

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 539**

51 Int. Cl.:

C08G 63/80 (2006.01)

C08G 63/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2011** **PCT/JP2011/064631**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012** **WO12042993**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2011** **E 11828554 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017** **EP 2623539**

54 Título: **Proceso para la producción de resina de tipo poli(ácido láctico) y prepolímero de tipo poli(ácido láctico)**

30 Prioridad:

28.09.2010 JP 2010216643

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2018

73 Titular/es:

NATUREWORKS LLC (100.0%)
15305 Minnetonka Blvd
Minnetonka, MN 55345, US

72 Inventor/es:

NAGANO, TATSUYA;
TANAKA, TSUYOSHI y
OME, HIROYUKI

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 655 539 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

Proceso para la producción de resina de tipo poli(ácido láctico) y prepolímero de tipo poli(ácido láctico)

5 **SECTOR TÉCNICO**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir eficientemente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y, en una realización preferente, que tiene un punto de fusión alto así como una excelente estabilidad térmica y tonalidad.

10 **TÉCNICA ANTERIOR**

En los últimos años, desde el punto de vista de la protección del medio ambiente, se ha prestado atención a las resinas de poli(ácido láctico) y, especialmente, se ha prestado atención a las resinas de ácido poliláctico como materiales neutros de carbono basados en plantas. Las resinas de ácido poliláctico tienen puntos de fusión de hasta aproximadamente 170°C y se pueden procesar mediante moldeo por fusión. Además, dado que a continuación el ácido láctico, que es el monómero para esas resinas, se puede producir económicamente mediante un procedimiento de fermentación que utiliza un microorganismo, se esperan resinas de ácido poliláctico como bioplásticos que puedan reemplazar a los plásticos básicos derivados del petróleo y que gradualmente se vuelvan habituales.

Los procedimientos principales para la producción de resinas de ácido poliláctico son el procedimiento de polimerización de apertura de anillo mediante polimerización de lactida, que es un dímero de ácido láctico, por apertura de anillo, y el procedimiento de policondensación directa mediante policondensación por deshidratación utilizando ácido láctico. Se dice que el procedimiento de policondensación directa es capaz de producir de forma más económica una resina de ácido poliláctico en comparación con el procedimiento de polimerización por apertura de anillo, ya que la etapa de sintetizar lactida no es necesaria y el ácido láctico puede utilizarse directamente como materia prima de la polimerización.

30 **DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

[Documentos de patente]

Los documentos de patente 1 a 10 describen el procedimiento de policondensación directa. Los documentos de patente 1 a 3 describen procedimientos para producir ácido poliláctico mediante polimerización directa en fusión. El documento de patente 4 da a conocer un procedimiento de producción por combinación de polimerización en fusión y polimerización en fase sólida. Los documentos de patente 5 a 8 dan a conocer también procedimientos de producción mediante la combinación de polimerización en fusión y polimerización en fase sólida. Los documentos de patente 9 y 10 dan a conocer también procedimientos de producción mediante la combinación de polimerización en fusión y polimerización en fase sólida.

[Documento de patente 1] JP 8-183840 A (págs. 1 a 4)
 [Documento de patente 2] JP 2000-297145 A (págs. 1 a 8)
 [Documento de patente 3] JP 2000-297143 A (págs. 1 a 14)
 45 [Documento de patente 4] JP 11-106499 A (págs. 1 a 6)
 [Documento de patente 5] JP 2000-302852 A (págs. 1 a 32)
 [Documento de patente 6] JP 2001-192444 A (págs. 1 a 24)
 [Documento de patente 7] JP 2001-64375 A (págs. 1 a 10)
 [Documento de patente 8] JP 2009-144132 A (págs. 1 a 29)
 50 [Documento de patente 9] JP 2000-273165 A (págs. 1 a 11)
 [Documento de patente 10] WO2009/142196 (págs. 1 a 77)

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION55 **PROBLEMAS QUE HA DE RESOLVER LA INVENCION**

En las técnicas descritas en los documentos de patente 1 a 3, existe el problema de que el peso molecular obtenido es bajo y es necesaria la utilización de un disolvente para obtener un producto de peso molecular alto. Además, en el procedimiento del documento de patente 3, existe el problema de la coloración del polímero.

60 En la técnica descrita en el documento de patente 4, el peso molecular después de la polimerización en fase sólida es insuficiente incluso cuando el peso molecular antes de la polimerización en fase sólida era elevado.

65 En las técnicas descritas en los documentos de patente 5 a 8, dado que la cristalización en agua, la cristalización durante un tiempo prolongado o la cristalización con aire caliente que contiene humedad se llevan a cabo antes de la polimerización en fase sólida, los compuestos ácidos aumentan en el polímero, de modo que la velocidad la

polimerización en fase sólida y el rendimiento del polímero disminuyen, lo cual supone un problema.

En la técnica descrita en el documento de patente 9, la cristalización antes de la polimerización en fase sólida es insuficiente y no se puede obtener una velocidad suficiente de la polimerización en fase sólida. En la técnica descrita en el documento de patente 10, el contacto con el aire tiene lugar durante un tiempo prolongado desde la polimerización en estado fundido hasta la polimerización en fase sólida debido a la pulverización y similares, lo que conduce a un aumento de sustancias ácidas y, como resultado, a una eficiencia de la polimerización en fase sólida reducida.

La presente invención tiene como objetivo dar a conocer un procedimiento para producir eficientemente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y, en una realización preferente, que tiene un punto de fusión alto así como una excelente estabilidad térmica y tonalidad.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

Como resultado de un estudio para resolver los problemas anteriores, los presentes inventores descubrieron un procedimiento para producir eficientemente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y, en una realización preferente, que tiene un punto de fusión alto así como una excelente estabilidad térmica y tonalidad, alcanzando de este modo la presente invención.

Es decir, el objetivo anterior de la presente invención se puede lograr mediante un procedimiento para producir una resina de poli(ácido láctico), comprendiendo el procedimiento las etapas de:
llevar a cabo policondensación directa utilizando ácido láctico como materia prima principal para preparar un prepolímero cristalizado que tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 25.000, una entalpía de fusión ΔH_m de 50 a 65 [J/g] y un índice de acidez A [mol/ton] que satisface la desigualdad (1) siguiente; y someter el prepolímero cristalizado a polimerización en fase sólida.

$$450/(M_w/10.000-0,14) < A < 950/(M_w/10.000-0,14) \quad (1)$$

(en la que M_w representa el peso molecular promedio en peso del prepolímero cristalizado.)

En el procedimiento de producción de la presente invención, el contenido de lactida L del prepolímero cristalizado es, preferentemente, de 0,1 a 3,0 [% en peso].

Preferentemente, en el procedimiento de producción de la presente invención, el prepolímero cristalizado es ácido poli-L-láctico o ácido poli-D-láctico, y, en el caso del ácido poli-L-láctico, el contenido de ácido D-láctico d es de 0,2 a 2,0 [% molar], y, en el caso del ácido poli-D-láctico, el contenido de ácido L-láctico l es de 0,2 a 2,0 [% molar].

En el procedimiento de producción de la presente invención, el prepolímero cristalizado está, preferentemente, en forma de un gránulo.

En el procedimiento de producción de la presente invención, la entalpía de fusión ΔH_m del prepolímero cristalizado es, preferentemente, no menor que 53 [J/g].

En el procedimiento de producción de la presente invención, el índice de acidez A [mol/ton] del prepolímero cristalizado satisface, preferentemente, la desigualdad (2) siguiente:

$$550/(M_w/10.000-0,14) < A < 850/(M_w/10.000-0,14) \quad (2)$$

En el procedimiento de producción de la presente invención, la velocidad de aumento de la temperatura en la polimerización en fase sólida, preferentemente, no es más de 10°C por hora.

En el procedimiento de producción de la presente invención, la temperatura final en la polimerización en fase sólida es, preferentemente, de 155 a 165°C.

En el procedimiento de producción de la presente invención, el prepolímero cristalizado se produce, preferentemente, utilizando un compuesto de estaño o un compuesto de ácido sulfónico como catalizador.

En el procedimiento de producción de la presente invención, el peso molecular promedio en peso es, preferentemente, de 5.000 a 25.000; la entalpía de fusión ΔH_m es, preferentemente, de 50 a 65 [J/g]; y el índice de acidez A [mol/ton] satisface la desigualdad (1) siguiente:

$$450/(M_w/10.000-0,14) < A < 950/(M_w/10.000-0,14) \quad (1)$$

(en la que M_w representa el peso molecular promedio en peso del prepolímero cristalizado.)

En el procedimiento de producción de la presente invención, el prepolímero de poli(ácido láctico) cristalizado se prepara, preferentemente, llevando a cabo policondensación directa utilizando ácido láctico como materia prima principal para obtener un prepolímero y cristalizando el prepolímero

5 EFECTO DE LA INVENCION

Se puede producir eficientemente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y, en una realización preferente, que tiene un punto de fusión alto, así como una excelente estabilidad térmica y tonalidad.

10 MEJOR MODO PARA REALIZAR LA INVENCION

La presente invención se describe con mayor detalle a continuación.

15 En la presente invención, la resina de poli(ácido láctico) es un polímero que contiene como componente o componentes principales ácido L-láctico y/o ácido D-láctico, y, en los casos en que el ácido L-láctico es un componente principal, la resina se llama ácido poli-L-láctico y, en los casos en que el ácido D-láctico es un componente principal, la resina se llama ácido poli-D-láctico.

20 En los casos en que la resina de poli(ácido láctico) es ácido poli-L-láctico, la unidad de ácido L-láctico está contenida, preferentemente, en una cantidad no inferior al 70% molar, más preferentemente, está contenida en una cantidad no inferior al 90% molar, todavía más preferentemente, está contenida en una cantidad no inferior al 95% molar, de forma especialmente preferente está contenida en una cantidad no inferior al 98% molar.

25 En los casos en que la resina de poli(ácido láctico) es ácido poli-D-láctico, la unidad de ácido D-láctico está contenida, preferentemente, en una cantidad no inferior al 70% molar, más preferentemente, está contenida en una cantidad no inferior al 90% molar, todavía más preferentemente, está contenida en una cantidad no inferior al 95% molar, de forma especialmente preferente está contenida en una cantidad no inferior al 98% molar.

30 La resina de poli(ácido láctico) es, preferentemente, una mezcla de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, y está formando, más preferentemente, un estereocomplejo.

35 La resina también es, preferentemente, un copolímero de bloque constituido por uno o más segmentos compuestos por unidades de ácido L-láctico y uno o más segmentos compuestos por unidades de ácido D-láctico. El segmento compuesto por unidades de ácido L-láctico en el presente documento significa un polímero que contiene ácido L-láctico como componente principal, cuyo polímero contiene no menos del 70% molar de unidades de ácido L-láctico. Las unidades de ácido L-láctico están contenidas, más preferentemente, en una cantidad no inferior al 90% molar, aún más preferentemente, contenidas en una cantidad no inferior al 95% molar, de forma especialmente preferente están contenidas en una cantidad no inferior al 98% molar. El segmento compuesto por unidades de ácido D-láctico en el presente documento significa un polímero que contiene ácido D-láctico como componente principal, cuyo polímero contiene no menos del 70% molar de unidades de ácido D-láctico. Las unidades de ácido D-láctico están contenidas, más preferentemente, en una cantidad no inferior al 90% molar, aún más preferentemente, están contenidas en una cantidad no inferior al 95% molar, de forma especialmente preferente están contenidas en una cantidad no inferior al 98% molar.

45 En la presente invención, el ácido láctico se utiliza como materia prima principal para producir una resina de poli(ácido láctico) mediante policondensación directa. La materia prima principal a utilizar es, preferentemente, ácido láctico de alta pureza en el que, en términos de impurezas en el ácido láctico, la cantidad total de alcoholes no es superior a 70 ppm; la cantidad total de ácidos orgánicos no es superior a 800 ppm; la cantidad total de aldehídos no es superior a 50 ppm; y la cantidad total de ésteres no es superior a 400 ppm.

50 La pureza óptica del ácido láctico a utilizar es, preferentemente, no inferior al 95%, más preferentemente, no inferior al 98%, de forma especialmente preferente no inferior al 99%. En los casos en que el ácido láctico es ácido L-láctico, el contenido de ácido D-láctico es, preferentemente, no superior al 2,5%, más preferentemente, no superior al 1,0%, de forma especialmente preferente no superior al 0,5%. En los casos en que el ácido láctico es ácido D-láctico, el contenido de ácido L-láctico es, preferentemente, no superior al 2,5%, más preferentemente, no superior al 1,0%, de forma especialmente preferente no superior al 0,5%.

55 En la presente invención, el ácido poliláctico puede contener unidades de componentes distintas de las unidades de ácido L-láctico y ácido D-láctico, siempre que el rendimiento del ácido poliláctico obtenido no se vea afectado adversamente. Entre los ejemplos de las otras unidades de componentes se incluyen ácido policarboxílico, polialcohol, ácido hidroxicarboxílico y lactona. Entre los ejemplos específicos de las unidades se incluyen: ácidos policarboxílicos, tales como, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, sal monosódica del ácido 5-sulfoisoftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, sal de mono (tetrabutilfosfonio) de ácido 5-sulfoisoftálico, ácido furandicarboxílico y derivados de los mismos; polialcoholes, tales como, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, isosorbida, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, trimetilolpropano, polialcohol preparado mediante la adición

de óxido de etileno u óxido de propileno a pentaeritritol, polialcohol aromático preparado mediante la reacción de adición de bisfenol con óxido de etileno, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol, y derivados de los mismos; ácidos hidroxicarboxílicos, tales como, ácido glicólico, ácido 3-hidroxibutírico, ácido 4-hidroxibutírico, ácido 4-hidroxivalérico y ácido 6-hidroxicaproico; y lactonas, tales como, glicolida, ϵ -caprolactona glicolida, ϵ -caprolactona, β -propiolactona, δ -butirolactona, β -butirolactona o γ -butirolactona, pivalolactona y δ -valerolactona.

El procedimiento de la presente invención para producir una resina de poli(ácido láctico) comprende las etapas de:

llevar a cabo la polimerización en fusión para obtener un prepolímero;
cristalizar el prepolímero para preparar un prepolímero cristalizado que tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 25.000, una entalpía de fusión ΔH_m de 50 a 65 [J/g] y un índice de acidez A [mol/ton] que satisfaga la desigualdad (1) siguiente; y
someter el prepolímero cristalizado a polimerización en fase sólida.

$$450/(M_w/10.000-0,14) < A < 950/(M_w/10.000-0,14) \quad (1)$$

(en la que M_w representa el peso molecular promedio en peso del prepolímero).

En primer lugar, se describe la etapa de polimerización en fusión.

La etapa de polimerización en fusión se lleva a cabo, preferentemente, en la coexistencia de un catalizador y el catalizador es, preferentemente, un compuesto que contiene azufre que contiene un número de oxidación de no menos de +5. Entre los ejemplos de dicho compuesto se incluyen oxoácidos de azufre y compuestos que contienen grupos de ácido sulfónico. Entre los ejemplos específicos de los oxoácidos de azufre se incluyen ácido sulfúrico, ácido disulfúrico, ácido tiosulfúrico, ácido ditionico, ácido tritiónico, ácido tetratiónico, ácido politiónico, ácido sulfuroso, ácido disulfuroso y ácido ditiónico. Entre los ejemplos específicos de los compuestos que contienen grupos de ácido sulfónico se incluyen ácidos sulfónicos aromáticos, tales como, ácido benzenosulfónico, ácido n-butilbenzenosulfónico, ácido n-octilbenzenosulfónico, ácido n-dodecilbenzenosulfónico, ácido pentadecilbenzenosulfónico, ácido 2,5-dimetilbenzenosulfónico, ácido 2,5-dibutilbenzenosulfónico, ácido o-aminobenzenosulfónico, ácido m-aminobenzenosulfónico, ácido p-aminobenzenosulfónico, ácido 3-amino-4-hidroxibenzenosulfónico, ácido 5-amino-2-metilbenzenosulfónico, ácido 3,5-diamino-2,4,6-trimetilbenzenosulfónico, ácido 2,4-dinitrobenzenosulfónico, ácido p-clorobenzenosulfónico, ácido 2,5-diclorobenzenosulfónico, ácido hidroxinitrobenzenosulfónico, ácido aminotoluenosulfónico, ácido p-fenolsulfónico, ácido aminofenolsulfónico, ácido cumenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido o-cresolsulfónico, ácido m-cresolsulfónico, ácido p-cresolsulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido 2-naftalenosulfónico, ácido 1-naftalenosulfónico, ácido isopropilnaftalenosulfónico, ácido dodecilnaftalenosulfónico, ácido didonilnaftalenosulfónico, ácido naftolsulfónico, ácido naftilaminesulfónico, sulfanilamida, sulfaguanidina, ácido dinonilnaftalendisulfónico, ácido 1,5-naftalenodisulfónico, ácido 1,6-naftalenodisulfónico, ácido 2,6-naftalenodisulfónico, ácido 2,7-naftalenodisulfónico, ácido 1,3,6-naftalenotrisulfónico, ácido aminohidroxinaftalenodisulfónico, ácido 4,4-bifenildisulfónico, ácido antraquinona-2-sulfónico, ácido o-benzenodisulfónico, ácido m-benzenodisulfónico, ácido p-benzenodisulfónico, ácido 2,5-diamino-1,3-benzenodisulfónico, ácido anilina-2,4-disulfónico, ácido antraquinona-1,5-disulfónico, ácido bencidinodisulfónico, ácido 1-naftol-2-sulfónico, ácido 2-naftol-3,6-disulfónico, ácido 2-naftol-6,8-disulfónico, ácido 1,3,5-benzenotrisulfónico, ácido poliestirenosulfónico, ácido catecol-3,5-disulfónico y ácido fenol-2,4-disulfónico; ácidos sulfónicos alifáticos, tales como, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido 1-propanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido pentanosulfónico, ácido hexanosulfónico, ácido heptanosulfónico, ácido n-octilsulfónico, ácido nonanosulfónico, ácido decanosulfónico, ácido undecilsulfónico, ácido dodecilsulfónico, ácido tridecilsulfónico, ácido tetradecilsulfónico, ácido pentadecilsulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido triclorometanosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido 1,2-etanodisulfónico, ácido 1,3-propanodisulfónico, ácido 1,4-butanodisulfónico, ácido pentanodisulfónico, ácido hexanodisulfónico, ácido heptanodisulfónico, ácido octanodisulfónico, ácido nonanodisulfónico, ácido decanodisulfónico, ácido 1,11-undecanodisulfónico, ácido 12-dodecanodisulfónico, ácido butanosulfónico, ácido 2-hidroxietanosulfónico, ácido sulfoacético y taurina; y ácidos sulfónicos alicíclicos, tales como, ácido ciclopentanosulfónico, ácido ciclohexanosulfónico y ácido alcanforsulfónico. Con el fin de obtener una resina de poli(ácido láctico) que tenga un peso molecular alto o un punto de fusión alto y, especialmente, una estabilidad térmica excelente, se prefieren los oxoácidos de azufre y los compuestos que contienen grupos de ácido sulfónico que tienen dos o más grupos de ácido sulfónico por molécula. Entre estos, se prefieren especialmente ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido 1-propanosulfónico, ácido sulfúrico, ácido 1,3-propanodisulfónico, ácido 1,5-naftalendisulfónico y taurina. Se puede utilizar un único tipo de catalizador o se pueden utilizar dos o más tipos de catalizadores en combinación.

Además, también se pueden utilizar, preferentemente, como catalizador, catalizadores metálicos y catalizadores ácidos distintos de los compuestos que contienen azufre que contienen azufre con un índice de oxidación no inferior a +5.

Entre los ejemplos de los catalizadores metálicos se incluyen compuestos metálicos, tales como, compuestos de estaño, compuestos de titanio, compuestos de plomo, compuestos de cinc, compuestos de cobalto, compuestos de hierro, compuestos de litio y compuestos de tierras raras, y entre los ejemplos preferentes de los tipos de

compuestos se incluyen alcóxidos metálicos, compuestos metálicos de halógeno, carboxilatos orgánicos, carbonatos, sulfatos y óxidos. Entre los ejemplos específicos de los compuestos de estaño se incluyen polvo de estaño, cloruro de estaño (II), cloruro de estaño (IV), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), etoxiestaño (II), t-butoxiestaño (IV), isopropoxiestaño (IV), acetato de estaño (II), acetato de estaño (IV), octanoato de estaño (II), laurato de estaño (II), miristato de estaño (II), palmitato de estaño (II), estearato de estaño (II), oleato de estaño (II), linoleato de estaño (II), acetilacetato de estaño (II), oxalato de estaño (II), lactato de estaño (II), tartrato de estaño (II), pirofosfato de estaño (II), p-fenolsulfonato de estaño (II), bis(metanosulfonato de estaño (II), sulfato de estaño (II), óxido de estaño (II), óxido de estaño (IV), sulfuro de estaño (II), sulfuro de estaño (IV), óxido de dimetilestaño (IV), óxido de metilfenilestaño (IV), óxido de dibutilestaño (IV) óxido de dioctilestaño (IV), óxido de difenilestaño (IV), óxido de tributilestaño, hidróxido de trietilestaño (IV), hidróxido de trifenilestaño (IV), hidruro de tributilestaño, óxido de monobutilestaño (IV), tetrametilestaño (IV), tetraetilestaño (IV), tetrabutilestaño (IV), dibutildifenilestaño (IV), tetrafenilestaño (IV), acetato de tributilestaño (IV), acetato de triisobutilestaño (IV), acetato de trifenilestaño (IV), diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño (IV), maleato de dibutilestaño (IV), bis(acetilacetato) de dibutilestaño, cloruro de tributilestaño (IV), dicloruro de dibutilestaño, triclورو de monobutilestaño, dicloruro de dioctilestaño, cloruro de trifenilestaño (IV), sulfuro de tributilestaño, sulfato de tributilestaño, trifluorometanosulfonato de estaño (II), hexacloroestannato de amonio (IV), sulfuro de dibutilestaño, sulfuro de difenilestaño, sulfato de trietilestaño y ftalocianina de estaño (II). Entre estos, son preferentes los compuestos de estaño distintos del cloruro de estaño (II). Entre los ejemplos específicos de los compuestos de titanio se incluyen metóxido de titanio, propóxido de titanio, isopropóxido de titanio, butóxido de titanio, isobutóxido de titanio, ciclohexóxido de titanio, fenóxido de titanio, cloruro de titanio, diacetato de titanio, triacetato de titanio, tetraacetato de titanio y óxido de titanio (IV). Entre los ejemplos específicos de los compuestos de plomo se incluyen diisopropoxiplomo(II), monocloruro de plomo, acetato de plomo, octoato de plomo (II), isoctoato de plomo (II), isononanoato de plomo (II), laurato de plomo (II), oleato de plomo (II), linoleato de plomo (II), naftenato de plomo, neodecanoato de plomo (II), óxido de plomo y sulfato de plomo (II). Entre los ejemplos específicos de los compuestos de cinc se incluyen polvo de cinc, metilpropoxi cinc, cloruro de cinc, acetato de cinc, octoato de cinc (II), naftenato de cinc, carbonato de cinc, óxido de cinc y sulfato de cinc. Entre los ejemplos específicos de los compuestos de cobalto se incluyen cloruro de cobalto, acetato de cobalto, octoato de cobalto (II), isoctoato de cobalto (II), isononanoato de cobalto (II), laurato de cobalto (II), oleato de cobalto (II), linoleato de cobalto (II), naftenato de cobalto, neodecanoato de cobalto (II), carbonato de cobalto (II), sulfato de cobalto (II) y óxido de cobalto (II). Entre los ejemplos específicos de los compuestos de hierro se incluyen cloruro de hierro (II), acetato de hierro (II), octoato de hierro (II), naftenato de hierro, carbonato de hierro (II), sulfato de hierro (II) y óxido de hierro (II). Entre los ejemplos específicos de los compuestos de litio se incluyen propóxido de litio, cloruro de litio, acetato de litio, octoato de litio, naftenato de litio, carbonato de litio, sulfato de litio y óxido de litio. Entre los ejemplos específicos de los compuestos de tierras raras se incluyen triisopropoxieuropio (III), triisopropoxineodimio (III), triisopropoxilantano, triisopropoxasamario (III), triisopropoxitrio, isopropoxitrio, cloruro de disprosio, cloruro de europio, cloruro de lantano, cloruro de neodimio, cloruro de samario, cloruro de itrio, triacetato de disprosio (III), triacetato de europio (III), acetato de lantano, triacetato de neodimio, acetato de samario, triacetato de itrio, carbonato de disprosio (III), carbonato de disprosio (IV), carbonato de europio (II), carbonato de lantano, carbonato de neodimio, carbonato de samario (II), carbonato de samario (III), carbonato de itrio, sulfato de disprosio, sulfato de europio (II), sulfato de lantano, sulfato de neodimio, sulfato de samario, sulfato de itrio, dióxido de europio, óxido de lantano, óxido de neodimio, óxido de samario (III) y óxido de itrio. Entre otros ejemplos de los catalizadores metálicos se incluyen compuestos de potasio, tales como, isopropóxido de potasio, cloruro de potasio, acetato de potasio, octoato de potasio, naftenato de potasio, carbonato de potasio, sulfato de potasio y óxido de potasio; compuestos de cobre, tales como, diisopropóxido de cobre (II), cloruro de cobre (II), acetato de cobre (II), octoato de cobre, naftenato de cobre, sulfato de cobre (II) y carbonato de dicobre; compuestos de níquel, tales como, cloruro de níquel, acetato de níquel, octoato de níquel, carbonato de níquel, sulfato de níquel (II) y óxido de níquel; compuestos de circonio, tales como, tetraisopropoxicirconio (IV), triclورو de circonio, acetato de circonio, octoato de circonio, naftenato de circonio, carbonato de circonio (II), carbonato de circonio (IV), sulfato de circonio y óxido de circonio (II); compuestos de antimonio, tales como, triisopropoxiantimonio, fluoruro de antimonio (III), fluoruro de antimonio (V), acetato de antimonio y óxido de antimonio (III); compuestos de magnesio, tales como, diisopropóxido de magnesio, cloruro de magnesio, acetato de magnesio, lactato de magnesio, carbonato de magnesio, sulfato de magnesio y óxido de magnesio; compuestos de calcio, tales como, diisopropoxicalcio, cloruro de calcio, acetato de calcio, octoato de calcio, naftenato de calcio, lactato de calcio y sulfato de calcio; compuestos de aluminio, tales como, aluminio, isopropóxido de aluminio, cloruro de aluminio, acetato de aluminio, octoato de aluminio, sulfato de aluminio y óxido de aluminio; compuestos de germanio, tales como, germanio, tetraisopropoxigeranio y óxido de germanio (IV); compuestos de manganeso, tales como, triisopropoximanganeso (III), triclورو de manganeso, acetato de manganeso, octoato de manganeso (II), naftenato de manganeso (II) y sulfato de manganeso (II); y compuestos de bismuto, tales como, cloruro de bismuto (III), polvo de bismuto, óxido de bismuto (III), acetato de bismuto, octoato de bismuto y neodecanoato de bismuto. Entre todavía otros ejemplos preferentes de los catalizadores metálicos se incluyen compuestos constituidos por dos o más tipos de elementos metálicos, tales como, estannato de sodio, estannato de magnesio, estannato de potasio, estannato de calcio, estannato de manganeso, estannato de bismuto, estannato de bario, estannato de estroncio, titanato de sodio, titanato de magnesio, titanato de aluminio, titanato de potasio, titanato de calcio, titanato de cobalto, titanato de cinc, titanato de manganeso, titanato de circonio, titanato de bismuto, titanato de bario y titanato de estroncio.

El catalizador ácido distinto de los compuestos que contienen azufre que contienen azufre con un número de

oxidación no menor que +5 puede ser un ácido Brønsted como donante de protones o un ácido de Lewis como aceptor de pares de electrones, y puede ser un ácido orgánico o un ácido orgánico. Entre los ejemplos del catalizador ácido se incluyen compuestos de ácido monocarboxílico, tales como, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido octílico, ácido nonanoico, ácido isononanoico, ácido trifluoroacético y ácido tricloroacético; compuestos de ácido dicarboxílico, tales como, ácido oxálico, ácido succínico, ácido maleico, ácido tartárico y ácido malónico; compuestos de ácido tricarboxílico, tales como, ácido cítrico y ácido tricarbálico; aminoácidos ácidos, tales como, ácido aspártico y ácido glutámico; ácido ascórbico; ácido retinoico; compuestos de ácido fosfórico, tales como, ácido fosfórico, ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido polifosfórico, monoésteres de ácido fosfórico, incluyendo fosfato de monododecilo y fosfato de monooctadecilo, diésteres de ácido fosfórico, incluyendo fosfato de didodecilo y fosfato de dioctadecilo, monoésteres de ácido fosforoso y diésteres de ácido fosforoso; ácido bórico; y ácido clorhídrico.

La forma del catalizador ácido distinta de los compuestos que contienen azufre que contienen azufre que tiene un número de oxidación de no menos de +5 no está restringida y puede ser un catalizador ácido sólido o un catalizador ácido líquido. Entre los ejemplos del catalizador ácido sólido se incluyen minerales naturales, tales como, arcilla ácida, caolinita, bentonita, montmorillonita, talco, silicato de circonio y ceolita; óxidos, tales como, sílice, alúmina, titanía y circonia; complejos de óxido, tales como, sílice alúmina, sílice magnesita, sílice boria, alúmina boria, sílice titanía y sílice circonia; alúmina clorada; alúmina fluorada; y resinas de intercambio catiónico.

En los casos en que la polimerización de la resina de poli(ácido láctico) se lleva a cabo utilizando un catalizador que tiene capacidad de polimerización estereoselectiva y, como materia prima, un cuerpo racémico que es una mezcla de la misma cantidad de ácido L-láctico y ácido D-láctico, se pueden producir ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico al mismo tiempo.

En la presente invención, con el fin de obtener una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y un punto de fusión alto, son preferentes los compuestos de estaño, compuestos de titanio, compuestos de plomo, compuestos de cinc, compuestos de cobalto, compuestos de hierro, compuestos de litio, compuestos de tierras raras, compuestos de antimonio, compuestos de bismuto y compuestos que contienen azufre que contienen azufre con un número de oxidación no inferior a +5 y, en vista de lograr una productividad elevada, son más preferentes los compuestos de estaño, compuestos de titanio, compuestos de plomo, compuestos de cinc, compuestos de cobalto, compuestos de hierro, compuestos de litio, compuestos de tierras raras, compuestos de ácido sulfónico, compuestos de fósforo y compuestos que contienen azufre que contienen azufre que tienen un número de oxidación de no menos de +5. Aún más preferentes son los compuestos de estaño, compuestos de titanio, compuestos de tierras raras, compuestos que contienen azufre que contienen azufre que tienen un número de oxidación de no menos de +5, y compuestos de fósforo. Además, a la vista de obtener una resina de poli(ácido láctico) que también tenga una estabilidad térmica y tonalidad excelentes, el catalizador metálico es aún más preferentemente un carboxilato orgánico de estaño que tiene dos ligandos y es especialmente preferente un acetato de estaño (II) u octanoato de estaño (II). Dos o más de estos también se pueden utilizar en combinación, y, en los casos en los que estos se utilizan en combinación, es preferente utilizar uno o más seleccionados de los compuestos de estaño y uno o más seleccionados de los compuestos que contienen azufre que contienen azufre que tiene un número de oxidación de no menos de +5.

En la presente invención, con el fin de obtener de manera eficiente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y un punto de fusión alto, la cantidad del compuesto que contiene azufre que contiene azufre que tiene un número de oxidación no inferior a +5 que debe añadirse es, preferentemente, de 30 a 3.000 ppm, más preferentemente de 35 a 2.700 ppm, aún más preferentemente de 40 a 2.500 ppm, de forma especialmente preferente de 45 a 2.200 ppm en términos de átomos de azufre, con respecto a la materia prima utilizada (ácido L-láctico, ácido D-láctico y/o similares).

En la presente invención, el momento de adición del compuesto que contiene azufre que contiene azufre que tiene un número de oxidación de no menos de +5 como catalizador es, preferentemente, al comienzo de la etapa de polimerización en fusión o durante la etapa de polimerización en fusión a la vista de obtener con eficiencia una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y un punto de fusión alto.

La cantidad de otros catalizadores a añadir no está restringida y es, preferentemente, de 0,0001 a 2 partes en peso, más preferentemente de 0,001 a 1 parte en peso, aún más preferentemente de 0,005 a 0,5 partes en peso, de forma especialmente preferente de 0,01 a 0,3 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina de poli(ácido láctico).

En la presente invención, las condiciones de reacción para la etapa de polimerización en fusión no están restringidas y la etapa puede llevarse a cabo en diversas condiciones. La etapa de polimerización en fusión se lleva a cabo, preferentemente, de forma continua en condiciones que contienen, como mínimo, las dos etapas que se describen a continuación.

Condiciones de polimerización en fusión 1: de 140°C a 160°C, de 13,3 a 66,6 kPa
Condiciones de polimerización en fusión 2: de 140°C a 180°C, de 1,3 a 6,5 kPa

En la presente invención, con el fin de obtener eficientemente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto, la etapa de polimerización en fusión se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de 140°C a 180°C, y, con vistas a obtener de manera eficiente una resina de poli(ácido láctico) que también tiene un punto de fusión alto y excelente tonalidad, la etapa de polimerización en fusión se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de 145°C a 175°C, más preferentemente a una temperatura de 140°C a 170°C, en términos de la temperatura de reacción sustancial. La temperatura durante la etapa de polimerización en fusión puede controlarse mediante un proceso de una sola etapa en el que la temperatura se mantiene constante o mediante un proceso de varias etapas, con dos o más etapas, en el que la temperatura se cambia de forma gradual. Con el fin de obtener de forma eficiente una resina de poli(ácido láctico) que tenga un peso molecular alto y un punto de fusión alto, la temperatura se controla, preferentemente, mediante un proceso de múltiples etapas con dos o más etapas. Entre los ejemplos de dicho proceso se incluyen un procedimiento en el que la reacción se deja avanzar primero a una temperatura de 140 a 160°C y luego a una temperatura de 160 a 180°C.

En la presente invención, con el fin de obtener de forma eficiente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto, la etapa de polimerización en fusión se lleva a cabo, preferentemente, a una presión de 0,13 a 130 kPa y, con vistas a obtener de manera eficiente una resina de poli(ácido láctico) que también tenga una tonalidad excelente, la etapa de polimerización en fusión preferentemente se lleva a cabo a una presión de 1 a 100 kPa, más preferentemente se lleva a cabo a una presión de 10 a 90 kPa, aún más preferentemente se lleva a cabo a una presión de 10 a 80 kPa, de forma especialmente preferente se lleva a cabo a una presión de 20 a 70 kPa, en términos de la presión de reacción sustancial. La presión durante la etapa de polimerización en fusión puede controlarse mediante un proceso de una sola etapa en el que la presión se mantiene constante o mediante un proceso de varias etapas, con dos o más etapas, en el que la presión se cambia de forma gradual. Con el fin de obtener de forma eficiente una resina de poli(ácido láctico) que tenga un peso molecular alto y una tonalidad excelente, la presión se controla, preferentemente, mediante un proceso de múltiples etapas con dos o más etapas. Entre los ejemplos de dicho proceso se incluyen un procedimiento en el que la reacción se deja avanzar primero a una presión de 13,3 a 66,6 kPa y, a continuación, a una presión de 1,3 a 6,5 kPa. La reacción también se lleva a cabo, preferentemente, bajo el flujo de un gas inerte, tal como nitrógeno.

En la presente invención, la etapa de polimerización en fusión se lleva a cabo, preferentemente, durante un tiempo de reacción de 0,5 a 50 horas y, con el fin de obtener de manera eficiente una resina de poli(ácido láctico) que también tenga una tonalidad excelente, la etapa de polimerización en fusión se lleva a cabo, preferentemente, durante un tiempo de reacción de 1 a 45 horas, más preferentemente se lleva a cabo durante un tiempo de reacción de 2 a 40 horas, aún más preferentemente se lleva a cabo durante un tiempo de reacción de 3 a 35 horas, de forma especialmente preferente durante un tiempo de reacción de 4 a 30 horas. En los casos en los que la temperatura y la presión durante la etapa de polimerización en fusión se controlan mediante un proceso de múltiples etapas con dos o más etapas, los ejemplos de dicho proceso incluyen un procedimiento en el que primero se permite que la reacción avance a una temperatura de 140 a 160°C a una presión de 13,3 a 66,6 kPa durante un tiempo de reacción de 2 a 15 horas y, a continuación, a una temperatura de 160 a 180°C a una presión de 1,3 a 6,5 kPa durante un tiempo de reacción de 2 a 15 horas. Incluso en los casos en los que la temperatura y la presión durante la etapa de polimerización en fusión se controlan mediante un proceso de múltiples etapas con dos o más etapas, el tiempo de reacción total de la etapa de polimerización en fusión es, preferentemente, de 0,5 a 50 horas.

La etapa de polimerización en fusión puede realizarse mediante un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo y, en los casos de que el procedimiento sea discontinuo, el tiempo durante el cual la temperatura cambia desde la temperatura ambiente a la temperatura de reacción sustancial mostrada en las condiciones de polimerización en fusión 1 es, preferentemente, no superior al 30%, más preferentemente no superior al 20%, aún más preferentemente no superior al 10% de la duración de tiempo de la etapa. El tiempo durante el cual se cambia la presión de la presión normal a la presión de reacción sustancial mostrada en las condiciones de polimerización en fusión 1 es, preferentemente, no superior al 50%, más preferentemente no superior al 40%, aún más preferentemente no superior al 30% de la duración de la etapa.

En la presente invención, la etapa de polimerización en fusión se puede llevar a cabo mediante un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo, y el reactor no está restringido. Entre los ejemplos del reactor que se puede utilizar se incluyen reactores de tanque agitado, reactores de tipo mezclador, reactores de columna y reactores de extrusión. Estos reactores pueden utilizarse como una combinación de dos o más de ellos. En vista de la productividad, la etapa se lleva a cabo, preferentemente, mediante un procedimiento continuo.

En la presente invención, la etapa de polimerización en fusión puede llevarse a cabo utilizando cualquier aparato de reacción y, a la vista de obtener de manera eficiente una resina de poli(ácido láctico) que tenga un peso molecular alto y un punto de fusión alto así como una estabilidad térmica y tonalidad excelentes, se utiliza, preferentemente, un aparato en el que se conecta un reactor a un condensador de reflujo.

En la presente invención, el reactor puede estar constituido por una única cámara de reacción o por dos o más cámaras de reacción separadas por un divisor o divisores y/o similares. Con el fin de obtener de forma eficiente una resina de poli(ácido láctico) que tenga un peso molecular alto, el reactor está constituido, preferentemente, por dos o

más cámaras de reacción.

En la presente invención, el condensador de reflujo está conectado, preferentemente, a la parte superior del reactor, y, más preferentemente, una bomba de vacío está conectada al condensador de reflujo. En la presente invención, el condensador de reflujo se utiliza para separar componentes volátiles y se puede utilizar cualquier condensador de reflujo, siempre que tenga una sección de vaporización que tenga una función para eliminar una parte de los componentes volátiles hacia el exterior del sistema de reacción y una sección de condensación que tenga una función para devolver una parte de los componentes volátiles al sistema de reacción. Más específicamente, se puede utilizar cualquier condensador de reflujo siempre que elimine agua entre los componentes volátiles y devuelva ácido láctico y lactida y/o sus polímeros de bajo peso molecular al reactor en la etapa de polimerización en fusión. Entre los ejemplos del condensador que constituye la sección de condensación en el presente documento se incluyen los del tipo de doble tubo, de tipo multitubular, de tipo bobina, de tipo placa, de tipo aleta de placa, de tipo centrífugo, de tipo espiral y de tipo camisa.

En la etapa de polimerización por fusión de la presente invención, el procedimiento de eliminación de los polímeros de bajo peso molecular producidos en el reactor después de la reacción no está restringido y entre los ejemplos del procedimiento se incluyen un procedimiento por extrusión con un gas inerte, tal como nitrógeno, y un procedimiento mediante eliminación con una bomba de engranajes o similar. Desde el punto de vista de la facilidad de manipulación de los polímeros de bajo peso molecular que tienen viscosidad baja, se prefiere el procedimiento por extrusión con un gas inerte, tal como nitrógeno.

En la presente invención, el peso molecular promedio en peso del prepolímero producido por la etapa de polimerización en fusión es de 5.000 a 25.000, preferentemente de 10.000 a 20.000. Además, cuando el índice de acidez del prepolímero se define como [mol/ton], la desigualdad (2) siguiente se satisface preferentemente; la desigualdad (3) siguiente se satisface más preferentemente; y la desigualdad (4) siguiente se satisface todavía más preferentemente.

$$450/(Mw/10.000-0,14) < a < 950/(Mw/10.000-0,14) \quad (2)$$

(en la que Mw representa el peso molecular promedio en peso del prepolímero ($\times 10.000$)).

$$500/(Mw/10.000-0,14) < a < 900/(Mw/10.000-0,14) \quad (3)$$

$$550/(Mw/10.000-0,14) < a < 850/(Mw/10.000-0,14) \quad (4)$$

El peso molecular promedio en peso es el valor del peso molecular promedio en peso en términos de un patrón de poli(metacrilato de metilo) medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando hexafluoroisopropanol como disolvente y el índice de acidez a es la cantidad de carboxilo terminal medida mediante valoración de neutralización con una solución alcalina.

La etapa de cristalización se describe a continuación.

En la presente invención, para llevar a cabo la etapa de polimerización en fase sólida, es necesaria la cristalización del prepolímero. Por lo tanto, se lleva a cabo un tratamiento de cristalización después de la finalización de la etapa de polimerización en fusión antes del comienzo de la etapa de polimerización en fase sólida.

Entre los ejemplos del procedimiento de cristalización se incluyen un procedimiento en el que el tratamiento térmico se lleva a cabo en una fase gaseosa, tal como nitrógeno o aire, o en una fase líquida tal como agua o etanol, a una temperatura de tratamiento de cristalización; un procedimiento en el que el prepolímero se disuelve en un disolvente para preparar una solución, seguido de la evaporación del disolvente; un procedimiento en el que el prepolímero se pone en contacto con un disolvente; y un procedimiento en el que el prepolímero en estado fundido se somete a una operación de extensión o cizallamiento, seguido de enfriamiento y solidificación del prepolímero. Entre los procedimientos anteriores, se prefiere el procedimiento en el que se lleva a cabo el tratamiento térmico en la fase de gas nitrógeno y el procedimiento en el que el prepolímero en estado fundido se somete a una operación de extensión o cizallamiento, seguido de enfriamiento y solidificación del prepolímero. Una pluralidad de los procedimientos anteriores también se puede utilizar en combinación.

En el procedimiento en el que el prepolímero en estado fundido se somete a una operación de extensión o cizallamiento, seguido de enfriamiento y solidificación del prepolímero, el procedimiento de enfriamiento es, preferentemente, enfriamiento con agua, en el que el tiempo de contacto con el agua es, preferentemente, no superior a 10 minutos, más preferentemente no más de 5 minutos, aún más preferentemente no más de 3 minutos, preferentemente no más de 1 minuto, de forma especialmente preferente no más de 30 segundos. En los casos en los que la duración del tiempo de contacto con el agua está dentro del intervalo preferente descrito anteriormente, es poco probable que los compuestos ácidos aumenten en el polímero. La duración del tiempo desde el enfriamiento

hasta la polimerización en fase sólida es, preferentemente, no superior a 12 horas, más preferentemente no superior a 6 horas, aún más preferentemente no superior a 3 horas, de forma especialmente preferente no superior a 1 hora.

La temperatura de tratamiento de cristalización en el presente documento no está restringida, siempre que la temperatura sea mayor que la temperatura de transición vítrea y menor que el punto de fusión del prepolímero que se puede obtener mediante la etapa de polimerización en fusión. La temperatura de tratamiento de cristalización está, más preferentemente, entre la temperatura de cristalización de calentamiento y la temperatura de cristalización de enfriamiento medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de antemano. En los casos en los que la resina de poli(ácido láctico) es una resina de poli(ácido láctico), para obtener de manera eficiente una resina de poli(ácido láctico) que tenga un peso molecular alto y un punto de fusión alto, así como una tonalidad excelente, la temperatura de tratamiento de cristalización es, preferentemente, de 70 a 130°C, más preferentemente de 75 a 130°C, de la forma más preferente de 80 a 130°C.

La temperatura durante la etapa de cristalización también puede controlarse mediante un proceso de etapa única, en el que la temperatura se mantiene constante. Sin embargo, la temperatura se controla preferentemente mediante un proceso de múltiples etapas con dos o más etapas en el que la temperatura se cambia de forma gradual y la temperatura se aumenta, más preferentemente, de forma gradual a medida que avanza la reacción. Los ejemplos de dicho proceso incluyen un procedimiento en el que la reacción se deja, en primer lugar, proceder a una temperatura de 80 a 100°C y, a continuación, a una temperatura de 100 a 130°C. La cantidad de aumento en la temperatura en cada etapa es, preferentemente, no superior a 30°C, más preferentemente no superior a 25°C, aún más preferentemente no superior a 20°C.

La duración de tiempo de cristalización es, preferentemente, de 1 a 7 horas, más preferentemente de 1,5 a 5 horas, de forma especialmente preferente de 1,5 a 3 horas. En términos de las condiciones de presión durante la etapa de cristalización, se puede emplear cualquiera de las condiciones de presión reducida, presión normal y presión incrementada. Entre estos, se prefiere la presión normal. La cristalización se lleva a cabo, preferentemente, en una atmósfera anhidra y, en los casos en que la cristalización se lleva a cabo en una atmósfera que contiene humedad, el tiempo de cristalización es, preferentemente, tan corto como sea posible.

En los casos en los que la temperatura durante la etapa de cristalización se controla mediante un proceso de múltiples etapas con dos o más etapas, entre los ejemplos de dicho proceso se incluyen un procedimiento en el que la primera etapa se lleva a cabo a una temperatura de 70 a 100°C durante de 1 a 4 horas y la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 130°C durante de 1 a 4 horas. El procedimiento se lleva a cabo, más preferentemente, mediante un procedimiento en el que la primera etapa se lleva a cabo a una temperatura de 70 a 90°C durante de 1 a 3 horas, la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura de 90 a 110°C durante de 1 a 3 horas, y la tercera etapa se lleva a cabo a una temperatura de 110 a 130°C durante de 1 a 3 horas. Incluso en los casos en los que la temperatura se controla mediante un procedimiento de múltiples etapas con dos o más etapas, el tiempo de reacción total de la etapa de cristalización es, preferentemente, de 1 a 7 horas.

En lugar de aumentar la temperatura de forma gradual, tal como se ha descrito anteriormente mediante un proceso de múltiples etapas en el que la temperatura se mantiene constante en cada etapa, la temperatura también puede aumentarse continuamente. Entre los ejemplos de dicho proceso se incluyen un procedimiento en el que la temperatura aumenta primero de 70°C a 120°C durante 2 horas, es decir, a una velocidad de 25°C por hora, y, a continuación, se mantiene constante a 160°C. En los casos en los que la temperatura aumenta de forma continua, la velocidad de aumento de la temperatura es, preferentemente, no superior a 30°C por hora.

En la presente invención, la forma del prepolímero para el tratamiento de cristalización no está restringida y el prepolímero puede estar en forma de cualquiera de una masa, película, gránulo, polvo y similares. Para una cristalización eficiente, el prepolímero está, preferentemente, en forma de gránulo o polvo. El gránulo significa una pequeña partícula moldeada de un polímero que tiene un diámetro máximo de aproximadamente 1 a 10 mm, especialmente de aproximadamente 1,2 a 8 mm, y de aproximadamente 1,5 a 6 mm en la mayoría de los casos, con forma esférica, forma esférica prolata, forma de bola plana, forma de placa, forma de varilla, forma similar a estas, forma amorfa u otra forma arbitraria. El gránulo también se llama chip. Entre los ejemplos del procedimiento de granulación se incluyen un procedimiento en el que el prepolímero en estado fundido se extruye en forma de hebra y se granula utilizando un granulador, un procedimiento en el que el prepolímero se deja caer en forma de una gota utilizando una boquilla de goteo y se pone en contacto con un sólido, gas o líquido para lograr la granulación, y un procedimiento en el que el prepolímero se extruye desde una matriz en un gas o líquido mientras se corta el prepolímero extruido. La granulación se lleva a cabo, preferentemente, a una atmósfera seca, y, en los casos en los que el prepolímero se pone en contacto con la humedad, la duración del tiempo de contacto es, preferentemente, lo más corto posible.

Entre los ejemplos del procedimiento para formar el prepolímero en un polvo se incluyen un procedimiento en el que el prepolímero se pulveriza utilizando un mezclador, batidor, molino de bolas o pulverizador de martillos. En el caso de un polvo, en vista de una cristalización eficiente, el diámetro promedio de partícula es, preferentemente, de 0,01 a 5 mm, más preferentemente de 0,1 a 1 mm.

Industrialmente, el prepolímero generalmente toma la forma de un gránulo. En el procedimiento de producción de la presente invención, se puede conseguir una excelente productividad y un efecto elevado, especialmente en los casos en los que el tratamiento de cristalización se lleva a cabo para un prepolímero en forma de gránulo.

El peso molecular promedio en peso del prepolímero cristalizado es de 5.000 a 25.000, preferentemente de 10.000 a 20.000, de forma especialmente preferente de 12.000 a 20.000. El peso molecular promedio en peso inmediatamente después de la polimerización en fusión apenas cambia, incluso a través de la etapa de cristalización. En el ácido poliláctico, a diferencia de los hallazgos para poliésteres convencionales, un peso molecular promedio en peso elevado conduce a una reactividad baja en la polimerización en fase sólida y un peso molecular final bajo, mientras que un peso molecular promedio demasiado bajo conduce a la necesidad de una temperatura de polimerización en fase sólida baja para evitar la fusión durante la polimerización en fase sólida, lo que da como resultado una disminución de la productividad. En la presente invención, utilizando un prepolímero que tiene un peso molecular dentro del intervalo descrito anteriormente, se puede lograr una alta productividad.

En la presente invención, la entalpía de fusión ΔH_m del prepolímero cristalizado es de 50 a 65 [J/g], más preferentemente de 53 a 60. En la polimerización en fase sólida convencional, se ha sugerido que un alto grado de cristalinidad, es decir, una entalpía de fusión alta, conduce a una reactividad baja en la polimerización en fase sólida, pero, en la presente invención, a medida que aumenta la entalpía de fusión, la reactividad en la polimerización en fase sólida aumenta. En los casos en que la entalpía de fusión ΔH_m del prepolímero cristalizado está dentro del intervalo preferente descrito anteriormente, la reactividad en la polimerización en fase sólida se puede mantener alta, mientras que se puede lograr un alto grado de cristalinidad.

El índice de acidez A [mol/ton] del prepolímero cristalizado necesita satisfacer la desigualdad (1) siguiente, preferentemente satisface la desigualdad (5) siguiente, más preferentemente satisface la desigualdad (6) siguiente. En los casos en los que el índice de acidez es demasiado alto, se estimula la degradación durante la etapa de polimerización en fase sólida, mientras que en los casos en los que el índice de acidez es demasiado bajo, la reactividad es baja, de modo que apenas puede lograrse un peso molecular alto y un punto de fusión alto. El índice de acidez deriva de grupos carboxilo terminales del polímero y oligómeros, tales como, dímeros, y compuestos ácidos, tales como, ácido láctico, y la cantidad de grupos carboxilo terminales del polímero depende del peso molecular. En particular, en los casos en los que están contenidos demasiados compuestos ácidos, se produce degradación durante la polimerización en fase sólida, de modo que el índice de acidez es, preferentemente, bajo, mientras que en los casos en los que el valor es demasiado bajo, la reactividad de polimerización es baja. En la presente invención, se descubrió que se puede obtener una alta productividad cuando se satisfacen las siguientes desigualdades.

$$450/(M_w/10.000-0,14) < A < 950/(M_w/10.000-0,14) \quad (1)$$

(en la que M_w representa el peso molecular promedio en peso del prepolímero cristalizado).

$$500/(M_w/10.000-0,14) < A < 900/(M_w/10.000-0,14) \quad (5)$$

$$550/(M_w/10.000-0,14) < A < 850/(M_w/10.000-0,14) \quad (6)$$

El contenido de lactida L es, preferentemente, de 0,1 a 3,0 [% en peso], más preferentemente de 0,5 a 2,5 [% en peso]. En los casos en los que el contenido de lactida está dentro del intervalo preferente, la movilidad molecular del polímero es alta y puede evitarse la generación de compuestos ácidos debido a la degradación.

Cuando el prepolímero cristalizado es ácido poli-L-láctico o ácido poli-D-láctico, en el caso del ácido poli-L-láctico, el contenido de ácido D-láctico d es, preferentemente, de 0,2 a 2,0 [% mol], y, en el caso del ácido poli-D-láctico, el contenido de ácido L-láctico l es, preferentemente, de 0,2 a 2,0 [% mol], más preferentemente de 0,3 a 1,5 [% mol].

La entalpía de fusión ΔH_m significa la entalpía del pico de fusión con el aumento de temperatura medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC); el índice de acidez A del prepolímero cristalizado significa la cantidad de grupos carboxilo terminales, tal como se mide mediante valoración de neutralización con una solución alcalina; el contenido de lactida significa el contenido en el prepolímero medido mediante RMN de protones; y el contenido de ácido D-láctico d y el contenido de ácido L-láctico l significan los contenidos en el componente de ácido láctico total medido mediante cromatografía líquida.

La etapa de polimerización en fase sólida se describe a continuación.

La etapa de polimerización en fase sólida se lleva a cabo, preferentemente, de forma continua en condiciones que incluyen, como mínimo, las dos etapas siguientes.

Condiciones de polimerización en fase sólida 1: de 130°C a 155°C

Condiciones de polimerización en fase sólida 2: de 155°C a 165°C

En la presente invención, la etapa de polimerización en fase sólida se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura no mayor que el punto de fusión del prepolímero, y, con el fin de obtener de manera eficiente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y un punto de fusión alto, así como una tonalidad excelente, la etapa de polimerización en fase sólida se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de 130 a 165°C, más preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de 135 a 165°C, aún más preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de 140 a 165°C. En particular, la temperatura final es, preferentemente, de 155 a 165°C, más preferentemente de 160 a 165°C.

La temperatura durante la etapa de polimerización en fase sólida puede controlarse mediante un proceso de una sola etapa o mediante un proceso de múltiples etapas con dos o más etapas, y, con el fin de lograr un peso molecular alto y una tonalidad excelente en poco tiempo, la temperatura se controla, preferentemente, mediante un proceso de múltiples etapas con dos o más etapas, y la temperatura, más preferentemente, se aumenta de forma gradual a medida que avanza la reacción. Los ejemplos de dicho proceso incluyen un procedimiento en el que la reacción se deja, en primer lugar, proceder a una temperatura de 130 a 155°C y, a continuación, a una temperatura de 155 a 165°C. La cantidad de aumento en la temperatura en cada etapa es, preferentemente, no superior a 15°C, más preferentemente no superior a 10°C, aún más preferentemente no superior a 5°C.

En la presente invención, con el fin de obtener de forma eficiente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y un punto de fusión alto, así como una estabilidad térmica y tonalidad excelentes, la etapa de polimerización en fase sólida se lleva a cabo, preferentemente, durante un tiempo de reacción de 1 a 100 horas, y, con el fin de obtener de forma eficiente una resina de poli(ácido láctico) que también tenga una tonalidad excelente, la etapa de polimerización en fase sólida se lleva a cabo preferentemente durante un tiempo de reacción de 3 a 80 horas, más preferentemente se lleva a cabo un tiempo de reacción de 5 a 50 horas, aún más preferentemente se lleva a cabo durante un tiempo de reacción de 10 a 30 horas.

En los casos en los que la temperatura durante la etapa de polimerización en fase sólida se controla mediante un proceso de múltiples etapas con dos o más etapas, entre los ejemplos de dicho proceso se incluyen un procedimiento en el que la primera etapa se lleva a cabo a una temperatura de 130 a 150°C durante de 1 a 50 horas y la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura de 150 a 165°C durante de 1 a 50 horas. Con el fin de alcanzar fácilmente un peso molecular alto en un tiempo corto y obtener una tonalidad excelente, el procedimiento se lleva a cabo, más preferentemente, mediante un procedimiento en el que la primera etapa se lleva a cabo a una temperatura de 120 a 140°C durante de 1 a 10 horas, la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura de 140 a 155°C durante de 1 a 10 horas, y la tercera etapa se lleva a cabo a una temperatura de 155 a 165°C durante de 10 a 30 horas. Incluso en los casos en los que la temperatura se controla mediante un procedimiento de múltiples etapas con dos o más etapas, el tiempo de reacción total de la polimerización en fase sólida es, preferentemente, de 1 a 100 horas.

En lugar de aumentar la temperatura de forma gradual, tal como se ha descrito anteriormente mediante un proceso de múltiples etapas en el que la temperatura se mantiene constante en cada etapa, la temperatura también puede aumentarse continuamente. Entre los ejemplos de dicho proceso se incluyen un procedimiento en el que la temperatura aumenta primero de 140°C a 160°C durante 20 horas, es decir, a una velocidad de 1°C por hora, y, a continuación, se mantiene constante a 160°C. En los casos en los que la temperatura aumenta de forma continua, la velocidad de aumento de la temperatura es, preferentemente, no superior a 10°C por hora.

En la presente invención, las condiciones de presión en la etapa de polimerización en fase sólida no están restringidas y se puede emplear cualquiera de las condiciones de presión reducida, presión normal y presión incrementada. Con el fin de obtener de forma eficiente una resina de poli(ácido láctico) que tenga un peso molecular alto, las condiciones de presión son, preferentemente, condiciones de presión reducida o condiciones de presión normal. En los casos en los que la etapa se lleva a cabo en condiciones de presión reducida, la etapa se lleva a cabo, preferentemente, a una presión de 0,13 a 1,300 Pa. Además, la etapa se lleva a cabo, preferentemente, a una presión de 1 a 1.000 Pa, más preferentemente se lleva a cabo una presión de 10 a 900 Pa, aún más preferentemente se lleva a cabo a una presión de 100 a 800 Pa, de forma especialmente preferente se lleva a cabo a una presión de 500 a 700 Pa. La presión durante la etapa de polimerización en fase sólida puede controlarse mediante un proceso de una etapa o por un proceso de múltiples etapas con dos o más etapas y, preferentemente, se controla mediante un proceso de varias etapas con dos o más etapas. Entre los ejemplos de dicho proceso se incluyen un procedimiento en el que la reacción se deja avanzar primero a una presión de 700 a 1.300 Pa y, a continuación, a una presión de 0,13 a 700 Pa. En los casos en los que la reacción se lleva a cabo en condiciones de presión normal, la reacción se lleva a cabo, preferentemente, bajo el flujo de un gas inerte, tal como nitrógeno seco. El caudal es, preferentemente, de 0,01 a 200 l/min, más preferentemente de 0,1 a 150 l/min, de forma especialmente preferente, de 0,5 a 100 l/min. por 1 kg del prepolímero.

En la presente invención, la forma del prepolímero cristalizado utilizado para la etapa de polimerización en fase sólida no está restringida y el prepolímero cristalizado puede estar en forma de cualquiera de una masa, película,

gránulo, polvo y similares. Es preferente la forma de un gránulo o polvo. El gránulo significa una pequeña partícula moldeada de un polímero que tiene un diámetro máximo de aproximadamente 1 a 10 mm, especialmente de aproximadamente 1,2 a 8 mm, y de aproximadamente 1,5 a 6 mm en la mayoría de los casos, con forma esférica, forma esférica prolata, forma de bola plana, forma de placa, forma de varilla, forma similar a estas, forma amorfa u otra forma arbitraria. El gránulo también se llama chip. En el caso de un polvo, en vista de una polimerización en fase sólida eficiente, el diámetro promedio de partícula es, preferentemente, de 0,01 a 5 mm, más preferentemente de 0,1 a 1 mm. Industrialmente, el prepolímero generalmente toma la forma de un gránulo. En el procedimiento de producción de la presente invención, se puede conseguir una excelente productividad y un efecto elevado, especialmente en los casos en los que la polimerización en fase sólida se lleva a cabo para un prepolímero en forma de gránulo.

En la presente invención, la etapa de polimerización en fase sólida puede ser un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo, y los ejemplos del reactor que se pueden utilizar incluyen reactores de tanque agitado, reactores de tipo mezclador y reactores de columna. Estos reactores pueden utilizarse como una combinación de dos o más de ellos. En vista de la productividad, la etapa se lleva a cabo, preferentemente, mediante un procedimiento continuo.

El peso molecular promedio en peso de la resina de poli(ácido láctico) obtenida por el procedimiento de la presente invención no está restringido y, preferentemente, no es inferior a 100.000 a la vista de las propiedades mecánicas. En particular, para una capacidad de moldeo y propiedades mecánicas excelentes, el peso molecular promedio en peso es, preferentemente, de 100.000 a 1200.000, más preferentemente de 120.000 a 300.000, aún más preferentemente de 140.000 a 250.000. El peso molecular promedio en peso es el valor del peso molecular promedio en peso en términos de un patrón de poli(metacrilato de metilo) medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando hexafluoroisopropanol como disolvente.

La relación del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número es, preferentemente, de 1,4 a 3 a la vista de la uniformidad de las propiedades físicas del polímero y la relación es, más preferentemente, de 1,5 a 2,5. La velocidad de reducción en el peso después del calentamiento en flujo de gas nitrógeno a 200°C durante 20 minutos es, preferentemente, no más del 0,6% en vista de una excelente resistencia al calor y la velocidad es, más preferentemente, no superior al 0,4%.

El contenido del compuesto que contiene azufre que contiene azufre que tiene un número de oxidación no menor que +5 después de la polimerización en fase sólida es, preferentemente, de 10 a 4.000 ppm, más preferentemente de 30 a 3.000 ppm, aún más preferentemente de 40 a 2.000 ppm, de forma especialmente preferente de 50 a 500 ppm en términos de átomos de azufre, con respecto al polímero producido.

La velocidad residual del compuesto que contiene azufre que contiene azufre que tiene un número de oxidación de no menos de +5 después de la polimerización en fase sólida es, preferentemente, del 0 al 90%, más preferentemente del 1 al 50%, de forma especialmente preferente del 5 al 30%. La tasa residual (R) es un índice de la diferencia entre las concentraciones, antes y después de la reacción de polimerización, del compuesto que contiene azufre que contiene azufre que tiene un número de oxidación de no menos de +5 y está representada por las ecuaciones (7) a (9) a continuación.

$$R[\%] = \text{Ca}[\text{ppm}] / \text{Cb}[\text{ppm}] \times 100 \quad (7)$$

(Cb, concentración teórica de catalizador calculada de acuerdo con la ecuación (8), que se espera cuando todo el catalizador añadido permanece en el polímero; Ca, concentración real del catalizador que permanece en el polímero después de la reacción de polimerización que se calcula según la ecuación (9))

$$\text{Cb}[\text{ppm}] = \text{Wb}[\text{g}] / \text{Wp}[\text{g}] \times 10^6 \quad (8)$$

(Wb, peso del catalizador añadido en la etapa de polimerización; Wp, peso del polímero después de la reacción de polimerización)

$$\text{Ca}[\text{ppm}] = \text{Wa}[\text{g}] / \text{Wp}[\text{g}] \times 10^6 \quad (9)$$

(Wb, peso del catalizador en el polímero después de la reacción de polimerización; Wp, peso del polímero después de la reacción de polimerización)

En los casos en los que se utiliza un compuesto o compuestos de estaño, compuesto o compuestos de titanio, compuesto o compuestos de plomo, compuesto o compuestos de cinc, compuesto o compuestos de cobalto, compuesto o compuestos de hierro, compuesto o compuestos de litio y/o compuesto o compuestos de tierras raras, la relación de la cantidad molar de átomos de azufre del compuesto que contiene azufre que contiene azufre que tiene un número de oxidación de no menos de +5 con respecto a la cantidad molar total de los metales después de la polimerización en fase sólida es, preferentemente, de 3,0 a 50 a la vista de la interacción entre los compuestos

metálicos y el compuesto que contiene azufre que contiene azufre que tiene un número de oxidación de no menos de +5. La relación es, más preferentemente, de 4,0 a 40.

- 5 En la presente invención, para obtener un poliéster alifático que tenga una estabilidad térmica excelente, se añade preferentemente un estabilizante al comienzo de la etapa de polimerización en fusión, durante la etapa de polimerización en fusión o después de la polimerización en fase sólida.

10 Los ejemplos del estabilizante en la presente invención incluyen compuestos que contienen azufre que contienen azufre que tienen un número de oxidación de menos de +5, compuestos de fósforo, compuestos de cetona aromáticos, compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo o anillos aromáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos; dioles alifáticos, compuestos de hidrocarburos alicíclicos, compuestos de fenol impedidos, compuestos de vitaminas, compuestos de triazol y compuestos derivados de hidrazina. Estos también se pueden utilizar en combinación.

15 Entre los ejemplos específicos de los compuestos que contienen azufre que contienen azufre con un número de oxidación inferior a +5 se incluyen difenilsulfona, ditolilsulfona, dibencilsulfona, metilfenilsulfona, etilfenilsulfona, propilfenilsulfona, metiltolilsulfona, etiltolilsulfona, propiltolilsulfona, bencilfenilsulfona, feniltolilsulfona, benciltolilsulfona, bis(fenilsulfonil)metano, bis(tolilsulfonil)metano, bis(bencilsulfonil)metano, ácido sulfuroso, sulfito de sodio, sulfito de potasio, azufre, tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de ditridecilo, tiodipropionato de dimiristilo, tiodipropionato de diestearilo, tetrakis (3-lauriltiopropionato de pentaeritritol), tetrakis (3-dodeciltiopropionato de pentaeritritol), tetrakis (3-octadeciltiopropionato de pentaeritritol), tetrakis (3-miristiltiopropionato de pentaeritritol) y tetrakis (3-esteariltiopropionato de pentaeritritol). Entre los ejemplos específicos de nombres comerciales de los compuestos que contienen azufre que contienen azufre que tiene un número de oxidación inferior a +5 se incluyen "Adekastab" AO-23, AO-412S y AO-503A fabricado por ADEKA; "Irganox" PS802 fabricado por Ciba Specialty Chemicals; "Sumilizer" TPL-R, TPM, TPS and TP-D fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; DSTP, DLTP, DLTOIB y DMTP fabricado por API Corporation; "Seenox" 412S fabricado por Shipro Kasei; and "Cyanox" 1212 fabricado por Cyanamid Inc.

30 Entre los compuestos de fósforo, los ejemplos de compuestos de fósforo orgánico incluyen compuestos de fosfito y compuestos de fosfato. Entre los ejemplos específicos de tales compuestos de fosfito se incluyen tetrakis [2-t-butil-4-tio (2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butilfenil)-5-metilfenil]-1,6-hexametileno-bis(N-hidroxietil-N-metilsemicarbazida)-difosfito, tetrakis [2-t-butil-4-tio (2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butilfenil)-5-metilfenil]-1,10-ácido decametilen-di-carboxílico-dihidroxietilcarbonilhidrazida-difosfito, tetrakis [2-t-butil-4-tio (2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butilfenil)-5-metilfenil]-1,10-ácido decametilen-di-carboxílico-di-saliciloilhidrazida-difosfito, tetrakis [2-t-butil-4-tio (2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butilfenil)-5-metilfenil] - di (hidroxietilcarbonil) hidrazida-difosfito y tetrakis [2-t-butil-4-tio (2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butilfenil)-5-metilfenil] -N,N'-bis(hidroxietil) oxamida-difosfito. El compuesto de fosfito preferentemente tiene, como mínimo, un enlace P-O unido a un grupo aromático. Entre los ejemplos específicos de nombres comerciales de los compuestos de fosfito se incluyen tris(2,4-di-t-butilfenilo)fosfito, tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)4,4'-bifenilenfosfonito, bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol-di-fosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol-di-fosfito, 2,2-metilenbis(4,6-di-t-butilfenil)octilfosfito, 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-t-butilfenil-di-tridecil)fosfito, 1,1,3-tris(2-metil-4-ditridecilfosfito-5-t-butil-fenil)butano, tris(mono-nonilfenil y di-nonilfenil)fosfito, tris(nonilfenil)fosfito y 4,4'-isopropilidenbis(fenil-dialquilfosfito). Preferentemente, se utilizan tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, 2,2-metilenbis(4,6-di-t-butilfenil)octilfosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol-difosfito, tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilenfosfonito, 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, fosfito de triisodécilo y similares. Entre los ejemplos específicos de nombres comerciales de los compuestos de fosfito se incluyen "Adekastab" C, PEP-4C, PEP-8, PEP-11C, PEP-24G, PEP-36, HP-10, 2112, 260, 522A, 329A, 1178, 1500, C, 135A, 3010 y TPP fabricado por ADEKA; "Irgafos" 168 fabricado por Ciba Specialty Chemicals; "Sumilizer" P-16 fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; "Sandostab" P-EPQ fabricado por Clariant Ltd.; "Weston" 618, 619G and 624 fabricado por GE; y SANKO-HCA fabricado por Sanko Co., Ltd.

50 Entre los ejemplos específicos de los compuestos de fosfato se incluyen fosfato de ácido monoestearílico, fosfato de ácido diestearílico, fosfato de ácido metílico, fosfato de ácido isopropílico, fosfato de ácido butílico, fosfato de ácido octílico y fosfato de ácido isodecílico y, entre estos, se prefieren fosfato de ácido monoestearílico y fosfato de ácido diestearílico. Entre los ejemplos específicos de nombres comerciales de los compuestos de fosfato se incluyen "Irganox" MD1024 fabricado por Ciba Specialty Chemicals; "Inhibitor" OABH fabricado por Eastman Kodak Company; y "Adekastab" CDA-1, CDA-6 y AX-71 fabricado por ADEKA Corporation.

55 Entre los compuestos de fósforo, los ejemplos de compuestos inorgánicos de fósforo incluyen compuestos de fosfato, compuestos de fosfito y compuestos de hipofosfito. Entre los ejemplos específicos de tales compuestos de fosfato se incluyen ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido trifosfórico, fosfato de litio, fosfato de berilio, fosfato de sodio, fosfato de magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de potasio y fosfato de calcio; entre los ejemplos específicos de tales compuestos de fosfito se incluyen ácido fosforoso, fosfito de litio, fosfito de berilio, fosfito de sodio, fosfito de magnesio, fosfito de aluminio, fosfito de potasio y fosfito de calcio; y entre los ejemplos específicos de tales compuestos de hipofosfito se incluyen ácido hipofosforoso, hipofosfito de litio, hipofosfito de berilio, hipofosfito de sodio, hipofosfito de magnesio, hipofosfito de aluminio, hipofosfito de potasio e hipofosfito de calcio.

65 Entre los ejemplos específicos de los compuestos de cetona aromáticos se incluyen 1,4-dibenzoilbenceno, benzofenona, acetofenona, propiofenona y benzoilnaftaleno.

Entre los ejemplos específicos de los compuestos de hidrocarburo que tienen un anillo o anillos aromáticos se incluyen trifenilmetano, difenilmetano y tolueno.

- 5 Entre los ejemplos específicos de los ácidos dicarboxílicos alifáticos se incluyen ácido oxálico, ácido succínico, ácido butanoico, ácido adípico y ácido pentanoico.

Entre los ejemplos específicos de los dioles alifáticos se incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, ciclohexanodiol, espiroglicol e isosorbida.

- 10 Entre los ejemplos específicos de los compuestos de hidrocarburos alicíclicos se incluyen 1,2-dimetilciclohexano, metilciclohexano, 1,2,4-trimetilciclohexano, 1,2-dietilciclohexano, etilciclohexano, 1,2,4-trietilciclohexano, 1,2-dipropilciclohexano, propilciclohexano y 1,2,4-tripropilciclohexano.

- 15 Entre los ejemplos específicos de los compuestos de fenol impedidos se incluyen n-octadecil-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato, n-octadecil-3-(3'-metil-5'-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato, n-tetradecil-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato, 1,6-hexanodiol-bis-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato], 1,4-butanodiol-bis-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato], 2,2'-metilenbis-(4-metil-t-butilfenol), trietilenglicol-bis-[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)-propionato], tetrakis[metilen-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato]metano, 3,9-bis [2-{3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil]2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecano, N,N'-bis-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionilhexametildiamina, N,N'-tetrametilen-bis-3-(3'-metil-5'-t-butil-4'-hidroxifenol)propionildiamina, N,N'-bis-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenol)propionil]hidrazina, N-saliciloil-N'-salicilidenhidrazina, 3-(N-saliciloil)amino-1,2,4-triazol, N,N'-bis[2-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}etil]oxiamida, pentaeritritil-tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] y N,N'-hexametilenbis-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinnamida). Entre los ejemplos preferentes de los compuestos de fenol impedido se incluyen trietilenglicol-bis-[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)-propionato], tetrakis[metilen-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato]metano, 1,6-hexanodiol-bis-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato], pentaeritritil-tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] y N,N'-hexametilenbis-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinnamida). Entre los ejemplos específicos de nombres comerciales de los compuestos de fenol impedido se incluyen "Adekastab" AO-20, AO-30, AO-40, AO-50, AO-60, AO-70, AO-80 y AO-330 fabricados por ADEKA Corporation; "Irganox" 245, 259, 565, 1010, 1035, 1076, 1098, 1222, 1330, 1425, 1520, 3114 y 5057 fabricados por Ciba Specialty Chemicals; "Sumilizer" BHT-R, MDP-S, BBM-S, WX-R, NW, BP-76, BP-101, GA-80, GM y GS fabricados por Sumitomo Chemical Co., Ltd. ; y "Cyanox" CY-1790 fabricado por Cyanamid Inc.

- 35 Entre los ejemplos específicos de los compuestos vitamínicos se incluyen compuestos naturales, tales como, acetato de d- α -tocoferol, succinato de d- α -tocoferol, d- α -tocoferol, d- β -tocoferol, d- γ -tocoferol, d- δ -tocoferol, d- α -tocotrienol, d- β -tocotrienol, d- γ -tocotrienol y d- δ -tocotrienol; y compuestos sintéticos, tales como, dl- α -tocoferol, acetato de dl- α -tocoferol, succinato de calcio dl- α -tocoferol y nicotinato de dl- α -tocoferol. Entre los ejemplos específicos de nombres comerciales de los compuestos vitamínicos se incluyen "Tocopherol" fabricado por Eisai Co., Ltd. e "Irganox" E201 fabricado por Ciba Specialty Chemicals.

Entre los ejemplos específicos de los compuestos de triazol se incluyen benzotriazol y 3-(N-saliciloil)amino-1,2,4-triazol.

- 45 Entre los ejemplos específicos de los compuestos derivados de hidracina se incluyen ácido decametilendicarboxílico-bis(N'-saliciloil-hidrazida), ácido isoftálico bis(2-fenoxipropionilhidrazida), N-formil-N'-saliciloilhidrazina, 2,2-oxamido-bis-[etil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], oxalil-bis-bencilidenhidrazida, níquel-bis(1-fenil-3-metil-4-decanoil-5-piazolato), 2-etoxi-2'-etiloxanilida, 5-t-butil-2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-dietil-N,N'-difeniloxamida, N,N'-dietil-N,N'-difeniloxamida, ácido-bis(bencilidenohidrazida)oxálico, ácido tiopropiónico-bis(bencilidenohidrazida), bis(saliciloilhidrazina), N-saliciliden-N'-saliciloilhidrazona, N,N'-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionil]hidrazina y N,N'-bis[2-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}etil]oxamida.

- 55 Entre los ejemplos anteriores, son preferentes aquellos que no tienen grupo t-butilo. En particular, están preferentemente contenidos, como mínimo, uno seleccionado de compuestos que contienen azufre que contienen azufre que tiene un número de oxidación inferior a +5, compuestos de fósforo, compuestos de cetona aromáticos, compuestos de hidrocarburos que tienen uno o más anillos aromáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos, dioles alifáticos y compuestos de hidrocarburos alicíclicos. Los compuestos que contienen azufre que contienen azufre con un número de oxidación inferior a +5 preferentes son difenilsulfona, ácido sulfuroso, sulfito de sodio y azufre, y "Sumilizer" TPD (pentaeritritol tetrakis (β -lauril-tio-propionato)) fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd. Entre los compuestos de fósforo, los compuestos inorgánicos de fósforo más preferentes son compuestos de ácido fosfórico y compuestos de ácido fosforoso, y los compuestos orgánicos de fósforo más preferentes son compuestos de fosfato y compuestos de fosfito. Entre los ejemplos específicos más preferentes de los compuestos de fósforo se incluyen compuestos inorgánicos de fósforo, tales como, ácido fosfórico, ácido fosforoso, fosfato de sodio y fosfito de sodio; y compuestos orgánicos de fósforo, tales como, "Adekastab" AX-71 (fosfato de dioctadecilo), PEP-8 (distearil pentaeritritol difosfito), PEP-36 (neopentatetrailbis cíclico (2,6-t-butil-4-metilfenil)fosfito), HP-10 (2,2'-

metilenbis(4,6-di-t-butil-1-feniloxi)(2-ethylhexiloxi)fósforo), PEP-24G (bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritoldifosfito), 3010(fosfito de triisodecilo) y TPP (fosfito de trifenilo) fabricado por ADEKA Corporation; "Irgafos" 168 (tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito) fabricado por Ciba Specialty Chemicals; y HCA (9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfofenantreno-10-óxido) fabricado por Sanko Co., Ltd. En particular, son preferentes los compuestos de fósforo que tienen uno o más átomos de fósforo directamente a uno o más átomos de carbono que constituyen uno o más anillos aromáticos y HCA (9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfofenantreno-10-óxido) fabricado por Sanko Co., Ltd. es especialmente preferente.

Como compuesto de cetona aromático, son especialmente preferentes 1,4-dibenzoilbenceno y benzofenona; como compuesto de hidrocarburo que tiene uno o más anillos aromáticos, es especialmente preferente trifenilmetano; tal como el ácido dicarboxílico alifático, es especialmente preferente el ácido oxálico; como diol alifático, el hexanodiol es especialmente preferente; y, como compuesto de hidrocarburo alicíclico, es especialmente preferente 1,2-dimetilciclohexano.

La cantidad de estabilizantes a añadir no está restringida y, con el fin de obtener una estabilidad térmica excelente, la cantidad es, preferentemente, de 0,001 a 2 partes en peso, más preferentemente, de 0,01 a 1 parte en peso, aún más preferentemente de 0,05 a 0,5 partes en peso, de la forma más preferente de 0,08 a 0,3 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina de poli(ácido láctico). El momento de la adición del estabilizante no está restringido y puede ser antes o después del final de la etapa de polimerización en fusión o la etapa de polimerización en fase sólida. En los casos en los que el estabilizante se agrega en la etapa de la etapa de polimerización en fusión con el fin de obtener una resina de poli(ácido láctico) que tenga un punto de fusión alto y un peso molecular alto, el estabilizante se añade de forma preferente inmediatamente antes de la terminación de las condiciones de polimerización en fusión 1 descritas anteriormente (140°C a 160°C, 13,3 a 66,6 kPa) o al comienzo de las condiciones de polimerización en fusión 2 descritas anteriormente 2 (160°C a 180°C, 1,3 a 6,5 kPa), más preferentemente tanto inmediatamente antes de la finalización de las condiciones de polimerización en fusión 1 como al comienzo de las condiciones de polimerización en fusión 2 desde el punto de vista de lograr una productividad excelente. En los casos en los que se añade el estabilizante al comienzo de las condiciones de polimerización en fusión 2, el catalizador para la polimerización en fase sólida se añade, preferentemente, después de la adición del estabilizante. En los casos en los que el estabilizante se agrega en las etapas tanto de las condiciones de polimerización en fusión 1 como de las condiciones de polimerización en fusión 2, el estabilizante se agrega, preferentemente, en una cantidad de 0,001 a 1 parte en peso en cada etapa y, con vistas a lograr una productividad excelente, el estabilizante se agrega más preferentemente en una cantidad de 0,01 a 0,5 partes en peso en cada etapa, aún más preferentemente se agrega en una cantidad de 0,01 a 0,1 partes en peso en cada etapa con respecto a 100 partes en peso de la resina de poli(ácido láctico).

Con el fin de obtener una resina de poli(ácido láctico) que tenga una estabilidad térmica excelente, el estabilizante también puede añadirse, preferentemente, después de la finalización de la etapa de polimerización en fase sólida. En este caso, el procedimiento de adición del estabilizante no está restringido y entre los ejemplos del procedimiento se incluyen un procedimiento en el que el amasado en estado fundido se lleva a cabo a una temperatura superior al punto de fusión de la resina de poli(ácido láctico) y un procedimiento en el que el estabilizante se disuelve en un disolvente y se mezcla la solución resultante, seguido de la eliminación del disolvente. En vista de una producción eficiente, es preferente el procedimiento en el que se realiza el amasado en estado fundido a una temperatura superior al punto de fusión de la resina de poli(ácido láctico). El procedimiento de amasado en estado fundido puede ser un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo, y entre los ejemplos del aparato que puede utilizarse se incluyen extrusoras de un solo husillo, extrusoras de doble husillo, extrusoras de múltiples husillos, plastomill, amasadoras y reactores de tanque agitado equipados con un dispositivo reductor de presión. En vista de un amasado uniforme eficiente, se utiliza, preferentemente, una extrusora de un solo husillo o una extrusora de doble husillo. La temperatura a la que se añade el estabilizante es, preferentemente, una temperatura de 180 a 250°C, y, con el fin de lograr propiedades mecánicas excelentes, es más preferente una temperatura de 190 a 230°C. La presión a la que se agrega el estabilizante puede ser cualquiera de una presión reducida, presión normal y presión incrementada. En vista de la eliminación del gas generado durante el amasado en estado fundido, la presión es, preferentemente una presión reducida. En términos de las condiciones atmosféricas durante el amasado en estado fundido, el amasado en estado fundido puede llevarse a cabo al aire o en una atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno. En vista de la reducción de la cantidad de gas generado durante el amasado en estado fundido, el amasado en estado fundido se lleva a cabo, preferentemente, en una atmósfera de un gas inerte.

En los casos en los que la mezcla se lleva a cabo en un disolvente, se utiliza un disolvente que disuelve el polímero y los monómeros. Entre los ejemplos del disolvente que se puede utilizar se incluyen cloroformo, cloruro de metileno y acetonitrilo. En los casos en los que es necesario eliminar el disolvente después de la mezcla, el procedimiento para eliminar el disolvente no está restringido y entre los ejemplos del procedimiento que puede utilizarse se incluyen un procedimiento en el que el disolvente se evapora a temperatura ambiente y un procedimiento en el que el disolvente se evapora a presión reducida a una temperatura más alta que el punto de ebullición del disolvente.

En la presente invención, con el fin de mejorar adicionalmente la resistencia a la hidrólisis, como mínimo, se añade uno seleccionado entre compuestos de amina, compuestos de metales alcalinos y compuestos de metales alcalinotérreos, preferentemente, al comienzo de la etapa de polimerización en fusión o después de la finalización de la etapa de polimerización en fase sólida o en cualquier etapa entre ellas. Por esto, en los casos en los que queda

un catalizador de polimerización, especialmente un catalizador que tiene un ácido, la hidrólisis de la resina de poli(ácido láctico) durante el amasado en estado fundido y el moldeo en estado fundido por el catalizador restante pueden suprimirse y la resistencia a la hidrólisis puede aumentar.

5 Entre los ejemplos específicos de los compuestos de amina se incluyen metiletilamina, trietilamina, dimetilpropilamina, etilamina, isoamilamina, butilamina, propilamina, etilendiamina, butanodiamina, hexametilendiamina, 1,2,3-triaminopropano, hidróxido de tetraetilamonio, anilina, naftilamina, naftalendiamina, ciclohexanodiamina, bencenodiamina, bencidina, diaminodifeniléter, diaminodifenilmetano, dibencilamina, didodecilamina, pirimidina, 2-aminopirimidina, 2-amino-4-metil-6-metoxipirimidina, pirimidina-2,4,6-triamina, N-(2-aminoetil)-N-pirimidina-2-ilamina, 6-t-butilpirimidina-4-amina, 4,6-dimetoxi-5-fenilpirimidina-2-amina, 2-etoxipirimidina-4,6-diamina, 5-fenilpirimidina-4-amina-3,9-bis[2-(3,5-diamino-2,4,6-triazafenil)etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, ácido etilendiaminotetraacético, sales de metales alcalinos (Li, Na, K) de ácido etilendiamino-tetraacético, N,N'-disaliciliden-etilendiamina, N,N'-disaliciliden-1,2-propilendiamina, N,N"-disaliciliden-N'-metil-dipropilentriamina, 3-salicilolilamino-1,2,4-triazol y N,N,N'-trimetiletildiamina; compuestos de amina impedida, tales como, 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-acriloiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-(fenilacetoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-(etilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-(ciclohexilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-(fenilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-carbonato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-oxalato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-malonato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-adipato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-tereftalato, 1,2-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi)-etano, α,α' -bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi)-p-xileno, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilolileno-2,4-dicarbamato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexameten-1,6-dicarbamato, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-bencen-1,3,5-tricarboxilato, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-benceno-1,3,4-tricarboxilato, 1-[2-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}butil]-4-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]2,2,6,6-tetrametilpiperidina, condensados de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y β,β,β,β' -tetrametil-3,9-[2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecano]dietanol y policondensados de ácido succínico dimetil-1-(2-hidroxiethyl)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; y poliaminas, tales como, 3,9-bis [2-(3,5-diamino-2,4,6-triazafenil)etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5]undecano, ácido etilendiaminotetraacético, sales de metales alcalinos (Li, Na, K) de ácido etilendiaminotetraacético, N,N'-disalicilén-etilendiamina, N,N'-disaliciliden-1,2-propilendiamina, N,N"-disaliciliden-N'-metil-dipropilentriamina y 3-salicilolilamino-1,2,4-triazol. Entre estos, como mínimo, uno de los compuestos de amina aromática, los compuestos de alquilamina que tienen no menos de 4 átomos de carbono y los compuestos de amina que tienen un esqueleto de pirimidina están contenidos preferentemente.

Entre los ejemplos específicos de los compuestos de metales alcalinos se incluyen compuestos de litio, tales como, isopropóxido de litio, cloruro de litio, acetato de litio, lactato de litio, octoato de litio, estearato de litio, naftenato de litio, carbonato de t-butilo de litio, sulfato de litio y óxido de litio; compuestos de sodio, tales como, isopropóxido de sodio, cloruro de sodio, acetato de sodio, lactato de sodio, octoato de sodio, estearato de sodio, naftenato de sodio, carbonato de t-butilo de sodio, sulfato de sodio y óxido de sodio; y compuestos de potasio, tales como, isopropóxido de potasio, cloruro de potasio, acetato de potasio, lactato de potasio, octoato de potasio, estearato de potasio, naftenato de potasio, carbonato de t-butilo de potasio, sulfato de potasio y óxido de potasio. En particular, está contenido, preferentemente, como mínimo, uno de compuestos de metales alcalinos de ácido carboxílico orgánico que tienen no menos de 4 átomos de carbono.

Entre los ejemplos de los compuestos de metales alcalinotérreos se incluyen compuestos de magnesio, tales como, diisopropóxido de magnesio, cloruro de magnesio, acetato de magnesio, lactato de magnesio, estearato de magnesio, carbonato de magnesio, sulfato de magnesio y óxido de magnesio; compuestos de calcio, tales como, diisopropóxido de calcio, cloruro de calcio, acetato de calcio, octoato de calcio, naftenato de calcio, lactato de calcio, estearato de calcio y sulfato de calcio; compuestos de bario, tales como, diisopropóxido de bario, cloruro de bario, acetato de bario, octoato de bario, naftenato de bario, lactato de bario, estearato de bario y sulfato de bario. En particular, está contenido, preferentemente, como mínimo, uno de compuestos de metales alcalinotérreos de ácido carboxílico orgánico que tienen no menos de 4 átomos de carbono.

La cantidad de compuesto o compuestos de amina, metal o metales alcalinos y/o metal o metales alcalinotérreos que se va a añadir no está restringida y, con el fin de obtener una resistencia a la hidrólisis excelente, la cantidad es, preferentemente, de 0,001 a 2 partes en peso, más preferentemente de 0,01 a 1 parte en peso, aún más preferentemente de 0,05 a 0,5 partes en peso, de la forma más preferente de 0,08 a 0,3 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina de poli(ácido láctico). En los casos en los que se utiliza un compuesto de amina, la relación de la cantidad molar de átomos de nitrógeno del compuesto de amina con respecto a la cantidad molar de átomos de azufre del compuesto que contiene azufre que contiene azufre que tiene un número de oxidación de no menos de +5 como catalizador en el polímero después de la polimerización en fase sólida es, preferentemente, de 0,3 a 0,9, más preferentemente de 0,4 a 0,8. El momento de la adición del compuesto o compuestos de amina, metal o metales alcalinos y/o metal o metales alcalinotérreos no está restringido y puede ser antes o después de la terminación de la etapa de polimerización en fusión o de la etapa de polimerización en fase sólida. Con el fin de

obtener una resina de poli(ácido láctico) que tenga un punto de fusión alto y un peso molecular alto, el compuesto o compuestos se añaden, preferentemente, en la etapa de la etapa de polimerización en fusión y, con el fin de lograr una productividad excelente, el compuesto o compuestos se añaden, más preferentemente, inmediatamente antes de la finalización de las condiciones de polimerización en fusión 1 descritas anteriormente (140°C a 160°C, 13,3 a 66,6 kPa) o al comienzo de las condiciones de polimerización en fusión 2 descritas anteriormente (160°C a 180°C, 1,3 a 6,5 kPa), aún más preferentemente se agregan tanto inmediatamente antes de la finalización de las condiciones de polimerización en fusión 1 como al comienzo de las condiciones de polimerización en fusión 2. Además, de manera similar, con el fin de lograr una productividad excelente, el compuesto o compuestos se añaden, preferentemente, después de la adición del compuesto que contiene azufre que contiene azufre que tiene un número de oxidación de no menos de +5 como catalizador. En los casos en los que el compuesto o compuestos se añaden al comienzo de las condiciones de polimerización en fusión 2, el catalizador para la polimerización en fase sólida se añade, preferentemente, después de la adición del compuesto o compuestos de amina, metal o metales alcalinos y/o metal o metales alcalinotérreos. En los casos en los que el compuesto o compuestos se añaden en las etapas tanto de las condiciones de polimerización en fusión 1 como de las condiciones de polimerización en fusión 2, el compuesto o compuestos se añaden, preferentemente, en una cantidad de 0,001 a 1 parte en peso en cada etapa y, con vistas a lograr una productividad excelente, el compuesto o compuestos se añaden, más preferentemente, en una cantidad de 0,01 a 0,5 partes en peso en cada etapa, aún más preferentemente se agrega en una cantidad de 0,01 a 0,1 partes en peso en cada etapa con respecto a 100 partes en peso de la resina de poli(ácido láctico). Con el fin de obtener una resina de poli(ácido láctico) que tenga una resistencia a la hidrólisis excelente, el estabilizante también puede añadirse, preferentemente, después de la finalización de la etapa de polimerización en fase sólida. El procedimiento de adición del compuesto o compuestos de amina, metal o metales alcalinos y/o metal o metales alcalinotérreos no está restringido y entre los ejemplos del procedimiento se incluyen un procedimiento en el que el amasado en estado fundido se lleva a cabo a una temperatura superior al punto de fusión de la resina de poli(ácido láctico) y un procedimiento en el que el compuesto o compuestos se disuelven en un disolvente y se mezcla la solución resultante, seguido de la eliminación del disolvente. En vista de una producción eficiente, es preferente el procedimiento en el que se realiza el amasado en estado fundido a una temperatura superior al punto de fusión de la resina de poli(ácido láctico). El procedimiento de amasado en estado fundido puede ser un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo, y entre los ejemplos del aparato que pueden utilizarse se incluyen extrusoras de un solo husillo, extrusoras de doble husillo, extrusoras de múltiples husillos, plastomill, amasadoras y reactores de tanque agitado equipados con un dispositivo reductor de presión. En vista de un amasado uniforme eficiente, se utiliza, preferentemente, una extrusora de un solo husillo o una extrusora de doble husillo. La temperatura a la que se añade el compuesto o compuestos de amina, metal o metales alcalinos y/o metal o metales alcalinotérreos es, preferentemente, una temperatura de 180 a 250°C, y, con el fin de lograr propiedades mecánicas excelentes, es más preferente una temperatura de 190 a 230°C. La presión a la que se añaden el compuesto o compuestos de amina, metal o metales alcalinos y/o metal o metales alcalinotérreos puede ser cualquiera de una presión reducida, presión normal y presión incrementada. En vista de la eliminación del gas generado durante el amasado en estado fundido, la presión es, preferentemente, una presión reducida. En términos de las condiciones atmosféricas durante el amasado en estado fundido, el amasado en estado fundido puede llevarse a cabo al aire o en una atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno. En vista de la reducción de la cantidad de gas generado durante el amasado en estado fundido, el amasado en estado fundido se lleva a cabo, preferentemente, en una atmósfera de un gas inerte.

En los casos en los que la mezcla se lleva a cabo en un disolvente, se utiliza un disolvente que disuelve el polímero y los monómeros. Entre los ejemplos del disolvente que se pueden utilizar se incluyen cloroformo, cloruro de metileno y acetonitrilo. En los casos en los que es necesario eliminar el disolvente después de la mezcla, el procedimiento para eliminar el disolvente no está restringido y entre los ejemplos del procedimiento que pueden utilizarse se incluyen un procedimiento en el que el disolvente se evapora a temperatura ambiente y un procedimiento en el que el disolvente se evapora a presión reducida a una temperatura más alta que el punto de ebullición del disolvente.

El prepolímero de poli(ácido láctico) cristalizado preparado en la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 25.000, y el peso molecular promedio en peso es, preferentemente, de 10.000 a 20.000. La entalpía de fusión ΔH_m es de 50 a 65 [J/g], más preferentemente de 53 a 60.

El índice de acidez A [mol/ton] del prepolímero cristalizado necesita satisfacer la desigualdad (1) siguiente, preferentemente satisface la desigualdad (5) siguiente, más preferentemente satisface la desigualdad (6) siguiente.

$$450/(M_w/10.000-0,14) < A < 950/(M_w/10.000-0,14) \quad (1)$$

(en la que M_w representa el peso molecular promedio en peso del prepolímero cristalizado).

$$500/(M_w/10.000-0,14) < A < 900/(M_w/10.000-0,14) \quad (5)$$

$$550/(M_w/10.000-0,14) < A < 850/(M_w/10.000-0,14) \quad (6)$$

El contenido de lactida L es, preferentemente, de 0,1 a 3,0 [% en peso], más preferentemente de 0,5 a 2,5 [% en peso].

5 Cuando el prepolímero cristalizado es ácido poli-L-láctico o ácido poli-D-láctico, en el caso del ácido poli-L-láctico, el contenido de ácido D-láctico d es, preferentemente, de 0,2 a 2,0 [% mol], más preferentemente de 0,3 a 1,5 [% mol] y, en el caso del ácido poli-D-láctico, el contenido de ácido L-láctico l es, preferentemente, de 0,2 a 2,0 [% mol], más preferentemente de 0,3 a 1,5 [% molar].

10 La relación del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número es, preferentemente, de 1,2 a 3 a la vista de la uniformidad de las propiedades físicas del polímero y la relación es, más preferentemente, de 1,4 a 2,5.

15 El peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número significan los valores de peso molecular promedio en peso y peso molecular promedio en número en términos de un patrón de poli(metacrilato de metilo) medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando hexafluoroisopropanol como disolvente; la entalpía de fusión ΔH_m significa la entalpía del pico de fusión tras el aumento de temperatura medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC); el índice de acidez A significa la cantidad de grupos carboxilo terminales tal como se mide mediante valoración de neutralización con una solución alcalina; el contenido de lactida significa el contenido en el prepolímero medido por RMN de protones; y el contenido de ácido D-láctico d y el contenido de ácido L-láctico l significan los contenidos en el componente de ácido láctico total medidos por cromatografía líquida.

25 A la resina de poli(ácido láctico) obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención, se pueden añadir uno o más de los aditivos normales, siempre que el objetivo de la presente invención no se vea afectado adversamente. Entre los ejemplos de tales aditivos se incluyen cargas (fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras naturales, fibras orgánicas, escamas de vidrio, perlas de vidrio, fibras cerámicas, perlas de cerámica, amianto, wollastonita, talco, arcilla, mica, sericita, zeolita, bentonita, montmorillonita, mica sintética, dolomita, caolinita, polvo fino de ácido silícico, polvo de feldespato, titanato de potasio, globo shirasu, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de bario, óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de titanio, silicato de aluminio, óxido de silicio, yeso, novaculita, dawsonita, arcilla blanca y similares), absorbentes de rayos ultravioleta (resorcinol, salicilato, benzotriazol, benzofenona y similares), lubricantes, agentes de liberación (ácido montánico y sales del mismo, ésteres del mismo y semiésteres del mismo, alcohol estearílico, estearamida, cera de polietileno y similares), agentes colorantes, incluyendo tintes (nigrosina y similares) y pigmentos (sulfuro de cadmio, ftalocianina y similares), agentes anticolorantes (fosfitos, hipofosfitos y similares), retardantes de llama (fósforo rojo, ésteres de ácido fosfórico, poliestireno bromado, polifeniléneter bromado, policarbonato bromado, hidróxido de magnesio, melamina, ácido cianúrico y sales del mismo, y similares), agentes conductores eléctricos o agentes colorantes (negro de humo y similares), agentes mejoradores de la propiedad tribológica (grafito, resinas de flúor y similares), agentes nucleares (agentes nucleantes inorgánicos, que incluyen talco; compuestos de amida orgánica, incluidas amida de ácido etilenbisláurico, amida de ácido etilenbis-12-dihidroxiesteárico y triciclohexilamida de ácido trimesico; agentes nucleantes de pigmentos, que incluyen ftalocianina de cobre y pigmento amarillo 110; sales de metales de ácidos carboxílicos orgánicos; ácido fenilfosfónico cinc; y similares) y agentes antiestáticos.

45 La composición de resina de poli(ácido láctico) obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención puede contener, adicionalmente, como mínimo, una de otras resinas termoplásticas (polietileno, polipropileno, resinas acrílicas, poliamida, resinas de (sulfuro de polifenileno), resinas de éter de poliéter cetona, poliéster, polisulfona, (óxido de polifenileno), poliacetal, poliimida, polieterimida y similares), resinas termoendurecibles (resinas de fenol, resinas de melamina, resinas de poliéster, resinas de silicona, resinas epoxi y similares), resinas termoplásticas blandas (copolímeros de etileno/metacrilato de glicidilo, elastómeros de poliéster, elastómeros de poliamida, terpolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/buteno-1 y similares, siempre que el objetivo de la presente invención no se vea afectado adversamente.

50 La composición de la resina de poli(ácido láctico) obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención, incluso después de haber sido fundida por calor y solidificada tras el procesamiento en un artículo moldeado o similar, tiene un peso molecular alto y es probable que forme una resina de poli(ácido láctico) que tiene alta resistencia al calor así como una estabilidad térmica y tonalidad excelentes en una realización preferente.

EJEMPLOS

60 La presente invención se describirá, a continuación, más específicamente por medio de ejemplos. El número de partes en los ejemplos del presente documento representa partes en peso.

Los procedimientos de medición y los procedimientos de evaluación utilizados en la presente invención fueron los siguientes.

(1) Peso molecular promedio en peso

Este es el valor del peso molecular promedio en peso en términos de un patrón de poli(metacrilato de metilo) medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando hexafluoroisopropanol como disolvente.

(2) Índice de acidez

El polímero se disolvió en un disolvente mezclado con o-cresol/cloroformo (relación en volumen, 2:1) y la solución resultante se sometió a valoración de neutralización con una solución de hidróxido de potasio/etanol a una concentración conocida para medir el índice de acidez.

(3) Entalpía de fusión antes de la polimerización en fase sólida

En atmósfera de nitrógeno, la temperatura se aumentó de 30°C a 200°C a una velocidad de 20°C/min para medir la entalpía de fusión mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

(4) Punto de fusión después de la polimerización en fase sólida

En atmósfera de nitrógeno, la temperatura se mantuvo a 200°C durante 2 minutos y, a continuación, disminuyó a 30°C a una velocidad de 20°C/min, seguido de un aumento de la temperatura a una velocidad de 20°C/min a 200°C para medir el punto de fusión por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

(5) Cantidad de D-isómero

El polímero se hidrolizó con una solución de hidróxido de sodio y se neutralizó con ácido clorhídrico. La cantidad del isómero D se midió, a continuación, con una cromatografía líquida a la que se unió una columna de resolución óptica.

(6) Contenido de lactida

El polímero se disolvió en cloroformo deuterado y se sometió a medición por RMN de protones. El contenido de lactida se calculó en base a la relación entre las áreas de los picos derivados de lactida y el polímero.

(7) Tonalidad

La tonalidad se evaluó de acuerdo con los siguientes patrones basados en la observación visual:

- 5: Incoloro;
- 4: Intermedio entre 3 y 5;
- 3: Coloreado en amarillo pálido;
- 2: Intermedio entre 1 y 3;
- 1: Coloreado en amarillo.

[Ejemplo 1]

En un recipiente de reacción equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se introdujeron 100 partes en peso de solución de ácido L-láctico acuoso al 90% en peso (cantidad del D-isómero, 0,4%; fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y, como catalizadores, se añadió acetato de estaño (II) (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) a 120 ppm en términos de átomos de estaño con respecto al ácido L-láctico (excluyendo el agua contenida en el material) y se añadió ácido metanosulfónico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a 1.100 ppm en términos de átomos de azufre con respecto al ácido L-láctico (excluyendo el agua contenida conjuntamente en el material). La temperatura se ajustó a 155°C y la presión se redujo gradualmente a 700 Pa. La reacción se dejó continuar durante 3,5 horas mientras se eliminaba el agua y la reacción de polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 175°C a una presión de 400 Pa durante 7 horas, para obtener un prepolímero que tenía un peso molecular promedio en peso de 14.700. El prepolímero obtenido se dejó caer sobre una cinta en atmósfera de nitrógeno sin permitir el contacto con el aire ambiente y se enfrió, para obtener un gránulo en forma de una bola que tenía un diámetro de 3 mm. Inmediatamente después, el sedimento se trató en atmósfera de nitrógeno a 80°C durante 1 hora, a 100°C durante 1 hora y, a continuación, a 120°C durante 1 hora, para permitir la cristalización. El prepolímero cristalizado tenía un índice de acidez de 452 [mol/ton] y una entalpía de fusión de 55,3 [J/g]. Inmediatamente después, a una presión de 50 Pa, la temperatura se incrementó continuamente de 140°C a 160°C durante 20 horas (velocidad de aumento de la temperatura, 1°C por hora), y la polimerización en fase sólida se llevó a cabo a 160°C durante 20 horas. En 100 partes en peso de la resina de poli(ácido láctico) obtenida, se mezclaron 0,2 partes en peso de fosfato de ácido estearílico y la mezcla resultante se sometió a amasado en estado fundido utilizando una extrusora biaxial a 190°C. Las propiedades de la resina de poli(ácido láctico) obtenida se muestran en la tabla 1.

[Ejemplos 2 a 15 y ejemplos comparativos 1 a 8]

5 La operación se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que las condiciones para la polimerización en fusión, las condiciones para la cristalización del prepolímero y las condiciones para la polimerización en fase sólida fueron, tal como se muestran en las tablas 1 y 2. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2. Debe observarse que, en el ejemplo 9, la duración de tiempo de aumento de la temperatura en la polimerización en fase sólida se aumentó a 25 horas. En los ejemplos comparativos 2 a 8, la producción del gránulo se llevó a cabo al aire.

10

[Tabla 1]

	Ejemplo 1							
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Condición de polimerización en fusión	Temperatura final [°C]	170	170	170	170	170	170	170
	Presión final [kPa]	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32
	Tiempo de retención de la temperatura y presión finales [h]	6	6	3	3	3	9	9
Condición de cristalización	Etapas 1 del tratamiento térmico	80°C x 1 h en gas nitrógeno	80°C x 1 h al aire	80°C x 1 h en gas nitrógeno	80°C x 1 h al aire	80°C x 1 h en gas nitrógeno	80°C x 1 h en gas nitrógeno	80°C x 1 h al aire
	Etapas 2 del tratamiento térmico	100°C x 1 h en gas	100°C x 1 h en gas nitrógeno	100°C x 1 h en gas nitrógeno	100°C x 1 h en gas nitrógeno	100°C x 1 h al aire	100°C x 1 h en gas nitrógeno	100°C x 1 h en gas nitrógeno
	Etapas 3 del tratamiento térmico	120°C x 1 h en gas nitrógeno	120°C x 1 h en gas nitrógeno	120°C x 1 h en gas nitrógeno	120°C x 1 h en gas nitrógeno	120°C x 1 h en gas nitrógeno	120°C x 1 h en gas nitrógeno	120°C x 1 h en gas nitrógeno
Propiedades del prepolímero cristalizado (antes de la polimerización en fase sólida)	Peso molecular promedio en peso Mw	14.700	14.600	14.100	10.800	10.500	19.700	19.300
	450/ (Mw/10.000–0,14)	338	341	354	479	495	246	251
	950/ (Mw/10.000–0,14)	714	720	748	1.011	1.044	519	531
	Índice de acidez A [mol/ton]	457	595	710	655	823	301	378
	Entalpía de fusión ΔHm [J/g]	55,3	54,6	53,4	53,8	52,5	56,6	56,2
	Contenido de lactida L [% en peso]	1,59	1,54	1,45	1,55	1,54	1,62	1,42
	Contenido de ácido D-láctico d [% mol]	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	1,1	1,1

(continuación)

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Condición de polimerización en fase sólida	Velocidad de aumento de la temperatura [°C/h]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Temperatura final [°C]	160	160	160	160	160	160	160	160
Propiedades del polímero	Peso molecular promedio en peso	231.000	184.000	155.000	223.000	184.000	149.000	212.000	165.000
	Punto de fusión (°C)	169	169	168	169	169	167	168	168
	Cantidad de D-isómero (%)	0,8	0,9	0,9	0,7	0,7	0,7	0,9	0,9
	Tonalidad	5	5	5	5	5	5	4	4

[Tabla 2]

Condición de polimerización en fusión	Ejemplo 9								Ejemplo 10				Ejemplo 11				Ejemplo 12				Ejemplo 13				Ejemplo 14				Ejemplo 15			
	Ejemplo 9								Ejemplo 10				Ejemplo 11				Ejemplo 12				Ejemplo 13				Ejemplo 14				Ejemplo 15			
Temperatura final [°C]	170								170				170				170				180				160				170			
Presión final [kPa]	1,32								1,32				2,64				0,66				1,32				1,32				1,32			
Tiempo de retención de la temperatura y presión finales [h]	9								6				6				6				6				6				6			
Condición de cristalización	80°C x 1 h al aire								80°C x h en gas nitrógeno				80°C x h en gas nitrógeno				80°C x 1 h en gas nitrógeno				80°C x 1 h en gas nitrógeno				80°C x 1 h en gas nitrógeno				80°C x 1 h en gas nitrógeno			
	100°C x 1 h al aire								100°C x 1 h en gas nitrógeno				100°C x 1 h en gas nitrógeno				100°C x 1 h en gas nitrógeno				100°C x 1 h en gas nitrógeno				100°C x 1 h en gas nitrógeno				100°C x 1 h en gas nitrógeno			
	120°C x 1 h en gas nitrógeno								120°C x 2 h en gas nitrógeno				120°C x 1 h en gas nitrógeno				120°C x 1 h en gas nitrógeno				120°C x 1 h en gas nitrógeno				120°C x 1 h en gas nitrógeno				120°C x 1 h en gas nitrógeno			
Propiedades del prepolímero cristalizado (antes de la polimerización en fase sólida)	Peso molecular promedio en peso Mw								19.000				13.300				15.600				24.000				8.400				14.700			
	450/ (Mw/10.000–0,14)								256				378				317				199				643				338			
	950/ (Mw/10.000–0,14)								540				798				669				420				1.357				714			
	Índice de acidez A [mol/ton]								510				491				393				239				1.257				452			
	Entalpía de fusión ΔHm [J/g]								56,5				52,7				57,9				59,1				51,1				55,3			
Contenido de ácido D-láctico d [% mol]	Contenido de lactida L [% en peso]								1,45				2,60				0,50				1,61				1,53				1,59			
	1,1								1,0				0,9				0,9				1,8				0,5				1,0			

(continuación)

		Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Condición de polimerización en fase sólida	Velocidad de aumento de la temperatura [°C/h]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Temperatura final [°C]	160	160	160	160	160	160	165
Propiedades del polímero	Peso molecular promedio en peso	141.000	191.000	182.000	192.000	174.000	182.000	242.000
	Punto de fusión (°C)	166	167	167	167	166	167	169
	Cantidad de D-isómero (%)	0,9	0,8	0,7	0,7	1,6	0,3	0,7
	Tonalidad	4	5	5	5	4	5	4

[Tabla 3]

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
Condición de polimerización en fusión	Temperatura final [°C]	160	160	180	180	170	170	175
	Presión final [kPa]	1,32	1,32	0,5	0,5	1,32	1,32	1,32
	Tiempo de retención de la temperatura y presión finales [h]	10	6	6	6	9	9	9
Condición de cristalización	Etapas 1 del tratamiento térmico	80°C x 1 h en gas nitrógeno	50°C x 1 h en agua	120°C x 2 h al aire	70°C x 1 h al aire	120°C x 2 h al aire	120°C x 1,5 h al aire	50°C x 1 h en acetona anhidra
	Etapas 2 del tratamiento térmico	ausencia	60°C x 1 h en gas nitrógeno	ausencia	100°C x 1 h al aire	ausencia	ausencia	100°C x 2 h al vacío
	Etapas 3 del tratamiento térmico	ausencia	120°C x 10 h en gas nitrógeno	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia
Propiedades del prepolímero cristalizado (antes de la polimerización en fase sólida)	Peso molecular promedio en peso M_w	10.000	8.200	35.000	35.000	14.100	19.000	24.800
	450/ ($M_w/10.000-0,14$)	523	662	134	134	354	256	192
	950/ ($M_w/10.000-0,14$)	1.105	1.397	283	283	748	540	406
	Índice de acidez A [mol/ton]	405	1.551	417	329	934	675	185
	Entalpía de fusión ΔH_m [J/g]	42,1	50,5	59,7	58,1	52,1	52,0	57,4
	Contenido de lactida L [% en peso]	3,62	0,05	1,39	1,47	1,36	1,36	0,05
	Contenido de ácido D-láctico d [% mol]	1,1	1,1	2,3	2,5	1,0	1,1	1,5

(continuación)

Condición de polimerización en fase sólida	Velocidad de aumento de la temperatura [°C/h]	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
	Temperatura final [°C]	160	160	160	160	160	160	160	160
Propiedades del polímero	Peso molecular promedio en peso	83.000	81.000	53.000	44.000	71.000	68.000	89.000	115.000
	Punto de fusión (°C)	158	158	155	155	157	157	162	166
	Cantidad de D- isómero (%)	0,9	1,0	1,7	1,8	0,8	0,9	1,5	1,4
	Tonalidad	4	5	4	4	5	5	4	5

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

5 La composición de la resina de poli(ácido láctico) obtenida por el procedimiento de producción de la presente invención se puede utilizar ampliamente como artículo moldeado. Los ejemplos del artículo moldeado incluyen películas, láminas, fibras/telas, telas no tejidas, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por extrusión, artículos moldeados al vacío/a presión, artículos moldeados por soplado y complejos con otros materiales. Estos artículos moldeados son útiles para materiales agrícolas, materiales de jardinería, materiales de la industria pesquera, ingeniería civil y materiales de construcción, artículos de papelería, suministros médicos, piezas de automóviles, componentes eléctricos/electrónicos y otros usos.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una resina de poli(ácido láctico), comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
llevar a cabo policondensación directa utilizando ácido láctico como materia prima principal para preparar un
5 prepolímero cristalizado que tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 25.000, una entalpía de fusión ΔH_m de 50 a 65 [J/g] y un índice de acidez A [mol/ton] que satisface la desigualdad (1) siguiente;

$$450/(M_w/10.000-0,14) < A < 950/(M_w/10.000-0,14) \quad (1)$$

- 10 (en la que M_w representa el peso molecular promedio en peso de dicho prepolímero cristalizado); y
someter dicho prepolímero cristalizado a polimerización en fase sólida, en el que el peso molecular promedio en
peso, la entalpía de fusión y el índice de acidez se determinan de acuerdo con los procedimientos descritos en la
memoria descriptiva.

- 15 2. Procedimiento para producir una resina de poli(ácido láctico), según la reivindicación 1, en el que el contenido de
lactida L de dicho prepolímero cristalizado es del 0,1 al 3,0 [% en peso].

3. Procedimiento para producir una resina de poli(ácido láctico), según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho
prepolímero cristalizado es ácido poli-L-láctico o ácido poli-D-láctico, y, en el caso del ácido poli-L-láctico, el
20 contenido de ácido D-láctico d es del 0,2 al 2,0 [% mol] y, en el caso del ácido poli-D-láctico, el contenido de ácido
L-láctico 1 es del 0,2 al 2,0 [% mol].

4. Procedimiento para producir una resina de poli(ácido láctico), según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
25 en el que dicho prepolímero cristalizado está en forma de gránulo.

5. Procedimiento para producir una resina de poli(ácido láctico), según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
en el que la entalpía de fusión ΔH_m de dicho prepolímero cristalizado no es inferior a 53 [J/g].

- 30 6. Procedimiento para producir una resina de poli(ácido láctico), según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
en el que el índice de acidez A [mol/ton] de dicho prepolímero cristalizado satisface la desigualdad (2) siguiente:

$$550/(M_w/10.000-0,14) < A < 850/(M_w/10.000-0,14) \quad (2)$$

- 35 7. Procedimiento para producir una resina de poli(ácido láctico), según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
en el que el la velocidad de aumento de la temperatura en la polimerización en fase sólida no es superior a 10°C por
hora.

8. Procedimiento para producir una resina de poli(ácido láctico), según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
40 en el que la temperatura final en dicha polimerización en fase sólida es de 155 a 165°C.

9. Procedimiento para producir una resina de poli(ácido láctico), según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
en el que dicho prepolímero cristalizado se produce utilizando un compuesto de estaño o un compuesto de ácido
45 sulfónico como catalizador.

10. Prepolímero de poli(ácido láctico) cristalizado que tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 25.000,
una entalpía de fusión ΔH_m de 50 a 65 [J/g] y un índice de acidez A [mol/ton] que satisface la desigualdad (1)
siguiente:

50
$$450/(M_w/10.000-0,14) < A < 950/(M_w/10.000-0,14) \quad (1)$$

- (en la que M_w representa el peso molecular promedio en peso de dicho prepolímero cristalizado), en la que el peso
molecular promedio en peso, la entalpía de fusión y el índice de acidez se determinan de acuerdo con los
procedimientos descritos en la memoria descriptiva.

- 55 11. Prepolímero de poli(ácido láctico) cristalizado, según la reivindicación 10, en el que dicho prepolímero de
poli(ácido láctico) cristalizado se prepara llevando a cabo policondensación directa utilizando ácido láctico como
materia prima principal para obtener un prepolímero y cristalizando dicho prepolímero.