

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 337**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C08K 5/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2007 E 07767807 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2045292**

54 Título: **Composición de poliéster alifático y método para producir la misma**

30 Prioridad:

07.07.2006 JP 2006188004

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

03.03.2014

73 Titular/es:

**KUREHA CORPORATION (100.0%)
3-3-2, Nihonbashi-Hamacho Chuo-ku
Tokyo 103-8552, JP**

72 Inventor/es:

**SUZUKI, YOSHINORI;
YAMANE, KAZUYUKI;
SATO, HIROYUKI y
WATANABE, TAKAHIRO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 445 337 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 poliéster alifático y método para producir la misma5 **[Campo técnico]**

La presente invención hace referencia a una composición de poliéster alifático con unas propiedades de cristalización mejoradas y a un procedimiento para la producción de la misma.

10 Un poliéster alifático, tal como un poli(ácido glicólico) o poli(ácido láctico), puede ser descompuesto por los microorganismos o las enzimas presentes en la naturaleza, tales como la tierra o el agua de mar, y por lo tanto está indicado como material polimérico biodegradable que proporciona poca carga al medio ambiente. Adicionalmente, un poliéster alifático tiene degradabilidad y absorbabilidad in vivo, de manera que se utiliza también como material polimérico para uso médico, tal como suturas para cirugía o piel artificial.

15 Entre los poliésteres alifáticos, el poli(ácido glicólico) tiene excelentes propiedades de barrera frente a los gases, tal como una propiedad de barrera al gas oxígeno, una propiedad de barrera al gas dióxido de carbono y una propiedad de barrera al vapor de agua, y también tiene una resistencia al calor y unas propiedades mecánicas excelentes, y por lo tanto el desarrollo de un nuevo uso del mismo como tal o como material compuesto junto con otro material de resina, está en curso.

20 Sin embargo, el poli(ácido glicólico) es hidrolizable, y por lo tanto se espera que sea combinado (p. ej., laminado) con otro material de resina termoplástica en lugar de ser utilizado como tal con el fin de mejorar sus propiedades, incluyendo la resistencia a la humedad (resistencia a la hidrólisis). Por otra parte, el poli(ácido glicólico) muestra una rápida capacidad de cristalización y por lo tanto podría causar problemas en la formabilidad o la apariencia del producto, tal como el fracaso en el estiramiento estable, la irregularidad de espesor en el producto conformado o la opacificación (blanqueamiento) del producto conformado, debido a la cristalización del poli(ácido glicólico) en el caso de una conformación combinada con otra resina termoplástica.

25 En cuanto a los problemas derivados de la velocidad de cristalización excesivamente grande del poli(ácido glicólico), se ha propuesto un método de tratamiento térmico (que confiere un historial térmico) del poli(ácido glicólico) a una temperatura (una temperatura del historial térmico) considerablemente mayor que el punto de fusión para retardar la cristalización (Documento de patente 1 más adelante). Sin embargo, este método solo no es suficiente para la compatibilidad con una amplia gama de materiales debido a una limitación de los otros materiales de resina termoplástica combinados con el mismo.

30 En cuanto a otro método de reducción de la velocidad de cristalización, se conoce la copolimerización por introducción de otro componente que no sea el componente principal de un polímero cristalino en la cadena principal del mismo. También con respecto al poli(ácido glicólico), la reducción en la velocidad de cristalización del mismo ha sido realizada por copolimerización de glicólido como monómero de partida con un comonómero seleccionado del grupo de otros monómeros copolimerizables con glicólido (Documento de patente 2 más adelante). Sin embargo, el reformado del poli(ácido glicólico) por copolimerización está acompañado del problema de que la velocidad de copolimerización es notablemente baja, de que la velocidad de homo-polimerización del ácido glicólico (p. ej., la velocidad de copolimerización de ácido glicólico/ácido láctico = 95/5 (en peso) se reduce a aprox. 1/3 de la velocidad de homo-polimerización del ácido glicólico y de que una mayor proporción de ácido láctico reducirá aún más la velocidad de copolimerización hasta que la copolimerización de *per se* se convierta en sustancialmente imposible). Además, en el caso de la polimerización en masa, junto con la reducción en la velocidad de cristalización del copolímero producto, se incrementa el tiempo para recuperar el copolímero sólido hasta bajar la productividad. Por consiguiente, en el caso de la copolimerización de ácido glicólico/ácido láctico, es sustancialmente difícil obtener un copolímero que contenga más de 50% en peso de unidades de ácido láctico.

35 Por otro lado, puede ser posible concebir la modificación de la propiedad de cristalización mediante la combinación de polímeros. Por ejemplo, se ha sabido que el amasado en estado fundido de tereftalato de polietileno (PET) y naftalato de polietileno (PEN) que tienen estructuras moleculares análogas causa la disolución mutua a nivel molecular para dar como resultado una estructura parcialmente copolimerizada. Por consiguiente, los autores de la presente invención también han probado una combinación de polímero de poli(ácido glicólico) y poli(ácido láctico) mediante amasado en estado fundido. Sin embargo, incluso en el caso de la adición de poli(ácido láctico) en una pequeña cantidad, se confirmó una separación de fases clara en el producto amasado en estado fundido, dejando así de proporcionar un producto en lámina transparente (véase el Ejemplo Comparativo 1 que aparece a continuación).

40 Por lo demás, se ha propuesto una composición de polímero degradable obtenida mediante la reforma de un poliéster alifático por medio de una combinación con un agente modificador mutuamente soluble (Documento de patente 3 más adelante), pero la descripción se limitó sustancialmente a la reforma (plastificación) de poli(ácido

láctico) mediante combinación con diversos agentes modificadores, y no se realizó sustancialmente ninguna divulgación con respecto a la reforma, en particular la mejora en las características de cristalización, del poli(ácido glicólico).

Documento de patente 1: WO 2003/037956A1

Documento de patente 2: WO 03/099562A1

Documento de patente 3: JP 3037431B

El documento EP 0765913 describe un procedimiento para la preparación de una composición poliéster a base de ácido láctico biodegradable con una excelente estabilidad térmica, incluyendo una composición obtenida por medio de amasado en estado fundido de un poli(ácido L-láctico) que tiene un peso molecular promedio en peso de 203.000 con un poliéster alifático (basado en ácido sebácico y 1,4-butanodiol) que tiene un peso molecular promedio en peso de 46.000, un agente quelante y un éster de ácido fosfórico ácido.

[Descripción de la invención]

Por consiguiente, un objeto principal de la presente invención es proporcionar una composición de poliéster alifático basada en poli(ácido glicólico) que tiene mitigada la velocidad cristalización demasiado rápida (o que tiene una velocidad de cristalización disminuida) del poli(ácido glicólico) que ha sido problemática en la conformación de la misma sola o combinada (p. ej., por laminación) con otra resina termoplástica, y un procedimiento para la producción del mismo.

Como resultado del estudio de los autores de la presentes invención con el objeto mencionado anteriormente, se ha descubierto que mediante el amasado en estado fundido de poli(ácido glicólico) y poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular promedio en peso como máximo de 50.000 en presencia de un estabilizador térmico, el poli(ácido glicólico) y el poli(ácido láctico) se disuelven bien entre sí para dar como resultado una composición de poliéster alifático basada en poli(ácido glicólico) que tiene una velocidad de cristalización del poli(ácido glicólico) eficazmente disminuida. La disminución de la velocidad de cristalización puede ser convenientemente confirmada por una elevación de la temperatura de cristalización T_c1 que se define como una temperatura de la parte superior del pico de un pico de evolución de calor que acompaña a una cristalización en el curso de calentamiento a una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min. por medio de un calorímetro de barrido diferencial (DSC).

El procedimiento para producir una composición de poliéster alifático de la presente invención se basa en el descubrimiento anterior, y la composición de poliéster alifático de la presente invención así obtenida se caracteriza como un producto amasado en estado fundido de poli(ácido glicólico) y poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 como máximo, medido por medio de cromatografía de penetración en gel en una mezcla con un estabilizador térmico.

[Mejor modo de poner en práctica la invención]

En lo sucesivo, se describirá la presente invención en el orden de las etapas del procedimiento para producir una composición de poliéster alifático de acuerdo con la presente invención.

Poli(ácido glicólico)

En cuanto al poli(ácido glicólico) (designado en lo sucesivo a veces como "PGA"), lo más preferido es un homopolímero de ácido glicólico (incluyendo un producto de polimerización por apertura del anillo de glicólido (GL) que es un éster cíclico bimolecular de ácido glicólico) que consiste sólo en unidades repetitivas de ácido glicólico representado por la fórmula - (O · CH₂ · CO) -, pero también se puede utilizar un copolímero de ácido glicólico que incluya hasta aprox. 5% en peso de unidades polimerizadas de un comonomero, distintas de la unidad repetitiva de ácido glicólico antes mencionada. El uso de un copolímero de ácido glicólico que contiene una gran cantidad de unidades de comonomero es adverso para el objeto de la presente invención y no se prefiere.

Los ejemplos de los comonomeros para proporcionar el copolímero de poli(ácido glicólico) junto con el monómero de ácido glicólico tal como el glicólido, pueden incluir: monómeros cíclicos, incluido el oxalato de etileno (es decir, 1,4-dioxano-2,3-diona); lactidas; lactonas, tales como β-propiolactona, β-butirolactona; pivalolactona, γ-butirolactona, δ-valerolactona, β-metil-δ-valerolactona, y ε-caprolactona; carbonatos, tales como carbonato de trimetileno; éteres, tales como 1,3-dioxano; éter-ésteres, tales como dioxanona; y amidas, tales como ε-caprolactama; ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido láctico, ácido 3-hidroxiopropanoico, ácido 4-hydroxybutanonic y ácido 6-hidroxicaproico, y sus ésteres de alquilo; mezclas sustancialmente equimolares de dioles alifáticos, tales como etilenglicol y 1,4-butanodiol con ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido succínico y ácido adípico, y sus ésteres de alquilo o aromáticos; y dos o más especies de estos. Estos monómeros pueden ser sustituidos por polímeros de los mismos que pueden ser utilizados como material de partida para proporcionar un copolímero de poli(ácido glicólico) junto con el monómero de ácido glicólico anteriormente mencionado tal como un glicólido.

El PGA debería tener preferiblemente un peso molecular (en términos de P_m (peso molecular promedio en peso) sobre la base de poli(metacrilato de metilo), medido por medio de GPC utilizando el disolvente hexafluoroisopropanol; el mismo que en lo sucesivo, a menos que se especifique lo contrario) que sea mayor de 70.000, más preferiblemente mayor de 100.000, particularmente en el intervalo de 120.000 - 500.000. La presente invención tiene principalmente por objeto proporcionar una composición a base de poliéster alifático basada en PGA como material formador o de moldeo, por medio de amasado en estado fundido del PGA y un poli(ácido láctico) de bajo peso molecular (en lo sucesivo, a veces referido como "PLA"), capaz de proporcionar un producto de forma que tenga excelentes propiedades incluida la resistencia de formación solo o combinado con otro material formador. Para este propósito, la composición de poliéster alifático resultante debería tener preferiblemente un peso molecular que fuera mayor de 70.000, más preferiblemente mayor de 100.000, particularmente en el intervalo de 120.000 - 500.000. El peso molecular del PGA utilizado en la presente invención se determina desde semejante punto de vista, y en o por debajo de 70.000, es difícil proporcionar un peso molecular deseado de la combinación a través del amasado en estado fundido con una PLA de bajo peso molecular, y también es difícil proporcionar el producto formado con una resistencia suficiente. Por otro lado, un peso molecular demasiado grande de PGA requiere una gran potencia en el amasado en estado fundido, de modo que el amasado en estado fundido se hace difícil. Se puede utilizar la viscosidad en estado fundido como una medida del peso molecular preferido del PGA. Más específicamente, el PGA puede presentar preferiblemente una viscosidad en estado fundido de 100 a 20.000 Pa · s, más preferiblemente de 100 a 10.000 Pa · s, particularmente 200 a 2.000 Pa · s.

Para la producción de PGA como se describe anteriormente, se prefiere adoptar un procedimiento en el que se somete el glicólido (es decir, diéster cíclico de ácido glicólico) a polimerización por apertura del anillo con calentamiento. La polimerización por apertura del anillo es sustancialmente una polimerización por apertura del anillo de acuerdo con la polimerización en masa. La polimerización por apertura del anillo se lleva a cabo generalmente a una temperatura de al menos 100°C en presencia de un catalizador. Con el fin de suprimir la reducción en el peso molecular del PGA durante el amasado en estado fundido en presencia de un estabilizador térmico, se prefiere suprimir el contenido residual de glicólido en el PGA utilizado hasta por debajo de 0,5% en peso, concretamente por debajo de 0,2% en peso. Para este propósito, se prefiere para controlar el sistema a una temperatura por debajo de 220°C, más preferiblemente 140 a 210°C, más preferiblemente 100 a 190°C, a fin de proseguir con al menos un período terminal (preferiblemente un período de conversión de monómero de al menos 50%) de la polimerización en una fase sólida como se describe en el documento WO 2005/090438A, y también se prefiere someter el poli(ácido glicólico) resultante a la eliminación del glicólido residual mediante la liberación en una fase gaseosa.

Poli(ácido láctico)

En la presente invención, el PGA mencionado anteriormente y el poli(ácido láctico) (PLA) que tiene un peso molecular de 50.000 como máximo, son amasados en estado fundido. Si el peso molecular del PLA excede de 50.000, el producto amasado en estado fundido del mismo con el PGA no logra causar la disolución mutua uniforme, sino que causa la separación de fases en forma de mar-isla, no consiguiendo proporcionar de este modo una composición de poliéster alifático que muestre transparencia y buena conformabilidad lo que se representa por medio de estiramiento. El límite inferior de peso molecular de PLA es relativamente menos restringido desde el punto de vista del amasado en estado fundido con el PGA para proporcionar una composición de poliéster alifático con una mejor solubilidad mutua, y es posible utilizar los llamados oligómeros que tienen un peso molecular del orden de varios miles e incluso es posible utilizar lactida que es un diéster cíclico de ácido láctico. Sin embargo, el efecto de la reducción de la velocidad de cristalización de la PGA es controlado principalmente por la cantidad de PLA añadido y no se incrementa de manera proporcional por una disminución en el peso molecular de PLA. En consecuencia, como el uso de un PLA de menor peso molecular da como resultado la disminución del peso molecular de la composición de poliéster alifático resultante, no se prefiere necesariamente para el objeto de la presente invención proporcionar una composición de poliéster alifático que tenga un peso molecular de al menos 70.000 y que muestre una buena conformabilidad. Desde este punto de vista, se prefiere que el PLA tenga un peso molecular de al menos 1.000, adicionalmente, al menos 10.000 y, particularmente, 20.000 o mayor.

Semejante PLA de bajo peso molecular se puede producir fácilmente por polimerización en masa o polimerización en solución de lactida (L, D o D/L lactida) sola, una mezcla de éstas o una mezcla de las mismas con ácido láctico. Además, se puede obtener fácilmente un PLA que tenga un peso molecular relativamente alto en el intervalo de a lo sumo 50.000 mediante la reducción del peso molecular de un PLA disponible comercialmente que tenga un peso molecular alto (normalmente del orden de aprox. 200.000) amasándolo en estado fundido con un agente de reducción de peso molecular, tal como alcoholes o agua.

(Razón de mezcla de PGA / PLA)

La presente invención tiene principalmente por objeto la mejora de las propiedades del PGA, incluyendo una disminución en la velocidad de cristalización, mediante la mezcla de un PLA de bajo peso molecular con PGA. Por consiguiente, se prefiere que el PGA ocupe al menos 50% en peso del total del PGA y el PLA. Por otro lado, una disminución significativa en la velocidad de cristalización representada por un aumento significativo (al menos 2°C)

en la Tc1 (temperatura de cristalización en el curso de aumento de la temperatura) (p. ej., una reducción en 3°C de la Tc1 que corresponde a una disminución a aprox. 2/3 de la velocidad de cristalización) ya puede ser exhibida por mezcla de PLA a un nivel de 1% en peso (Remítase al Ejemplo 1 más adelante). Por lo tanto, la razón de la mezcla de PGA / PLA (en peso, la misma en lo sucesivo) en la presente invención es preferiblemente de 99/1 - 50/50. En realidad, se han obtenido en este intervalo composiciones de poliéster alifático que son relativamente transparentes y funcionan como materiales formadores mutuamente solubles (Ejemplos 1 - 5 más adelante).

Por otro lado, como para la propiedad de barrera de gas como característica importante del PGA, se ha confirmado en el intervalo de PGA / PLA = 99/1 - 80/20, una propiedad de barrera de gas comparable o incluso mejor que la de nailon MXD6 (adipamida de polimetaxilileno), conocido como un material de resina con barrera de gas, y se ha confirmado en el intervalo de PGA / PLA = 99/1 - 90/10 una propiedad de barrera de gas comparable o incluso mejor que la de EVOH (copolímero de etileno-alcohol vinílico), es decir, un coeficiente de transmisión de oxígeno-que es idéntico a o menor que el de este último.

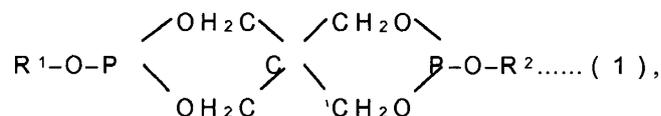
Por decir algo más sobre el efecto de la proporción de mezcla de PGA / PLA en las propiedades de la composición, una proporción mayor de 80/20 da como resultado una ligera opacidad, pero conserva un nivel prácticamente tolerable de transparencia, y una proporción de 50/50 da como resultado cierta opacidad, pero permite un estiramiento-formabilidad y proporciona una buena resistencia a la humedad. En el intervalo de PGA / PLA = 99/1 - 95/5, se ha obtenido una composición de resina que no sólo es una mezcla mutuamente disuelta que muestra transparencia mediante la observación a simple vista, sino que también está libre de reconocimiento de la textura de mar-isla incluso por medio de observación a través de un microscopio (× 5000) y puede ser considerada como una sola composición de resina a partir de los análisis de morfología incluyendo un análisis de DSC (que se puede denominar como un estado de aleación de polímero perfectamente mutuamente disuelto). La propiedad de barrera de gas tampoco es diferente de la de un copolímero de GL/LA (Remitirse al Ejemplo 3 y al Ejemplo de Referencia 2 más adelante).

(Estabilizador térmico)

En la presente invención, el amasado en estado fundido del PGA y el PLA de bajo peso molecular se lleva a cabo en presencia de un estabilizador térmico. El estabilizador térmico se añade con el fin de suprimir la reducción del peso molecular del PGA de elevado peso molecular durante el amasado en estado fundido, y sin la adición del mismo, la composición de poliéster alifático resultante causa una reducción del peso molecular que conduce a niveles que no se pueden pasar por alto de disminución de las propiedades, tales como la resistencia, incluso si se logra la reducción de la velocidad de cristalización por la mezcla de PLA.

El efecto mencionado anteriormente se puede lograr mediante mezclado del estabilizador térmico simultáneamente con PGA y PLA, pero se prefiere amasar en estado fundido el estabilizador térmico con el PGA para formar un compuesto antes del amasado en estado fundido del PLA con el propósito de una utilización eficaz a del estabilizador térmico.

En cuanto al estabilizador térmico, se pueden utilizar los que se utilizan generalmente como estabilizadores térmicos para poliésteres alifáticos, pero entre éstos, se prefiere utilizar un éster de ácido fosfórico representado por la siguiente fórmula (1):



en la que R¹ y R² indican grupos hidrocarbonados idénticos o diferentes; siendo ambos preferiblemente un grupo arilo, concretamente un grupo fenilo, que tiene 1 - 3 sustituyentes alquilo que tienen cada uno 1 - 12 átomos de carbono (incluyendo un grupo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenilo o un grupo 2,4-di-terc-butilfenilo como ejemplo preferido) o un grupo alquilo de cadena larga que tiene 8 - 24 átomos de carbono (p. ej., un grupo estearilo); particularmente preferiblemente siendo ambos R¹ y R² un grupo 2,6-di-terc-butilo o un grupo octadecilo, o un éster de ácido fosfórico que tiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo alquilo de cadena larga representado por la fórmula (2) de más abajo:



en la que R³ indica un grupo alquilo de cadena larga que tiene 8 - 24 átomos de carbono (incluyendo un grupo estearilo como ejemplo preferido) y n es un número que da un promedio de 1 - 2.

Estos estabilizadores térmicos pueden ser añadidos en una cantidad de 0,003 a 3 partes en peso, preferiblemente 0,005 a 1 partes en peso, aún más preferiblemente de 0,01 a 0,5 partes en peso. Por debajo de 0,003 partes en peso, el efecto de la adición es escaso, y por encima de 3 partes en peso, el efecto de adición puede ser saturado y es posible que se produzcan efectos adversos tales como el deterioro de la transparencia de la composición resultante.

En la presente invención, se prefiere utilizar un estabilizador térmico tal que proporcione una capacidad de retención de la viscosidad en estado fundido de al menos 70% después de 30 minutos a 260°C según se mide previamente mediante un reómetro ("ARES Rheometer", fabricado por TA Instruments Co.)

También se prefiere añadir a la composición de poliéster alifático de la presente invención un agente de protección terminal del grupo carboxilo además del estabilizador térmico antes mencionada con el fin de mejorar la resistencia a la humedad del producto formado resultante.

Se considera que el agente de protección terminal del grupo carboxilo actúa sobre los grupos hidroxilo terminales de PGA y PLA para obstruir la función de promoción de la hidrólisis de los mismos, mejorando de ese modo particularmente la resistencia a la humedad del PGA. En cuanto al agente de protección terminal del grupo carboxilo, por lo general es posible utilizar compuestos conocidos como agentes para mejorar la resistencia a la humedad de los poliésteres alifáticos, tales como PLA. Los ejemplos de los mismos pueden incluir: compuestos de carbodiimida incluidas las monocarbodiimidas y policarbodiimidas, tales como N,N-2,6-diisopropilfenilcarbodiimida; compuestos de oxazolona, tales como 2,2'-m-fenilen-bis(2-oxazolona), 2,2'-p-fenilen-bis(2-oxazolona), 2-fenil-2-oxazolona, y estireno-isopropenil-2-oxazolona; compuestos de oxazina, tales como 2-metoxi-5,6-dihidro-4H-1,3-oxazina y compuestos epoxi, tales como N-glicidilftalimida, óxido de ciclohexeno, y isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo). Entre estos, se prefieren los compuestos de carbodiimida y los compuestos epoxi. Estos agentes de protección terminal del grupo carboxilo se pueden utilizar en combinaciones de dos o más especies según se desee, y pueden ser utilizados preferentemente en una proporción de 0,01 a 10 partes en peso, aún más preferiblemente de 0,1 a 2 partes en peso, particularmente preferiblemente de 0,2 a 1 partes en peso, por 100 partes en peso de la resina de PGA.

Opcionalmente se puede hacer que la composición de poliéster alifático de la presente invención contenga diversos aditivos, tales como una carga inorgánica, un foto-estabilizador, un agente impermeable, un repelente al agua, un lubricante, un agente de liberación, un agente de acoplamiento, un pigmento, y un colorante, dentro de una medida que no afecte adversamente al objeto de la presente invención. Estos aditivos pueden ser utilizados, respectivamente, en cantidades eficaces en función de los respectivos fines de su adición.

(Amasado en estado fundido)

La composición de poliéster alifático de la presente invención se puede obtener por amasado en estado fundido del PGA mencionado anteriormente preferentemente mezclado con el estabilizador térmico de antemano, el PLA y opcionalmente otros aditivos añadidos.

El amasado en estado fundido se puede realizar mediante el uso de aparatos arbitrario capaces de ejercer un efecto uniforme de amasado en estado fundido entre PGA y PLA de bajo peso molecular, mientras que se prefiere utilizar un extrusor de amasado de doble tornillo que es menos susceptible de causar aglomeración de PLA como componente en cantidad minoritaria, entre los aparatos de amasado en estado fundido disponibles comercialmente en la actualidad.

El amasado en estado fundido en una extrusora de amasado de doble husillo puede continuarse por ejemplo durante 3 - 60 minutos a 230-270°C, preferiblemente a 240-260°C para proporcionar una composición de poliéster alifático de la presente invención con una buena disolución mutua entre el PLA y el PLA de bajo peso molecular.

(Composición de poliéster alifático)

La composición de poliéster alifático obtenida de este modo de la presente invención puede estar provisto de propiedades características tal como se describe en la sección anteriormente mencionada (proporción de mezcla de PGA / PLA) mediante la variación de las proporciones de mezcla de PGA / PLA.

El efecto de la disminución de velocidad de cristalización como un efecto representativo de la reforma puede estar representado, en lugar del mencionado incremento en la temperatura de cristalización Tc1 en el curso de aumento de la temperatura, por una disminución en la temperatura de cristalización Tc2 que se define como la temperatura de la parte superior del pico de un pico de evolución térmica que acompaña a la cristalización en el curso del enfriamiento a una velocidad de disminución de temperatura de 10°C/min. de una manera similar por medio de un calorímetro de barrido (DSC).

En comparación con el PGA, la composición de poliéster alifático de la presente invención muestra una Tc1 superior de al menos 96°C y puede dar como resultado un estado en el que la Tc1 no se pueda medir debido a la ausencia de un pico de cristalización a una proporción de mezcla de PLA incrementada. Incluso en el intervalo de PGA / PLA = 99/1 - 95/5, se ha obtenido un resultado en el que la Tc1 se incrementa en 3-19°C y la Tc2 disminuye en un 9 - 35°C. Esto significa que la velocidad de cristalización se reduce a aprox. 2/3 - 1/10 de la de solo PGA, que conduce a una capacidad de conformado notablemente incrementada como se representa por la notable supresión de blanqueamiento durante la formación incluso en el caso de la formación de la composición sola, y a un logro aún más fácil de la formación de material compuesto con una amplia gama de resinas termoplásticas que tienen una diversidad de propiedades térmicas también en el caso de la formación de material compuesto (por ejemplo, laminación) con otra resina termoplástica. También en el intervalo de PGA / PLA por encima de 95/5 y hasta 50/50, se pueden lograr una mejora adicional en la capacidad de conformado y una mejora en la resistencia a la humedad.

Mediante la utilización de la velocidad de cristalización que es inferior a la de PGA y puede ser controlada en un amplio intervalo, la composición de poliéster alifático de la presente invención se puede aplicar a una diversidad de procedimientos de conformado o moldeo por sí misma o combinada con otro material de resina termoplástica.

Se pueden incluir, por ejemplo, el procedimiento con rodillos, el procedimiento "tender" y el procedimiento de inflación para la conformación en películas o en láminas, el procedimiento de formación de filamentos, el moldeo por inyección en varias formas. Mediante la utilización de la velocidad de cristalización que puede ser controlada en un amplio intervalo, la composición de poliéster alifático de la presente invención puede ser particularmente adecuada para ser aplicada a la formación de material compuesto con otros materiales de resina termoplástica que muestra una diversidad de velocidades de cristalización o características de solidificación en estado fundido. Las formas de los productos compuestos pueden incluir: películas laminadas o láminas, laminados de tipo núcleo-vaina o productos de moldeo por co-inyección que incluyen una capa, preferiblemente una capa interna o una capa de núcleo, de la composición de poliéster alifático de la presente invención.

Ejemplos de tales otros materiales de resina termoplásticos que forman un producto de material compuesto junto con la composición de poliéster alifático de la presente invención pueden incluir: poliolefina, poliéster, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), policarbonato, poli(ácido láctico), poli(éster de ácido succínico), policaprolactona, poliamida, copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC).

La velocidad de cristalización que se disminuye y se puede controlar en un amplio intervalo de la composición de poliéster alifático de la presente invención puede proporcionar una capacidad de conformación muy adecuada no sólo en la formación de la masa fundida, sino también en la conformación secundaria acompañada del estiramiento de la composición sola o de un producto de material compuesto de la misma.

[Ejemplos]

A continuación, la presente invención se describirá más específicamente basándose en Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Las propiedades físicas (o valores) que se describen en la presente memoria descriptiva, incluyendo la siguiente descripción, se basan en las medidas de acuerdo con los métodos siguientes.

(1) Contenido de glicólido

A aprox. 100 mg de una resina de PGA de muestra (composición), se le añadieron 2 g de sulfóxido de dimetilo que contenía 4-clorobenzofenona como patrón interno a una concentración de 0,2 g/l, y la mezcla se calentó a 150°C durante aprox. 5 min. para disolver la resina y, después de ser enfriada a temperatura ambiente, se sometió a filtración. A continuación, se tomó 1 µl de la solución de filtrado y se inyectó en un aparato de cromatografía de gases (GC) para la medición. A partir del valor obtenido de la medición, se calculó el contenido de glicólido en términos de % en peso contenido en el polímero. Las condiciones del análisis de GC fueron las siguientes: Aparato: "GC-2010" fabricado por K.K. Shimadzu Seisakusho)

Columna: "TC-17" (0,25 mm de diámetro x 30 mm de longitud).

Temperatura de la columna: Mantener a 150°C durante 5 min, calentar a 270°C a una velocidad de 20°C/min. y después mantener a 270°C durante 3 min.

Temperatura de la cámara de gasificación: 180°C

Detector: FID (detector de ionización de llama de hidrógeno) a una temperatura de 300°C.

(2) Peso molecular promedio en peso

Un aparato de GPC ("Shodex GPC-104", fabricado por Showa Denko K.K.) se utilizó junto con dos columnas ("HFIP-606M", fabricadas por Showa Denko K.K.) conectadas en serie. La medición se realizó a 40°C haciendo fluir trifluoroacetato de sodio en hexafluoroisopropanol (HFIP) conc. a 5 mmoles/dm³ como disolvente a una velocidad de flujo de 0,6 ml/min.

(3) Tc1, Tc2

Se formó una muestra de 2 g en una lámina prensada amorfa mediante un procedimiento de 3 min. de pre-calentamiento a 280°C y 1 min. de prensado a presión de 5 MPa por medio de una máquina de prensado con calor ("AF-50", fabricada por K.K. Shintosh Kinzoku Kogyosho) fijada a 280°C, seguido de enfriamiento rápido en un baño de agua helada controlada por debajo de 5°C. La lámina prensada amorfa fue sometida a medición de la Tc1 mediante el uso de un calorímetro de barrido diferencial (DSC) ("TC10A", fabricado por Mettler Instrument AG) como una temperatura de la parte superior del pico de evolución térmica en el curso del calentamiento a una velocidad de aumento de la temperatura 10°C/min., y de la Tc2 como una temperatura de la parte superior del pico de un pico de evolución térmica en el curso del enfriamiento a una velocidad de disminución de la temperatura de 10°C/min.

(4) Capacidad de retención de la MV (viscosidad en estado fundido)

Se cargaron 2 g de una muestra de PGA (que contenía un estabilizador térmico según fuera el caso) en un reómetro ("ARES Rheometer", fabricado por TA Instruments Co.) y se sometieron a una medición continua de la viscosidad en estado fundido durante 30 min. a 260°C en un atmósfera de N₂, por medio de lo cual se calculó la capacidad de retención de MV (%) como una proporción de la viscosidad en estado fundido después de un lapso de 30 min. con respecto a la viscosidad en estado fundido en la etapa inicial.

(5) Transparencia

La transparencia de un bloque después del amasado en estado fundido o de un bloque de producto polimerizado se formó para proporcionar una lámina prensada amorfa similar a la utilizada para la medición de la Tc1 mencionada anteriormente, y se observó a simple vista la lámina prensada para evaluar la transparencia.

(6) Amarilleamiento (valor YI)

Se utilizó un colorímetro ("Color Analyzer TC-1800MKII", fabricado por K.K. Tokyo Denshoku), y se colocó una muestra en una placa de Petri del medidor para medir un valor de YI. Para la medición, se utilizó luz C convencional para medir una luz reflejada a 2 grados, obteniendo de este modo un promedio de valores medidos 3 veces. Un valor de YI más pequeño representa una menor coloración (un amarilleamiento inferior).

(7) Resistencia a la humedad

Se trató térmicamente una lámina prensada amorfa durante 30 minutos a 30°C para proporcionar una lámina, que a continuación se mantuvo durante 5 días en un ambiente de 50°C/90% de humedad relativa para calcular la capacidad de retención (%) de peso molecular de acuerdo con la siguiente fórmula basándose en el cambio de peso molecular antes y después del mantenimiento.

$$\text{Capacidad de retención del peso molecular (\%)} = \frac{(\text{peso molecular promedio en peso después del mantenimiento})}{(\text{peso molecular promedio en peso antes del mantenimiento})} \times 100$$

(8) Propiedad de barrera de gas

Se midió la permeabilidad al gas de oxígeno de una lámina prensada amorfa en un ambiente de 23°C/90% de HR mediante el uso de un medidor de la permeabilidad al gas de oxígeno ("OX-TRAN 2/21", fabricado por Mocon Co.) y se normalizó a un espesor de 20 μm para proporcionar una permeabilidad al gas de oxígeno en la unidad de cc/m²/día/atm.

(9) Conformabilidad por presión

Se sometió una muestra de 2 g a la conformación de la lámina en las condiciones de 3 min. de pre-calentamiento a 80°C y luego 1 min. de prensado bajo una presión de 5 MPa mediante el uso de una máquina de prensado con calor ("AF-50", fabricada por K.K. Shintosh Kinzoku Kogyosho), por medio de lo cual la muestra que permitió la conformación de la lámina se juzgó como "A", y la muestra que dio un producto que no logró mostrar resistencia o no logró conservar la forma de lámina debido a su fragilidad se juzgó como "C".

(10) Estiramiento

Una lámina amorfa (que medía: aprox. 200 mm de diámetro x 100 μm de espesor) preparada de la manera descrita anteriormente se puso en una máquina de moldeo por soplado de tipo simple, y se sometió a 1 min. de pre-calentamiento a 70°C y después se sometió estiramiento con balón por medio de soplado con N₂ en un ambiente de

N₂ para evaluar el estiramiento con balón, por medio de lo cual la muestra que había permitido el estiramiento con balón se evaluó como "A", y la muestra que causó la perforación durante el soplado o que dio como resultado una película conformada con una irregularidad de espesor notable (claramente perceptible al tocar con una mano) se evaluó como "C".

5

(Preparación de materiales de partida de PGA)

Se combinaron en seco cada uno de los tres tipos de productos pulverizados sólidos de PGA obtenidos cada uno a través de polimerización en masa con una mezcla equimolar de fosfato de ácido mono-y di-estearílico ("AX-7 1", fabricado por Asahi Denka Kogyo K.K.) en una cantidad de 300 ppm con respecto al PGA, y la mezcla se amasó en estado fundido para formar un compuesto a través de una extrusora de doble tornillo ("LT-20", fabricada por Toyo Seiki KK; a temperaturas de ajuste del cilindro C1/C2/C3/D = 220/235/240/230°C). La hebra en estado fundido se retiró, se solidificó en un rodillo de enfriamiento y se cortó en gránulos por medio de un granulador para recuperar 3 tipos de materiales de partida de PGA A, B y C que mostraban diferentes pesos moleculares (Mw) mostrados en la Tabla 1 a continuación.

15

(Preparación de materiales de partida de PLA)

Se mezclaron por separado los gránulos de producto PLA ("LACT Núm. 9400", fabricado por K.K. Shimadzu Seisakusho; peso molecular promedio en peso (Mw) = 213.000, peso molecular promedio en número = 121.000) con 3 diferentes cantidades de alcohol 1-dodecilico y se amasaron en estado fundido respectivamente para formar compuestos a través de un extrusor de doble tornillo ("LT-20", elaborado por K.K. Toyo Seiki; a temperaturas de ajuste del cilindro C1/C2/C3/D = 220/235/240/230°C). Las hebras de masa fundida se retiraron, se solidificaron en un rodillo de enfriamiento y se cortaron en gránulos por medio de un granulador, obteniéndose de este modo 4 tipos de materiales de partida de PLA D - G (incluyendo los gránulos de productos comerciales como "F").

20

25

[Tabla 1]

Material de partida	Especies poliméricas	Detalles
A	PGA	Mw = 236.400, AX-71 = 300 ppm
B	PGA	Mw = 368.900, AX-71 = 300 ppm
C	PGA	Mw = 213.500, AX-71 = 0 ppm
D	PLA	Mw = 40.600
E	PLA	Mw = 18.200
F	PLA	Mw = 213.000
G	PLA	Mw = 52.000

30 (Ejemplo 1)

Se mezclaron en seco 29,7 g de gránulos de PGA (Material A) y 0,3 g de gránulos de PLA (Material D) y se cargaron todos juntos en un molino de amasado biaxial ("LABOPLAST MILL", fabricado por K.K. Toyo Seiki) ajustado a 240°C y se amasaron en estado fundido. Después de 10 minutos, el producto polimérico se retiró en un estado fundido. La tasa de recuperación fue de casi el 100%.

35

Se tomó una muestra de una porción del producto en estado fundido en un marco de metal para formar una placa (medida: 30 mm × 30 mm × 2 mm). La placa presentó un YI de 18 años, y no se reconoció coloración del producto.

A continuación, el producto se sometió a 3 min. de precalentamiento a 280°C y 1 min. de prensado a 5 MPa en una máquina de prensa con calor ("AF-50", fabricada por K.K. Shintosh Kinzoku Kogyosho) ajustada a 280°C, seguido de extinción para formar una lámina prensada (medida: 150 mm × 150 mm × 100 m). La lámina resultante era transparente y no se reconoció separación de fases. La lámina se sometió a medición en un DSC para mostrar una Tc1 = 96°C y una Tc2 = 137°C, es decir, una Tc1 superior y una Tc2 inferior que un homopolímero de PGA (Tc1 = 93°C y Tc2 = 146°C como se muestra en el Ejemplo de Referencia 1 más adelante), por medio de lo cual se confirmó una velocidad de cristalización más lenta.

40

45

Además, como resultado de la medición por un medidor de transmisión de oxígeno, la lámina mostró una velocidad de transmisión de oxígeno (O_2TR) de $2,55 \text{ cc/m}^2/\text{día/atm}$ a un espesor de conversión de 20 micras.

5 Además, como resultado del soplado en una máquina de moldeo por soplado de tipo simple después de 1 min. de precalentamiento a 70°C , la lámina se pudo conformar en una película estirada.

(Ejemplo 2)

10 El amasado en estado fundido y la evaluación del producto se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que los materiales de carga se cambiaron a 29,4 g de Material A de PGA y 0,6 g de Material D de PLA.

15 La lámina de impresión resultante se sometió a una prueba de resistencia a la humedad que incluía 30 min. de tratamiento térmico a 80°C y 5 días de mantenimiento en un aparato de medida medioambiental regulado a $50^\circ\text{C}/90\%$ de humedad relativa, por medio del cual se mostró una capacidad de retención del peso molecular de 19%.

(Ejemplo 3)

20 El amasado en estado fundido y la evaluación del producto se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que los materiales de carga se cambiaron a 28,5 g de Material A de PGA y 1,5 g de Material D de PLA, y el tiempo de amasado se cambió a 15 min.

25 Como resultado de la observación de la lámina prensada a través de un microscopio electrónico (SEM), se confirmó un estado de disolución mutua sin reconocimiento alguno de separación de fases (textura mar-isla).

(Ejemplo 4)

30 El amasado en estado fundido y la evaluación del producto se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que los materiales de carga se cambiaron a 28,5 g de Material A de PGA y 1,5 g de Material E de PLA, y el amasado en estado fundido se realizó en una tiempo medio de residencia de 10 min. a través de una extrusora de doble tornillo ("LT-20", fabricada por K.K. Toyo Seiki) ajustada a una temperatura del cilindro de $220^\circ\text{C}/235^\circ\text{C}/240^\circ\text{C}/230^\circ\text{C}$.

(Ejemplo 5)

35 El amasado en estado fundido y la evaluación del producto se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que los materiales de carga se cambiaron a 24 g de Material A de PGA y 6 g de Material D de PLA, y el tiempo de amasado se cambió a 30 min.

(Ejemplo 6)

40 El amasado en estado fundido y la evaluación del producto se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que los materiales de carga se cambiaron a 15 g de Material B de PGA y 15 g de Material D de PLA, y el tiempo de amasado se cambió a 30 min.

45

(Ejemplo Comparativo 1)

50 Se mezclaron en seco 28,5 g de gránulos de PGA (material A) y 1,5 g de gránulos de PLA (material F) y se cargaron todos juntos en un "LABOPLAST MILL", ajustado a 240°C y se amasaron en estado fundido. Después de 60 minutos, el producto polimérico se retiró en un estado fundido. La tasa de recuperación fue de casi el 100%.

Se tomó una muestra de una porción del producto en estado fundido en un marco de metal para formar una placa. La placa exhibió un YI de 22, y no se reconoció coloración del producto.

55 A continuación, el producto se sometió a prensado en una máquina de prensado con calor ajustada a 280°C , seguido de enfriamiento rápido para formar una lámina prensada. La lámina resultante era opaca.

Como resultado de la observación en el microscopio electrónico (SEM), se observó separación de fases (textura mar-isla).

60 La lámina se sometió a medición en un DSC para mostrar una $Tc1 = 94^\circ\text{C}$ y una $Tc2 = 144^\circ\text{C}$, confirmando de este modo una velocidad de cristalización casi idéntica que la del homopolímero de PGA.

Además, como resultado del soplado en una máquina de moldeo por soplado de tipo simple después de 1 min. de precalentamiento a 70°C , la lámina ocasionó una perforación a una proporción de estiramiento baja, no logrando

proporcionar de ese modo una película estirada.

(Ejemplo Comparativo 2)

5 El amasado en estado fundido y la evaluación del producto se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que se utilizó el Material C de PGA (que no contenía estabilizador térmico) en lugar del Material A de PGA.

Se tomó una muestra de una porción del producto en estado fundido en un marco de metal para formar una placa. La placa exhibió un YI de 43, y el producto era coloreado.

10 A continuación, el producto se sometió a prensado en la máquina de prensa con calor ajustada a 280°C, pero no proporcionó una lámina debido al deterioro grave.

(Ejemplo Comparativo 3)

15 El amasado en estado fundido y la evaluación del producto se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que se utilizó el Material G de PLA (Mw = 52.000) en lugar del Material D de PLA.

20 Se tomó una muestra de una porción del producto en estado fundido en un marco de metal para formar una placa. La placa exhibió un YI de 24, y no se reconoció coloración del producto.

A continuación, el producto se sometió a prensado en una máquina de prensado con calor ajustada a 280°C y se enfrió rápidamente para formar una lámina prensada. La lámina resultante era opaca y causó la separación de fases.

25 Además, cuando la lámina se ajustó en la máquina de moldeo por soplado de tipo simple y se sometió a soplado después de 1 min. de precalentamiento a 70°C, la lámina ocasionó una perforación a proporción de estiramiento baja, no logrando proporcionar de ese modo una película estirada.

(Ejemplo de Referencia 1)

30 Se llevó a cabo la homo-polimerización en bloque de glicólido (GL) en 7 horas a 170°C en presencia de 30 ppm de dicloruro de estaño.

(Ejemplo de Referencia 2)

35 Se llevó a cabo la copolimerización en bloque de glicólido (GL)/lactida (LA) = 95/5 (en peso) en 24 horas a 170°C en presencia de 30 ppm de dicloruro de estaño.

(Ejemplo de Referencia 3)

40 En un reactor de tipo recipiente de agitación mantenido en una atmósfera de nitrógeno y ajustado a una temperatura de la camisa de 180°C, se introdujo una alimentación de polimerización en estado líquido fundido que incluía una mezcla equimolar de glicólido (GL) y lactida (LA) y 1-dodecanol al 0,3% en moles con respecto a la mezcla, a una velocidad de 3 kg/h junto con una solución de dicloruro de estaño en acetato de etilo de 0,015 g/ml a una velocidad de 1 ml/min a fin de proporcionar 300 ppm de dicloruro de estaño con respecto a la mezcla.

45 Mientras que el suministro de la alimentación de polimerización se continuó con agitación, se retiró del puerto de descarga del reactor un líquido fundido de la mezcla de reacción a una velocidad de 3 kg/h con el fin de proporcionar un tiempo de residencia promedio de 5 min., y se suministró de manera continua a un reactor de doble tornillo horizontal provisto de 4 divisiones de la camisa ajustado a temperaturas de 170°C, 185°C, 200°C y 215°C, respectivamente.

50 Mientras que el suministro del líquido fundido se continuó con agitación, un líquido fundido de la mezcla de reacción se retiró del puerto de descarga del reactor a una velocidad de 3 hg/h para proporcionar un tiempo de residencia medio de 10 min., y se suministró de forma continua a un reactor de doble tornillo horizontal ajustado a una temperatura de la camisa de 50°C. Si bien el suministro del líquido fundido fue continuo, se trató de retirar la mezcla de reacción en un estado sólido, mientras que la mezcla de reacción no estuvo suficientemente solidificada pero se descargó en un estado líquido y se recuperó a una tasa del 85% debido a la adherencia al aparato.

55 Los esquemas del amasado en estado fundido descrito anteriormente (Ejemplos, Ejemplos Comparativos) y la polimerización (Ejemplos de Referencia), y también los resultados de la evaluación de los productos, se muestran de manera inclusiva en la siguiente Tabla 2.

ES 2 445 337 T3

Tabla 2

Ejemplo			1	2	3	4	5	6	Comp.1	Comp.2	Comp.3	Ref. 1	Ref. 2	Ref.3
Composición	PGA / PLA	P/P	99/1	98/2	95/5	95/5	80/20	50/50	95/6	95/5	95/5	100/0	95/5	50/60
Material de PGA	Mw	-	236400	236400	288400	236400	236400	368900	236400	213500	236400	Homopolimerización GL 170°C 7h	Copolimerización GL/LA 170°C 24h	Copolimerización GL/LA (Continua)
	Estabilizador térmico	ppm	300	300	300	300	300	300	900	-	300			
	Capacidad de retención MV	%	81	81	81	81	81	75	81	45	81			
Material de PLA	Mw	-	40600	40600	40600	18200	40600	40600	213000	40600	52000			
Condiciones de amasado o reacción	Aparato * ¹	-	LPM	LPM	LPM	LT-20	LPM	LPM	LPM	LPM	LPM			
	Temperatura	°C	240	240	240	240	240	240	240	240	240			
	Tiempo	min	10	10	15	10	20	30	60	15	30			
Producto	Tasa de recuperación	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	85
	Transparencia	-	claro	claro	claro	claro	claro * ³	claro * ⁴	opaco	claro	opaco	claro	claro	claro
	Color (YI)	-	18	18	20	20	20	0	22	43	24	18	10	0
	Mw	-	234500	232400	225200	224300	200120	213300	170200	48100	171800	223900	222300	221000

ES 2 445 337 T3

Tabla 2 (continuación)

Ejemplo			1	2	3	4	5	6	Comp.1	Comp.2	Comp.3	Ref. 1	Ref. 2	Ref.3
Formabilidad	Prensado	-	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A
	Estiramiento	-	A	A	A	A	A	A	C	-	C	A	A	A
	Producto formado	-	claro	claro	claro	claro	claro	claro	-	-	-	claro	claro	claro
Morfología	Cuadro SEM	-	-	-	Disuelto	-	-	-	Mar-isla	-	-	-	Disuelto	-
Temp. cristal	Tc1	°C	96	102	112	111	133	ND * ²	94	-	-	93	110	ND * ²
	Tc2	°C	137	128	111	113	ND * ²	ND * ²	144	-	-	146	110	ND * ²
Resistencia a la Humedad	Retención de Mw	%	-	19	21	21	28	40	-	-	-	18	21	45
Barrera gas	O ₂ TRAN	* 5	2,55	2,62	3,65	-	19,8	-	-	-	-	2,53	3,71	-

* 1 Aparato LPM: LABO PLASTOMIL (biaxial), LT-20: Extrusora de doble tornillo

* 2 ND: No detectable

* 3 Ligeramente opaca

* 4 Algo opaca

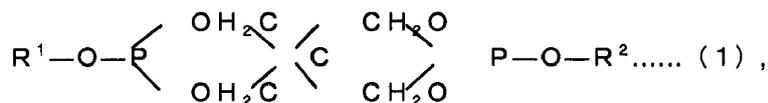
* 5 cc/m²/Día/atm (normalizado a un grosor de 20 µm)

[Aplicabilidad industrial]

5 Como se entiende a la vista de las descripciones de los Ejemplos, Ejemplos Comparativos y Ejemplos de Referencia y de los resultados que se muestran en la Tabla 2, es posible obtener una composición de poliéster alifático a base de PGA por un simple procedimiento de amasado en estado fundido de poli(ácido glicólico) (PGA) y poli(ácido láctico) (PLA) de bajo peso molecular en presencia de un estabilizador térmico, de modo que la composición de poliéster a base de PGA puede disminuir la cristalización demasiado rápida del PGA que ha sido problemática en la formación o el moldeo del PGA solo o combinado con otra resina termoplástica, mostrando de esta manera una
10 velocidad de cristalización que se ha rebajado y puede ser controlada en un amplio intervalo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de poliéster alifático, que comprende: un producto amasado en estado fundido de poli(ácido glicólico) y poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular promedio en peso como máximo DE 50.000, medido por medio de cromatografía de penetración en gel en una mezcla con un estabilizador térmico.
- 10 2. Una composición de poliéster alifático de acuerdo con la Reivindicación 1, que tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 70.000.
3. Una composición de poliéster alifático de acuerdo con la Reivindicación 1, que tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 100.000.
- 15 4. Una composición de poliéster alifático de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 - 3, en donde el poli(ácido glicólico) y el poli(ácido láctico) se mezclan en una proporción en peso de 99/1 - 50/50.
5. Una composición de poliéster alifático de acuerdo con la Reivindicación 4, en donde el poli(ácido glicólico) y el poli(ácido láctico) se mezclan en una proporción en peso de 99/1 - 80/20.
- 20 6. Una composición de poliéster alifático de acuerdo con la Reivindicación 4, en donde el poli(ácido glicólico) y el poli(ácido láctico) se mezclan en una proporción en peso de 99/1 - 95/5, y la composición está en un estado de aleación polimérica completamente disuelta.
- 25 7. Una composición de poliéster alifático de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 - 3, que muestra una temperatura de cristalización Tc1 de al menos 96°C, en donde la Tc1 se define como una temperatura de la parte superior del pico de un pico de evolución térmica que acompaña a una cristalización en el curso del calentamiento a una tasa de elevación de la temperatura de 10°C/min. por medio de un calorímetro de barrido diferencial (DSC).
- 30 8. Una composición de poliéster alifático de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 - 7, que contiene, por 100 partes en peso de poli(ácido glicólico), 0,003-3 partes en peso del estabilizador térmico que comprende: un éster de ácido fosfórico representado por la siguiente fórmula (1):



- 35 en donde R¹ y R² indican grupos hidrocarbonados idénticos o diferentes seleccionados de un grupo arilo que tiene 1 - 3 sustituyentes alquilo que tienen cada uno 1 - 12 átomos de carbono y un grupo alquilo de cadena larga que tiene 8 - 24 átomos de carbono; o
- 40 un éster de ácido fosfórico que tiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo alquilo de cadena larga representado por la siguiente fórmula (2):

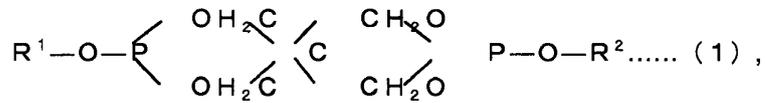


- 45 en donde R³ indica un grupo alquilo de cadena larga que tiene 8 - 24 átomos de carbono y n es un número que da un promedio de 1 - 2.
- 50 9. Una composición de poliéster alifático de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 - 8, que contiene además, por 100 partes en peso de poli(ácido glicólico), 0,01 a 10 partes en peso de un agente de protección terminal de un grupo de carboxilo seleccionado del grupo que consiste en compuestos de carbodiimida incluidas monocarbodiimidas y policarbodiimidas, tales como N,N-2,6-diisopropilfenil-carbodiimida, compuestos de oxazolona, tales como 2,2'-m-fenilen-bis(2-oxazolona), 2,2'-p-fenilen-bis(2-oxazolona), 2-fenil-2-oxazolona, y estireno-isopropenil-2-oxazolona; compuestos de oxazina, tales como 2-metoxi-5,6-dihidro-4H-1,3-oxazina; y compuestos epoxi, tales como N-glicidilftalimida, óxido de ciclohexeno, e isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo).
- 55 10. Un procedimiento para producir una composición de poliéster alifático que comprende: amasado en estado fundido de poli(ácido glicólico) y poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular promedio en peso como máximo de 50.000, medido por medio de cromatografía de penetración en gel en presencia de un estabilizador térmico.
- 60 11. Un procedimiento de producción de acuerdo con la Reivindicación 10, en donde el poli(ácido glicólico) que contiene de manera preliminar el estabilizador térmico es amasado en estado fundido con el poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular promedio en peso como máximo de 50.000.

12. Un procedimiento de producción de acuerdo con la Reivindicación 10 o 11, en donde el amasado en estado fundido se lleva a cabo por medio de una extrusora de doble tornillo.

5 13. Un procedimiento de producción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 - 12, en donde el estabilizador térmico comprende:

un éster de ácido fosfórico representado por la siguiente fórmula (1):



10 en donde R¹ y R² indican grupos hidrocarburo idénticos o diferentes seleccionados entre un grupo arilo que tiene 1 - 3 sustituyentes alquilo que tienen cada uno 1 - 12 átomos de carbono y un grupo alquilo de cadena larga que tiene 8 - 24 átomos de carbono; o

15 un éster de ácido fosfórico que tiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo alquilo de cadena larga representado por la siguiente fórmula (2):



20 en donde R³ indica un grupo alquilo de cadena larga que tiene 8 - 24 átomos de carbono y n es un número que da un promedio de 1 - 2.