minutos y 60 minutos. Después del final de la prueba, la composición se sacó para medir su Pm, el contenido de láctido y cantidad de grupo carboxilo terminal. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 5 poliláctido + metafosfato de sodio

Se preparó una composición de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que se usó 0,02 parte de metafosfato de sodio (fabricado por Rasa Shouei Co., Ltd., ácido metafosfórico ácido, grado de polimerización de 1 a 34) que tenía un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g de la misma en 100 ml de agua de 1,97 en lugar de 0,02 parte por peso de ácido metafosfórico. El Pm, el contenido de láctido y la cantidad de grupo carboxilo terminal de la composición obtenida se muestran en la Tabla 5. La composición obtenida se trituró con una picadora para obtener granos tan grandes como de 2 a 5 mm, y 10 g de los granos se introdujeron en una probeta Pyrex (marca registrada) con una llave de paso. A partir de entonces, el interior de la probeta Pyrex (marca registrada) se sustituyó por nitrógeno para realizar una prueba de estabilidad al calor a 260 °C durante 10 minutos y 60 minutos. Después del final de la prueba, la composición se sacó para medir su Pm, el contenido de láctido y cantidad de grupo carboxilo terminal. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 6 poliláctido + metafosfato de sodio

Se preparó una composición de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que se usó 0,02 parte de metafosfato de sodio que tenía un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g de la misma en 100 ml de agua de 0,4 en lugar de 0,02 parte por peso de ácido metafosfórico. El metafosfato de sodio se preparó mediante ácido metafosfórico parcialmente neutralizado usado en el Ejemplo 4 con hidróxido de sodio y secándolo. El Pm y el contenido de láctido de la composición obtenida se muestran en la Tabla 5. La composición obtenida se trituró con una picadora para obtener granos tan grandes como de 2 a 5 mm, y 10 g de los granos se introdujeron en una probeta Pyrex (marca registrada) con una llave de paso. A partir de entonces, el interior de la probeta Pyrex (marca registrada) se sustituyó por nitrógeno para realizar una prueba de estabilidad al calor a 260 °C durante 10 minutos y 60 minutos. Después del final de la prueba, la composición se sacó para medir su Pm y el contenido de láctido. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 7 poliláctido + metafosfato de sodio

Se preparó una composición de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que se usó 0,02 parte de metafosfato de sodio que tenía un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g de la misma en 100 ml de agua de 5,6 en lugar de 0,02 parte por peso de ácido metafosfórico. El metafosfato de sodio se preparó mediante ácido metafosfórico parcialmente neutralizado usado en el Ejemplo 4 con hidróxido de sodio y secándolo. El Pm y el contenido de láctido de la composición obtenida se muestran en la Tabla 5. La composición obtenida se trituró con una picadora para obtener granos tan grandes como de 2 a 5 mm, y 10 g de los granos se introdujeron en una probeta Pyrex (marca registrada) con una llave de paso. A partir de entonces, el interior de la probeta Pyrex (marca registrada) se sustituyó por nitrógeno para realizar una prueba de estabilidad al calor a 260 °C durante 10 minutos y 60 minutos. Después del final de la prueba, la composición se sacó para medir su Pm y el contenido de láctido. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo Comparativo 3

Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que no se añadió ácido metafosfórico. Se hizo una prueba de estabilidad al calor en esta composición de la misma manera que en el Ejemplo 4. El Pm, el contenido de láctido y la cantidad de grupo carboxilo terminal de la composición obtenida después de la prueba de estabilidad al calor se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

		Pm	Contenido de láctido (%)	Cantidad de grupo carboxilo terminal (eg/t)	
5					
10	Ejemplo Comparativo 3	Antes de prueba de estabilidad al calor	20,9 x 10 ⁴	5,9	3,7
		10 minutos después de prueba de estabilidad al calor	12,6 x 10 ⁴	9,2	44,8
15		60 minutos después de prueba de estabilidad al calor	-	-	158,3
20	Ejemplo 4	Antes de prueba de estabilidad al calor	25,1 x 10 ⁴	2,7	10,9
		10 minutos después de prueba de estabilidad al calor	23,3 x 10 ⁴	3,1	15,4
		60 minutos después de prueba de estabilidad al calor	12,5 x 10 ⁴	3,9	55,8
25	Ejemplo 5	Antes de prueba de estabilidad al calor	24,7 x 10 ⁴	2,9	12,5
		10 minutos después de prueba de estabilidad al calor	23,6 x 10 ⁴	3,1	15,7
30		60 minutos después de prueba de estabilidad al calor	11,8 x 10 ⁴	3,5	47,8
35	Ejemplo 6	Antes de prueba de estabilidad al calor	22,3 x 10 ⁴	3,4	-
		10 minutos después de prueba de estabilidad al calor	20,0 x 10 ⁴	3,4	-
		60 minutos después de prueba de estabilidad al calor	11,5 x 10 ⁴	4,2	-
40	Ejemplo 7	Antes de prueba de estabilidad al calor	22,9 x 10 ⁴	3,1	-
		10 minutos después de prueba de estabilidad al calor	19,8 x 10 ⁴	3,2	-
45		60 minutos después de prueba de estabilidad al calor	10,8 x 10 ⁴	4,0	-

Ejemplo 8 poliláctido estereocomplejo + ácido metafosfórico (fabricado de poli-L-láctido)

50 100 partes por peso de L-láctido y 0,15 parte por peso de alcohol de estearilo se introdujeron del puerto de alimentación de material de un reactor de polimerización equipado con un tubo de destilación de enfriamiento en una corriente de nitrógeno. Posteriormente, el interior del reactor se sustituyó por nitrógeno 5 veces y L-láctido se fundió a 190 °C. Cuando el L-láctido se fundió por completo, se añadió 0,05 parte por peso de 2-etilhexanoato de estaño del puerto de alimentación del material junto con 500 µl de tolueno para realizar la polimerización a 190 °C durante 1 hora.

55 Después del final de la polimerización, 0,02 parte por peso de ácido metafosfórico que tenía un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g de la misma en 100 ml de agua de 0,85 se añadió del puerto de inyección de catalizador y se amasó durante 15 minutos. Finalmente, el excedente de L-láctido se volatilizó y poli-L-láctido de tipo hebra se descargó del puerto de descarga del reactor y se transformó en bolitas mientras de enfrió.

(fabricación de poli-D-láctido)

65 Poli-D-láctido se preparó mediante la misma operación que antes. Esto es, 100 partes por peso de D-láctido y 0,15 parte por peso de alcohol de estearilo se introdujeron en el reactor, el interior del reactor se sustituyó por nitrógeno 5 veces y D-láctido se fundió a 190 °C. Cuando el D-láctido se fundió por completo, se añadió 0,05 parte

por peso de 2-etilhexanoato de estaño del puerto de alimentación del material junto con 500 µl de tolueno para realizar la polimerización a 190 °C durante 1 hora.

5 Después del final de la polimerización, 0,02 parte por peso de ácido metafosfórico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) que tenía un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g de la misma en 100 ml de agua de 0,85 se añadió del puerto de inyección de catalizador y se amasó durante 15 minutos. Finalmente, el excedente de D-láctido se volatilizó y poli-D-láctido de tipo hebra se descargó del puerto de descarga del reactor y se transformó en bolitas mientras de enfrió.

10 (formación de estereocomplejo)

15 50 partes por peso de la bolita anterior de poli-L-láctido y 50 partes por peso de la bolita anterior de poli-D-láctido se mezclaron juntas y se amasaron juntas a 230 °C en una corriente de nitrógeno durante 10 minutos usando el amasador 50C150 Labo Plastomill de Toyo Seiki Co., Ltd. El contenido de cristal estereocomplejo (X) de la composición obtenida fue 99,7%. El Pm y el contenido de láctido de la composición obtenida se muestran en la Tabla 6.

20 La composición obtenida se trituró con una picadora para obtener granos tan grandes como de 2 a 5 mm, y 10 g de los granos se introdujeron en una probeta Pyrex (marca registrada) con una llave de paso. A partir de entonces, el interior de la probeta Pyrex (marca registrada) se sustituyó por nitrógeno para realizar una prueba de estabilidad al calor a 260 °C durante 10 minutos. Después del final de la prueba, la composición se sacó para medir su Pm y contenido de láctido. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 6.

25 Ejemplo 9 estereocomplejo poliláctido + metafosfato de sodio

30 Se preparó una composición de la misma manera que en el Ejemplo 8 excepto que se usó 0,02 parte de metafosfato de sodio (fabricado por Rasa Shouei Co., Ltd, ácido metafosfórico ácido) que tenía un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g de la misma en 100 ml de agua de 1,97 en lugar de 0,02 parte por peso de ácido metafosfórico. El Pm, contenido de cristal estereocomplejo (X), contenido de láctido y cantidad de grupo carboxilo terminal de la composición obtenida se muestran en la Tabla 6. Se hizo una prueba de estabilidad al calor en la composición de la misma manera que en el Ejemplo 8. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 6.

35 Ejemplo Comparativo 4

40 Se preparó una composición de la misma manera que en el Ejemplo 8 excepto que no se añadió el desactivador basado en ácido metafosfórico. El Pm, contenido de cristal estereocomplejo (X), contenido de láctido y cantidad de grupo carboxilo terminal de la composición obtenida se muestran en la Tabla 6. Se hizo una prueba de estabilidad al calor en la composición de la misma manera que en el Ejemplo 8. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

45

50

55

60

65

	X	Pm		Contenido de láctido (%)		Cantidad de grupo carboxilo terminal (eq/t)	
		Antes de prueba de estabilidad al calor	10 minutos después de prueba de estabilidad al calor	Antes de prueba de estabilidad al calor	10 minutos después de prueba de estabilidad al calor	Antes de prueba de estabilidad al calor	10 minutos después de prueba de estabilidad al calor
Ejemplo 8	99,7	18,8 x 10 ⁴	17,8 x 10 ⁴	6,9 x 10 ⁴	6,6 x 10 ⁴	-	-
Ejemplo 9	98,5	17,7 x 10 ⁴	16,1 x 10 ⁴	7,1 x 10 ⁴	7,7 x 10 ⁴	13,0	16,5
Ejemplo Comparativo 4	99,2	19,0 x 10 ⁴	8,4 x 10 ⁴	6,6 x 10 ⁴	12,6 x 10 ⁴	5,0	52,0

X: contenido de cristal estereocomplejo

Efecto de la invención

5 La composición de la presente invención es excelente en la estabilidad al calor, color y resistencia hidrolítica. Por lo tanto, incluso cuando se calienta, rara vez experimenta una reducción de su peso molecular y mantiene un buen color. Un incremento en el contenido de láctido de la composición de la presente invención es muy pequeño incluso cuando se calienta

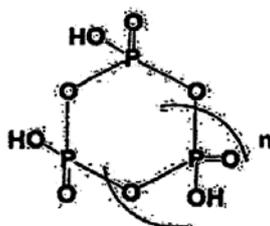
10 Esto es, la composición de la presente invención rara vez genera un láctido, oligómero cíclica o molécula de cadena baja en la etapa que requiere calentamiento a 180 °C o más tal como torneado en estado de fusión, formación de películas fundidas o moldeo por inyección.

Viabilidad industrial

15 La composición de la presente invención es útil como una materia prima para fibras, películas y artículos moldeados.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende (i) poliláctido, (ii) un catalizador metálico y (iii) un desactivador con base de ácido metafosfórico donde el desactivador es al menos uno seleccionado del grupo consistente en una sal de metal alcalino, una sal de metal de tierra alcalino y una sal onio del compuesto representado por la siguiente fórmula:



donde n es un número entero de 1 a 200, y donde el desactivador tiene un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g de la misma en 100 ml de agua de 6 o menos.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el poliláctido es poli-L-láctido, poli-D-láctido o una mezcla de los mismos.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el poliláctido es una mezcla de poli-L-láctido y poli-D-láctido y contiene cristal estereocomplejo, y donde la proporción de peso de poli-L-láctido con poli-D-láctido es de 90:10 a 10:90.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el catalizador metálico es un compuesto que contiene al menos un metal seleccionado del grupo consistente en un metal de tierra alcalino, un metal de tierra raro, un metal de transición del cuarto periodo, aluminio, germanio, estaño y antimonio.

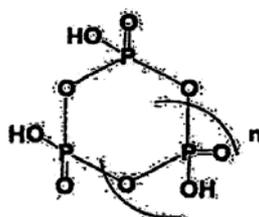
5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende de 0,001 a 1 parte por peso del catalizador metálico en base a 100 partes por peso del poliláctido.

6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende de 0,001 a 10 partes por peso del desactivador con base de ácido metafosfórico en base a 100 partes por peso del poliláctido.

7. Un producto moldeado de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Un proceso para fabricar una composición que contiene cristal estereocomplejo mezclando poli-L-láctido y poli-D-láctido, donde la proporción en peso de poli-L-láctido con poli-D-láctido es de 90:10 a 10:90, donde al menos uno de poli-L-láctido y poli-D-láctido contiene un catalizador metálico y la mezcla se realiza en presencia de un desactivador con base de ácido metafosfórico,

donde el desactivador es al menos uno seleccionado del grupo consistente en una sal de metal alcalino, una sal de metal de tierra alcalino y una sal onio del compuesto representado por la siguiente fórmula:



donde n es un número entero de 1 a 200, y

donde el desactivador tiene un pH de una solución acuosa preparada disolviendo 1 g de la misma en 100 ml de agua de 6 o menos.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde el catalizador metálico es un compuesto que contiene al menos un metal seleccionado del grupo consistente en metal de tierra alcalino, un metal de tierra raro, un metal de transición del cuarto periodo, aluminio, germanio, estaño y antimonio.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde el contenido del catalizador metálico es de 0,001 a 1 parte por peso en base a 100 partes por peso del total de poli-L-láctido y poli-D-láctido.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde el desactivador con base de ácido metafosfórico está presente en una cantidad de 0,001 a 10 partes por peso en base a 100 partes por peso del total de poli-L-láctido y poli-D-láctido.