

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 447**

51 Int. Cl.:

**C08L 67/04** (2006.01)  
**C08K 3/24** (2006.01)  
**C08K 5/057** (2006.01)  
**C08K 5/138** (2006.01)  
**C08K 5/49** (2006.01)  
**C08L 101/16** (2006.01)  
**C08G 63/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2015 PCT/JP2015/069367**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16002965**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2015 E 15814165 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 3165570**

54 Título: **Composición de ácido poliláctico, artículo formado obtenido a partir de la composición de ácido poliláctico, y método para producir la composición de ácido poliláctico**

30 Prioridad:

**04.07.2014 JP 2014138737**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.04.2018**

73 Titular/es:

**TEIJIN LIMITED (100.0%)  
6-7 Minamihommachi 1-chome Chuo-ku  
Osaka-shi, Osaka 541-0054, JP**

72 Inventor/es:

**OZAWA,SUGURU;  
NONOKAWA,RYUJI;  
UEMURA,OSAMU;  
SHIBANO,MASAYA y  
SHOJI,SHINICHIRO**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 664 447 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).

**Composición de ácido poliláctico, artículo formado obtenido a partir de la composición de ácido poliláctico, y método para producir la composición de ácido poliláctico****Descripción**

5 Campo técnico

10 La presente invención se refiere a una composición de ácido poliláctico. Más específicamente, se refiere a una composición de ácido poliláctico, a un artículo formado obtenido a partir de una composición de ácido poliláctico, y a un método para producir una composición de ácido poliláctico.

## Antecedentes de la Técnica

15 En los últimos años, desde un punto de vista de la protección ambiental global, los polímeros biodegradables, que se degradan en el entorno natural, han atraído la atención y se han estudiado en todo el mundo. Como polímeros biodegradables, se conocen polihidroxialcanoatos, policaprolactonas, ácidos poliglicólicos, polibutileno succinatos, ácidos polilácticos y similares. Los ácidos polilácticos se obtienen del ácido láctico, que se obtiene de una materia prima biológicamente derivada, o derivados de los mismos, y tienen por tanto una alta seguridad biológica y sirven como materiales poliméricos respetuosos con el medio ambiente. Por lo tanto, como artículos formados hechos de un ácido poliláctico, se ha avanzado en el desarrollo de fibras, películas y productos moldeados por inyección. Adicionalmente, también se han examinado aplicaciones en el campo médico, como suturas quirúrgicas, cápsulas de liberación sostenida y materiales de refuerzo para la fractura ósea.

20 Sin embargo, los ácidos polilácticos tienen un punto de fusión bajo, y por tanto su uso como fibras, películas o varios artículos moldeados es limitado. Además, la velocidad de cristalización también es baja, y así se dice que su procesabilidad de formación es inferior en comparación con los plásticos en general.

25 Mientras tanto, se sabe que al mezclar un ácido poli-L-láctico y un ácido poli-D-láctico en forma de solución o fundida, se forma un ácido poliláctico que tiene una fase de cristal estereocomplejo (en lo sucesivo referido algunas veces como ácido poliláctico estereocomplejo) (PTL 1 y NPL1). También se sabe que dicho ácido poliláctico estereocomplejo tiene un punto de fusión de 200 a 230° C, que es más alto en comparación con los ácidos poli-L-lácticos o ácidos poli-D-lácticos, y también muestra una cristalinidad más alta. Por lo tanto, los ácidos polilácticos estereocomplejos pueden proporcionar un intervalo más amplio de aplicaciones utilizables que con los ácidos polilácticos de bajo punto de fusión y baja cristalinidad descritos anteriormente. También con respecto a la baja velocidad de cristalización, que es uno de los inconvenientes de los ácidos polilácticos, se sabe que el uso de un ácido poliláctico estereocomplejo conduce a una velocidad de cristalización mejorada.

30 Sin embargo, un ácido poliláctico estereocomplejo no muestra cristales individuales sino que es una composición mixta compuesta de una fase cristalina de ácido poli-L-láctico y poli-D-ácido láctico (en lo sucesivo referida a veces como fase homocristalina) y una fase cristalina de ácido poliláctico estereocomplejo (fase estereocompleja cristalina), y, generalmente, se observan dos picos: un pico de fusión de cristales de bajo punto de fusión que tiene una temperatura máxima de menos de 190° C correspondiente a la fusión de la fase homocristalina, y un pico de fusión de cristales de alto punto de fusión que tiene una temperatura máxima de 190° C o más correspondiente a la fusión de la fase cristalina estereocompleja. Por lo tanto, la resistencia al calor está en el mismo nivel que la de los ácidos polilácticos ordinarios, y, adicionalmente, la cristalinidad o la velocidad de cristalización tampoco mejora significativamente. Por tanto, no puede decirse que las propiedades físicas originales de los ácidos polilácticos estereocomplejos se hayan ejercido suficientemente.

35 Mientras tanto, para que un ácido poliláctico estereocomplejo ejerza suficientemente su resistencia al calor, la PTL 2 describe una composición de ácido poliláctico que usa un nucleador de cristalización, como una sal de fosfato metálico, e incluyendo no una fase de homocristal sino solo una fase cristal estereocomplejo que tiene un cristal punto de fusión de 209° C.

## Lista de referencias

55 Bibliografía de patentes

60 PTL 1: JP-A-63-241024  
PTL 2: JP-A-2003-192884  
NPL 1: Macromolecules, 24, 5651 (1991)

## Resumen de la invención

65 Problema Técnico

Incidentalmente, un ácido poli-L-láctico y un ácido poli-D-láctico para servir como materia prima para producir un ácido poliláctico estereocomplejo contienen generalmente ciertos tipos de catalizadores de polimerización, y se puede añadir un desactivador de catalizador a base de fósforo para desactivarlos, o se puede añadir un antioxidante a base de fósforo para suprimir la coloración, por ejemplo. Los presentes inventores han descubierto que, en tal caso, cuando se produce un ácido poliláctico estereocomplejo usándolos como materias primas, la cristalinidad del estereocomplejo puede no ser suficiente o, incluso si la cristalinidad del estereocomplejo es alta, puede ocurrir que el punto de fusión de los cristales estereocomplejos en sí sea baja o disminuya el peso molecular; por lo tanto, es difícil producir una composición de ácido poliláctico estereocomplejo satisfactoria.

Para tratar este problema, ha habido una demanda de un método para producir de manera estable un ácido poliláctico estereocomplejo que tenga una cristalinidad de estereocomplejo alta y un punto de fusión del cristal estereocomplejo alto, una depresión del punto de fusión del estereocomplejo pequeña durante la refundición, una pequeña disminución en el peso molecular, excelente procesabilidad de formación, y también resistencia al calor, incluso en el caso en de que se usen un ácido poli-L-láctico y un ácido poli-D-láctico que contengan un desactivador del catalizador a base de fósforo, un antioxidante a base de fósforo o aditivos similares como materias primas.

Un objeto de la invención es proporcionar una nueva composición de ácido poliláctico estereocomplejo.

Otro objeto de la invención es proporcionar una composición de ácido poliláctico estereocomplejo que tenga una excelente procesabilidad de formación y una excelente resistencia al calor.

Otro objeto de la invención es proporcionar un artículo formado obtenido de de una composición de ácido poliláctico.

Otro objeto más de la invención es proporcionar un método para producir establemente la composición de ácido poliláctico estereocomplejo descrita anteriormente.

#### Solución al problema

Los presentes inventores han realizado una extensa investigación para resolver los problemas anteriores en el caso donde se contienen un catalizador de polimerización a base de estaño para producir un ácido poliláctico y también un compuesto a base de fósforo, como un desactivador del catalizador a base de fósforo para desactivar el catalizador o un antioxidante a base de fósforo para suprimir la coloración del ácido poliláctico. Como resultado, han comprobado que es importante usar una sal metálica de ácido orgánico o una sal metálica orgánica, o ambas, para la cristalización del estereocomplejo. Han descubierto que cuando se usa una sal metálica de ácido orgánico o una sal metálica orgánica, los cristales estereocomplejos crecen preferencialmente, y, como resultado, se puede obtener adecuadamente un ácido poliláctico estereocomplejo que tiene una alta cristalinidad del estereocomplejo y un alto punto de fusión estereocomplejo, en el que pueden eliminarse una depresión del punto de fusión del cristal estereocomplejo durante la refundición y una disminución en el peso molecular, y por tanto lograrse la invención.

Es decir, la invención es como sigue.

[1] Una composición de ácido poliláctico que contiene un ácido poliláctico estereocomplejo, el ácido poliláctico estereocomplejo conteniendo un ácido poli-L-láctico (A) y un ácido poli-D-láctico (B) y teniendo una cristalinidad del estereocomplejo (S) del 90% o más como se define por la siguiente ecuación:

$$S = \Delta H_{sc} \times 100 / (\Delta H_{ho} + \Delta H_{sc}) \quad (a)$$

en donde  $\Delta H_{sc}$  representa la entalpía (J/g) de cristales estereocomplejos en la composición de ácido poliláctico, y  $\Delta H_{ho}$  representa la entalpía (J/g) de los homocristales en la composición de ácido poliláctico, la proporción de contenido entre ácido poli-L-láctico (A) y ácido poli-D-láctico (B) está dentro de un intervalo de 80/20 a 20/80 (proporción de masa),

la composición de ácido poliláctico que contiene un compuesto a base de estaño, un compuesto a base de fósforo, y además por lo menos uno de una sal metálica de ácido orgánico de metal de por lo menos un miembro seleccionado de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y una sal metálica orgánica,

en el caso de que el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico sea un metal alcalino, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,5 a 1,5, en el caso de que el tipo del metal de la sal metálica de ácido orgánico sea un metal alcalinotérreo, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,1 a 1,0, en el caso de la sal metálica orgánica, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica orgánica está dentro de un intervalo de 0,5 a 2,2.

[2] La composición de ácido poliláctico de acuerdo con el [1] anterior, en donde el ácido orgánico de la sal metálica de ácido orgánico es un ácido graso  $C_{2-24}$ .

[3] La composición de ácido poliláctico de acuerdo con el [1] anterior, en donde el ácido orgánico de la sal metálica de ácido orgánico es un ácido aromático  $C_{7-12}$ .

[4] La composición de ácido poliláctico de acuerdo con el [1] anterior, en donde la sal metálica orgánica es por lo menos un tipo de alcóxido metálico seleccionado del grupo que consiste de alcóxidos alifáticos C<sub>1-10</sub> y alcóxidos aromáticos C<sub>6-15</sub>.

5 [5] La composición de ácido poliláctico de acuerdo con el [1] anterior, en donde el compuesto a base de estaño es por lo menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en octilato de estaño y alcóxidos de estaño que contienen un alcohol graso C<sub>1-10</sub> como constituyente.

[6] La composición de ácido poliláctico de acuerdo con el [1] anterior, en donde el compuesto a base de fósforo es por lo menos un tipo de compuesto de fósforo seleccionado del grupo que consiste de ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido fosfónico, fosfitos, fosfatos y fosfonatos.

10 [7] La composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de los [1] a [6] anteriores, en donde la cantidad de Sn en términos de metal es de 0,02 partes en masa o menos en relación a 100 partes en masa del total de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, y la proporción de masa del átomo de fósforo del compuesto a base de fósforo con el átomo de estaño del compuesto a base de estaño (P/Sn) está dentro de un intervalo de 0,15 a 5,0.

15 [8] La composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de los [1] a [7] anteriores, en donde la composición de ácido poliláctico tiene un punto de fusión (T<sub>sc</sub>) de cristales estereocomplejos de 210° C o más, y, la medición por DSC bajo las siguientes condiciones, la diferencia entre el T<sub>sc</sub> medido después de tres ciclos y el T<sub>sc</sub> medido después de un ciclo (ΔT<sub>sc</sub>) es de 8° C o menos:

20 Condiciones de medición por DSC:

(i) calentar de 30° C a 260° C (velocidad de calentamiento: 20° C/min);

(ii) mantener a 260° C durante 1 minuto;

(iii) enfriar de 260° C a 30° C (velocidad de enfriamiento: 20 ° C / min); y

25 (iv) del (i) al (iii) se toman como un ciclo, y el ciclo se repite tres veces como tres ciclos.

[9] La composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de los [1] a [8] anteriores, en donde el ácido poliláctico estereocomplejo tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 100.000 o más.

30 [10] La composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de los [1] a [9] anteriores, que contiene de 0,1 a 10 partes en masa de un compuesto que tiene por lo menos un grupo carbodiimida en una molécula en relación a 100 partes en masa de la composición de ácido poliláctico.

[11] La composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de los [1] a [10] anteriores, que contiene además un ácido orgánico de la sal metálica de ácido orgánico.

35 [12] Un artículo formado obtenido a partir de la composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de los [1] a [11] anteriores.

[13] Un método para producir una composición de ácido poliláctico que contiene un ácido poliláctico estereocomplejo,

el ácido poliláctico estereocomplejo conteniendo un ácido poli-L-láctico (A) y un ácido poli-D-láctico (B) y teniendo una cristalinidad del estereocomplejo (S) del 90% o más como se define por la siguiente ecuación

$$40 \quad S = \Delta H_{sc} \times 100 / (\Delta H_{ho} + \Delta H_{sc}) \quad (a)$$

en donde ΔH<sub>sc</sub> representa la entalpía (J/g) de cristales estereocomplejos en la composición de ácido poliláctico, y ΔH<sub>ho</sub> representa la entalpía (J/g) de los homocristales en la composición de ácido poliláctico,

45 la proporción de contenido entre ácido poli-L-láctico (A) y ácido poli-D-láctico (B) está dentro de un intervalo de 80/20 a 20/80 (proporción de masa),

el método incluyendo por lo menos los pasos siguientes:

50 (i) un paso de preparación de una mezcla que contiene un ácido poli-L-láctico (A), un ácido poli-D-láctico (B), un compuesto a base de estaño y un compuesto a base de fósforo;

(ii) un paso de adición de por lo menos uno de una sal metálica de ácido orgánico de por lo menos un miembro seleccionado de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y una sal metálica orgánica a la mezcla de (i) de tal manera que se satisfagan las siguientes condiciones: en el caso donde el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico sea un metal alcalino, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,5 a 1,5; en el caso donde el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico sea un metal alcalinotérreo, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,1 a 1,0; y en el caso de la sal metálica orgánica, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica orgánica está dentro de un intervalo de 0,5 a 2,2; y

60 (iii) un paso de, después del paso (ii), amasado en estado fundido de la mezcla a una temperatura de 260 a 300° C.

[14] El método para producir una composición de ácido poliláctico de acuerdo con el [13] anterior, en donde el paso (i), la proporción de masa del átomo de fósforo del compuesto a base de fósforo con el átomo de estaño del compuesto a base de estaño (P/Sn) está dentro de un intervalo de 0,15 a 5,0.

65

## Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la invención, incluso cuando un catalizador de polimerización a base de estaño y un compuesto a base de fósforo están presentes en el ácido poli-L-láctico (A) y el ácido poli-D-láctico (B), usando una proporción específica de una sal metálica de ácido orgánico o una sal metálica orgánica para la cristalización del estereocomplejo, puede proporcionarse una composición de ácido poliláctico estereocomplejo que tiene una cristalinidad del estereocomplejo alta y un punto de fusión de estereocomplejo alto, una pequeña depresión del punto de fusión de cristal estereocomplejo incluso después de refundición, una pequeña disminución en el peso molecular, excelente procesabilidad de formación, y también resistencia al calor. La composición de ácido poliláctico estereocomplejo de la invención tiene una pequeña depresión en el punto de fusión del cristal estereocomplejo, y por tanto es extremadamente prometedora como productos de moldeado por inyección, películas, fibras, y varios productos formados que tienen excelente resistencia al calor.

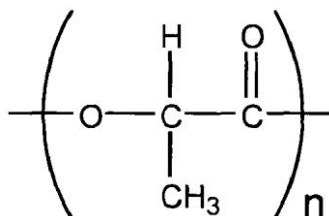
## Descripción de las realizaciones

En lo sucesivo, se describirán con detalle los modos para llevar a cabo la invención. Incidentalmente, estas descripciones y ejemplos son ilustrativos de la invención, y no limitan el alcance de la invención.

## &lt;Ácido poliláctico&gt;

El ácido poliláctico en la invención es un ácido poliláctico de alto punto de fusión que tiene cristales estereocomplejos (en lo sucesivo referido a veces como ácido poliláctico estereocomplejo), y puede producirse por mezclado en solución o mezclado en fusión de un ácido poli-L-láctico y un ácido poli-D-láctico. En lo sucesivo, se describirán los ácidos polilácticos (ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico).

Un ácido poliláctico es un polímero que contiene principalmente una unidad de ácido L-láctico o una unidad de ácido D-láctico representada por la siguiente fórmula o una combinación de los mismos. Los ácidos polilácticos incluyen ácidos poli-L-lácticos y ácidos poli-D-lácticos.



Un ácido poli-L-láctico es un polímero que contiene principalmente una unidad de ácido L-láctico. Un ácido poli-L-láctico contiene la unidad de ácido L-láctico preferiblemente en una proporción del 90 al 100% molar, más preferiblemente del 95 al 100% molar, y aún más preferiblemente del 97 al 100% molar. Como otras unidades, se pueden mencionar una unidad de ácido D-láctico y unidades distintas del ácido láctico. La proporción de la unidad de ácido D-láctico y unidades distintas del ácido láctico es preferiblemente del 0 al 10% molar, más preferiblemente del 0 al 5% molar, y aún más preferiblemente del 0 al 3% molar.

Adicionalmente, un ácido poli-D-láctico es un polímero que contiene principalmente una unidad de ácido D-láctico. Un ácido poli-D-láctico contiene la unidad de ácido D-láctico preferiblemente en una proporción del 90 al 100% molar, más preferiblemente del 95 al 100% molar, y aún más preferiblemente del 97 al 100% molar. Como otras unidades, se pueden mencionar una unidad de ácido L-láctico y unidades distintas del ácido láctico. La proporción de la unidad de ácido L-láctico y unidades distintas del ácido láctico es del 0 al 10% molar, preferiblemente del 0 al 5% molar, y aún más preferiblemente del 0 al 3% molar.

Los ejemplos de unidades distintas del ácido láctico en un ácido poli-L-láctico o un ácido poli-D-láctico incluyen unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos que tienen dos o más grupos funcionales que forman enlaces éster, alcoholes polihídricos, ácidos hidroxicarboxílicos, lactonas y similares, así como unidades que derivan de varios poliésteres, varios poliéteres, varios policarbonatos y similares compuestos de estos varios constituyentes.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido tereftálico y ácido isoftálico. Los ejemplos de alcoholes polihídricos incluyen alcoholes polihídricos alifáticos como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, dihidroxihexano, octandiol, glicerina, sorbitán, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol, y también alcoholes polihídricos aromáticos como bisfenol añadido de óxido de etileno. Los ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido glicólico y ácido hidroxibutírico. Los ejemplos de lactonas incluyen glicolida, ε-caprolactona glicolida, ε-caprolactona, β-propiolactona, δ-butirolactona, β- o γ-butirolactona, pivalolactona y δ-valerolactona.

Es preferible que el ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico en la invención tengan una pureza óptica del 97% o más. Cuando la pureza óptica es del 97% o más, puede esperarse la mejora del punto de fusión.

La pureza óptica del ácido poli-L-láctico y del ácido poli-D-láctico se determinaron como sigue. En el caso de un ácido poli-L-láctico, la pureza óptica se determinó a partir de la proporción entre la unidad de ácido L-láctico, que es la unidad estructural principal, y la unidad de ácido D-láctico parcial. Primero, se añadieron 5 ml de hidróxido sódico 5M y 2,5 ml de metanol a 1 g de una muestra, se hidrolizaron con calentamiento y agitación a 40° C, y luego se neutralizaron con ácido sulfúrico 1M. Se diluyó 25 veces 1 ml de solución neutralizada para ajustar la concentración. La solución se sometió a cromatografía líquida de alta velocidad (HPLC) para medir las áreas de pico de detección de ácido L-láctico y ácido D-láctico bajo luz UV a 254 nm, y de la proporción de masa de la unidad de ácido L-láctico [L] (%) y de la proporción de masa de la unidad de ácido D-láctico [D] (%) que forman el polímero de ácido poliláctico, se calculó cada pureza óptica (%) de la siguiente ecuación.

Pureza óptica (%) de ácido poli-L-láctico =  $100 \times [L] / ([L] + [D])$

Pureza óptica (%) de ácido poli-D-láctico =  $100 \times [D] / ([L] + [D])$

Un ácido poliláctico puede producirse por un método conocido. Por ejemplo, puede producirse sometiendo L-láctido o D-láctido a calentamiento y polimerización por apertura de anillo en presencia de un catalizador que contiene metal. También puede producirse cristalizando un ácido poliláctico de bajo peso molecular que contiene un catalizador que contiene metal, seguido de calentamiento y polimerización en fase sólida bajo presión reducida o en una corriente de gas inerte. Además, también puede producirse por un método de polimerización directa, en el que el ácido láctico se somete a condensación por deshidratación en presencia o ausencia de un solvente orgánico.

La reacción de polimerización puede llevarse a cabo en un recipiente de reacción convencionalmente conocido. Por ejemplo, un recipiente de reacción vertical equipado con una cuchilla de agitación de alta viscosidad, como una cuchilla de cinta helicoidal, se puede usar solo, o también es posible usar dichos recipientes en paralelo. Como un iniciador de polimerización, se puede usar un alcohol. Es preferible que dicho alcohol no inhiba la polimerización del ácido poliláctico y sea no volátil. Por ejemplo, se pueden usar preferiblemente decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, octadecanol, etilenglicol, trietilenglicol, alcohol bencílico y similares.

En un método de polimerización en estado sólido, se usa como prepolímero un poliéster de ácido láctico que tiene un peso molecular relativamente bajo, que se obtiene mediante el método de polimerización por apertura de anillo o el método de polimerización directa de ácido láctico descrito anteriormente. Puede decirse que en términos de prevención de la fusión, es preferible un modo en el que el prepolímero se cristalice previamente en un intervalo de temperatura no inferior a su temperatura de transición vítrea (Tg) e inferior a su punto de fusión (Tm). El prepolímero cristalizado se coloca en un recipiente de reacción vertical fijo o en un recipiente de reacción que rote él mismo, como un tambor giratorio o un horno, y se caliente a un intervalo de temperatura no inferior a la temperatura de transición vítrea (Tg) e inferior al punto de fusión (Tm) del prepolímero. Con respecto a la temperatura de polimerización, no hay problema en aumentar la temperatura gradualmente con el progreso de la polimerización. Adicionalmente, también es preferible reducir la presión dentro del recipiente de reacción con el propósito de eliminar eficientemente el agua generada durante la polimerización en estado sólido, o también usar un método en el que se circula una corriente de gas inerte calentado.

Generalmente, como catalizadores que contienen metal usados para producir un ácido poliláctico, se conocen catalizadores que contienen por lo menos un miembro seleccionado de estaño, aluminio, zinc, calcio, titanio, germanio, manganeso, magnesio y elementos de tierras raras. En la invención, el catalizador que contiene metal para producir un ácido poli-L-láctico o un ácido poli-D-láctico es un catalizador que contiene estaño que contiene estaño (Sn). Los ejemplos específicos del mismo incluyen compuestos basados en estaño como cloruro estannoso, bromuro estannoso, yoduro estannoso, sulfato estannoso, óxido estánico, miristato de estaño, octilato de estaño, estearato de estaño, tetrafenil estaño, metóxido de estaño, etóxido de estaño y butóxido de estaño.

La cantidad de catalizador que contiene estaño es, en términos del átomo de Sn, preferiblemente de 0,02 partes en masa o menor, más preferiblemente de 0,0001 a 0,02 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del ácido poli-L-láctico o el ácido poli-D-láctico. Además, considerando la reactividad y también el tono de color y la estabilidad térmica del ácido poli-L-láctico o el ácido poli-D-láctico resultante, la cantidad es aún más preferiblemente de 0,0001 a 0,01 partes en masa, y particularmente preferiblemente de 0,0001 a 0,005. La cantidad de catalizador que contiene estaño usada es, en términos del átomo de Sn, preferiblemente 0,01 partes en masa o menos, más preferiblemente de 0,0001 a 0,01 partes en masa, con relación a 100 partes en masa del total de ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico.

Es preferible que el compuesto a base de estaño se desactive con un desactivador compuesto de un compuesto a base de fósforo tras la finalización de la polimerización de lactida. Dicha desactivación es ventajosa para evitar una disminución en el peso molecular del ácido poliláctico.

65

Como tales desactivadores, se usan preferiblemente compuestos a base de fósforo, por ejemplo. Los ejemplos de los mismos incluyen ligandos orgánicos que consisten de ligandos de quelato que tienen un grupo imino y capaces de coordinarse con un catalizador de metal de polimerización; ácidos fosfóricos con bajo índice de oxidación que tienen un índice de oxidación de 5 o menos, como ácido dihidridoosfosfórico (I), ácido dihidridotetraoxodifosfórico (II, II), ácido hidridotrioxofosfórico (III), ácido dihidridopentaoxodifosfórico (III), ácido hidridopentaoxodifosfórico (II, IV), ácido dodecaoxohexafosfórico (III), ácido hidrido octaoxotrioxofosfórico (III, IV, IV), ácido octaoxotrioxofosfórico (IV, III, IV), ácido hidrido hexaoxodifosfórico (III, V), ácido hexaoxodifosfórico (IV), ácido decaoxotetrafosfórico (IV), ácido hendeca oxotetrafosfórico (IV) y ácido ennea oxotrioxofosfórico (V, IV, IV); ácidos representados por la fórmula  $xH_2O \cdot yP_2O_5$ , incluyendo ácido ortofosfórico en donde  $x/y = 3$ , ácidos polifosfóricos en donde  $2 > x/y > 1$ , que se denominan ácido difosfórico, ácido trifosfórico, ácido tetrafosfórico, ácido pentafosfórico, y así sucesivamente, dependiendo del grado de condensación, así como mezclas de los mismos, ácidos metafosfóricos representados por  $x/y = 1$ , especialmente ácido trimetafosfórico y ácido tetrametafosfórico, y ácidos ultrafosfóricos representados por  $1 > x/y > 0$  y que tienen una estructura de red con parte de la estructura de pentóxido de fósforo restante (estos son referidos algunas veces colectivamente como compuestos a base de ácido metafosfórico), así como sales ácidas de estos ácidos; ésteres parciales y ésteres completos de alcoholes monohídricos y polihídricos y polialquilenglicoles; fosfitos; y derivados de ácido carboxílico alifáticos inferiores fosfono-sustituídos.

En términos de capacidad de desactivación del catalizador, se usan ácidos representados por la fórmula  $xH_2O \cdot yP_2O_5$ , incluyendo el ácido ortofosfórico en el que  $x/y = 3$ , ácidos polifosfóricos en donde  $2 > x/y > 1$ , que se denominan ácido difosfórico, ácido trifosfórico, ácido tetrafosfórico, ácido pentafosfórico, y así sucesivamente dependiendo del grado de condensación, así como mezclas de los mismos, ácidos metafosfóricos representados por  $x/y = 1$ , especialmente ácido trimetafosfórico y ácido tetrametafosfórico, y ácidos ultrafosfóricos representados por  $1 > x/y > 0$  y que tienen una estructura de red con parte de la estructura de pentóxido de fósforo restante (estos a veces son referidos colectivamente como compuestos basados en ácido metafosfórico), así como sales ácidas de estos ácidos; ésteres parciales de alcoholes monohídricos y polihídricos y polialquilenglicoles; oxoácido de fósforo y ésteres ácidos de los mismos; derivados de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores fosfono-sustituídos; y los compuestos a base de ácido metafosfórico anteriores.

Los compuestos basados en ácido metafosfórico usados en la invención incluyen un ácido metafosfórico cíclico que tiene aproximadamente de 3 a 200 unidades de ácido fosfórico condensadas, un ácido metafosfórico de ultra-región que tiene una estructura de red tridimensional y una sal metálica alcalina, una sal metálica alcalinotérrica y una sal de onio del mismo.

Entre ellos, se pueden mencionar el metafosfato de sodio cíclico, el metafosfato de sodio ultra-región, el acetato de dihexilfosfonoletilo (en lo sucesivo abreviado a veces como DHPA) como un derivado de ácido carboxílico alifático inferior fosfono-sustituído. Los ejemplos de fosfitos incluyen 2,4,8,10-tetra-*t*-butil-6-[3-(3-metil-4-hidroxi-5-*t*-butilp henilo)propoxi]dibenzo[d, f][1,3,2]dioxafosfepina.

Es preferible que el contenido del desactivador esté, en términos del átomo de fósforo (P) del compuesto a base de fósforo, dentro de un intervalo de 0,001 a 0,05 partes en masa en relación a 100 partes en masa del ácido poli-L-láctico o el ácido poli-D-láctico. Cuando el contenido es menor a 0,001 partes en masa, el efecto de desactivación del catalizador es pequeño, provocando una disminución del peso molecular. Además, cuando el contenido es más de 0,05 partes en masa, se promueve la descomposición a la inversa, provocando una disminución en el peso molecular.

Es preferible que la relación molar del átomo de fósforo (P) del compuesto a base de fósforo con el átomo de estaño (Sn) del compuesto a base de estaño (proporción P/Sn) esté dentro de un intervalo de 0,15 a 5,0. La razón de esto es como se ha descrito con anterioridad.

Un ácido poliláctico estereocomplejo obtenido a partir de un ácido poli-L-láctico y un ácido poli-D-láctico es un ácido poliláctico que contiene cristales de fase compleja, cuya cadena principal está formada por una unidad de ácido poli-L-láctico y una unidad de ácido poli-D-. Dicho ácido poliláctico que tiene una fase cristalina del estereocomplejo muestra un pico de fusión del cristal a 190° C o más en la medición por calorímetro de barrido diferencial (DSC).

La cristalinidad del estereocomplejo (S) del ácido poliláctico estereocomplejo en la invención es del 90% o más, preferiblemente más del 97%, y más preferiblemente el 100%, como se define por la siguiente ecuación(a)

$$S = \Delta H_{sc} \times 100 / (\Delta H_{ho} + \Delta H_{sc}) \quad (a)$$

Aquí,  $\Delta H_{sc}$  representa la entalpía (J/g) de cristales estereocomplejos en el ácido poliláctico estereocomplejo en la composición de ácido poliláctico, y  $\Delta H_{ho}$  representa la entalpía (J/g) de los homocristales en el ácido poliláctico estereocomplejo en la composición de ácido poliláctico.

Es decir, cuando el ácido poliláctico estereocomplejo tiene S dentro del intervalo anterior, los productos formados obtenidos usando la composición de ácido poliláctico de la invención tienen excelente resistencia al calor y resistencia al calor húmedo.

5 Es preferible que el ácido poliláctico tenga cristalinidad, y es preferible que el contenido de cristal estereocomplejo (Sc) sea del 50% o más como se define por la siguiente ecuación (b) usando la proporción de intensidad pico de difracción determinada por medición de difracción de rayos X en ángulo amplio (WAXD).

$$10 \quad S_c (\%) = [\Sigma I_{SCI} / (\Sigma I_{SCI} + I_{HM})] \times 100 \quad (b)$$

Aquí,  $\Sigma I_{SCI} = I_{SC1} + I_{SC2} + I_{SC3}$ ,  $I_{SCI}$  (I = 1 a 3) representa las intensidades integradas de los picos de difracción cercanas a  $2\theta = 12,0^\circ$ ,  $20,7^\circ$  y  $24,0^\circ$ , respectivamente, e  $I_{HM}$  representa la intensidad integrada  $I_{HM}$  del pico de difracción cercana a  $2\theta = 16,5^\circ$  de los cristales de homo-fase.

15 El ácido poliláctico usado en la invención es una mezcla de un ácido poli-L-láctico y un ácido poli-D-láctico en una proporción de masa dentro de un intervalo de 80/20 a 20/80. La proporción es preferiblemente de 30/70 a 70/30, más preferiblemente de 60/40, y aún más preferiblemente de 50/50. La proporción de masa se determina a la luz del punto de fusión o varias propiedades físicas.

20 El peso molecular promedio en peso del ácido poliláctico es preferiblemente de 100.000 o más, más preferiblemente dentro de un intervalo de 100.000 a 1.000.000, aún más preferiblemente de 100.000 a 500.000, aún más preferiblemente de 110.000 a 350.000, y particularmente preferido de 120.000 a 250.000. El peso molecular promedio en peso es un valor medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) y se expresa en términos de poliestireno estándar.

<Producción de ácido poliláctico>

30 El ácido poliláctico en la invención es un ácido poliláctico de alto punto de fusión que contiene cristales estereocomplejos, y puede producirse por mezclado en solución o mezclado en fusión de un ácido poli-L-láctico y un ácido poli-D-láctico.

35 Como un método para el mezclado, se puede emplear el mezclado en solución realizado con el ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico siendo disueltos en un solvente o el mezclado en fusión realizado con el ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico siendo fundidos. La proporción de masa entre el ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico es, como primero/segundo, de 80/20 a 20/80. La relación de masa se determina a la luz del punto de fusión o varias propiedades físicas.

40 Por ejemplo, como un método para el amasado en estado fundido, se amasan usando un tambor giratorio, un mezclador con forma de V, un súper mezclador, un mezclador Nauta, un mezclador Banbury, un rodillo amasador, o similar, luego se extruye por fusión, o, alternativamente, se amasan en estado fundido fusión y se extruyen directamente utilizando una extrusora por fusión de tornillo simple, una extrusora de doble tornillo ventilada, o similar, por ejemplo. En cualquier caso, es preferible que la temperatura de mezclado en estado fundido sea mayor que el punto de fusión del ácido poliláctico resultante que contiene cristales estereocomplejos, preferiblemente más de  $260^\circ\text{C}$ , y más preferiblemente  $270^\circ\text{C}$  o más. Cuando la temperatura de mezclado en estado fundido es demasiado alta, el ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico experimentan hidrólisis/pirólisis, dando como resultado la formación de sustancias de bajo peso molecular, como lactida; por lo tanto, esto no es deseable. Desde este punto de vista, la temperatura es preferiblemente de  $300^\circ\text{C}$  o menos, y más preferiblemente de  $290^\circ\text{C}$  o menos. Adicionalmente, la velocidad de rotación del tornillo del extrusor se determina a la vista de la amasabilidad y el peso molecular deseados de la composición de resina resultante, pero generalmente es preferiblemente de 10 a 500 rpm, y el tiempo de amasado en estado fundido es preferiblemente de 1 a 20 minutos.

<Compuesto a base de estaño>

55 En la invención, como compuestos a base de estaño, pueden mencionarse los catalizadores que contienen estaño usados para producir un ácido poliláctico descrito anteriormente. Es decir, ejemplos de los mismos incluyen cloruro estannoso, bromuro estannoso, yoduro estannoso, sulfato estannoso, óxido estánico, miristato de estaño, octilato de estaño, estearato de estaño, tetrafenil estaño y alcóxidos de estaño que contienen un alcohol graso  $C_{1-10}$  como un constituyente, como metóxido de estaño, etóxido de estaño y butóxido de estaño. Es preferible que el compuesto a base de estaño sea por lo menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de octilato de estaño y alcóxidos de estaño que contienen un alcohol graso  $C_{1-10}$  como un constituyente.

<Compuesto a base de fósforo>

65 Como compuestos a base de fósforo en la invención, adicionalmente de los compuestos a base de fósforo



que sirven como desactivadores para desactivar el catalizador que contiene estaño descrito anteriormente, pueden mencionarse ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido fosfónico, fosfitos, fosfato y fosfonatos, por ejemplo. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen fosfito de trifenilo, fosfito de trisnonilfenilo, fosfito de tricresilo, fosfito de trietilo, fosfito de tris(2-etilhexilo), fosfito de tributilo, fosfito de tridecilo, fosfito de trilaurilo, fosfito de tris(tridecilo), fosfito de trioleilo, fosfito de difenilo mono(2-etilhexilo), fosfito de difenil monodecilo, fosfito de difenil mono(tridecilo), tritiofosfito de trilaurilo, hidrogenofosfito de dietilo, hidrogenofosfito de bis(2-etilhexilo), hidrogenofosfito de dilaurilo, hidrogenofosfito de dilaurilo, hidrogenofosfito de dioleoil, hidrogenofosfito de difenilo, tetrafenil dipropilenglicol difosfito, bis(decil)pentaeritritol difosfito, bis(tridecil)pentaeritritol difosfito, triestearil fosfito, distearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, fosfato de ácido etílico, fosfato de ácido butílico, pirofosfato de dibutilo, fosfato de ácido butoxietilo, fosfato de ácido 2-etilhexílico, fosfato de ácido isotridecílico, fosfato de ácido oleílico, fosfato de ácido tetracosilo, fosfato de ácido 2-hidroxietil metacrilato, fosfato de dibutilo y fosfato de bis(2-etilhexilo). Se puede contener un solo tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

<Sal metálica de ácido orgánico>

En la invención, se usa una sal metálica de ácido orgánico o una sal metálica orgánica, o una combinación de las dos. Mediante el uso de la misma, se puede aumentar la cristalinidad del estereocomplejo (S) del ácido poliláctico estereocomplejo. Como la sal metálica de ácido orgánico, está contenida por lo menos un tipo de metal seleccionado de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Como tales sales metálicas de ácidos orgánicos, pueden mencionarse sales metálicas de ácidos grasos en las que el ácido orgánico es un ácido graso C<sub>2-24</sub>, sales metálicas de ácidos aromáticos en las que el ácido orgánico es un ácido aromático C<sub>7-12</sub>, y sales metálicas de ácido carbónico. Además, pueden mencionarse como sales metálicas orgánicas para su uso en la invención, alcóxidos metálicos.

Como sales metálicas de ácidos grasos, se prefieren las que tienen un ácido graso C<sub>2-18</sub>. Ejemplos específicos de las mismas incluyen acetato de litio, acetato de potasio, acetato de sodio, acetato de calcio, acetato de magnesio, acetato de bario, propionato de litio, propionato de potasio, propionato de sodio, propionato de calcio, propionato de magnesio, propionato de bario, butanoato de litio, butanoato de potasio, butanoato de sodio, butanoato de calcio, butanoato de magnesio, butanoato de bario, pentanoato de litio, pentanoato de potasio, pentanoato de sodio, pentanoato de calcio, pentanoato de magnesio, pentanoato de bario, caproato de litio, caproato de potasio, caproato de sodio, caproato de calcio, caproato de magnesio, caproato de bario, heptanoato de litio, heptanoato de potasio, heptanoato de sodio, heptanoato de calcio, heptanoato de magnesio, heptanoato de bario, octanoato de litio, octanoato de potasio, octanoato de sodio, octanoato de calcio, octanoato de magnesio, octanoato de bario, decanoato de litio, decanoato de potasio, decanoato de sodio, decanoato de calcio, decanoato de magnesio, decanoato de bario, laurato de litio, laurato de potasio, laurato de sodio, laurato de calcio, laurato de magnesio, laurato de bario, miristato de litio, miristato de potasio, miristato de sodio, miristato de calcio, miristato de magnesio, miristato de bario, palminato de litio, palminato de potasio, palminato de sodio, palminato de calcio, palminato de magnesio, palminato de bario, margarato de litio, margarato de potasio, margarato de sodio, margarato de calcio, margarato de magnesio, margarato de bario, estearato de litio, estearato de potasio, estearato de sodio, estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de bario, oleato de potasio, oleato de sodio, oleato de calcio, oleato de magnesio, oleato de bario, linoleato de litio, linoleato de potasio, linoleato de sodio, linoleato de calcio, linoleato de magnesio, linoleato de bario, linolenato de litio, linolenato de potasio, linolenato de sodio, linolenato de calcio, linolenato de magnesio, linolenato de bario, glicolato de litio, glicolato de potasio, glicolato de sodio, glicolato de calcio, glicolato de magnesio y glicolato de bario

Como sales metálicas ácidas aromáticas, se prefieren las que tienen un ácido aromático C<sub>7-12</sub>. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen benzoato de litio, benzoato de potasio, benzoato de sodio, benzoato de calcio, benzoato de magnesio, benzoato de bario, toluato de litio, toluato de potasio, toluato de sodio, toluato de calcio, toluato de magnesio, galato de litio, galato de potasio, galato de sodio, galato de calcio, galato de magnesio, galato de bario, cinamato de litio, cinamato de potasio, cinamato de sodio, cinamato de calcio, cinamato de magnesio, cinamato de bario, ftalato de litio, ftalato de potasio, ftalato de sodio, ftalato de calcio, ftalato de magnesio, ftalato de bario, tereftalato de litio, tereftalato de potasio, tereftalato de sodio, tereftalato de calcio, tereftalato de magnesio, tereftalato de bario, isoftalato de litio, isoftalato de potasio, isoftalato de sodio, isoftalato de calcio, isoftalato de magnesio, isoftalato de bario, salicilato de litio, salicilato de potasio, salicilato de sodio, salicilato de calcio, salicilato de magnesio, salicilato de bario, naftoato de litio, naftoato de potasio, naftoato de sodio, naftoato de calcio, naftoato de magnesio, naftoato de bario, naftalendicarboxilato de litio, naftalendicarboxilato de potasio, naftalendicarboxilato de sodio, naftalendicarboxilato de calcio, naftalendicarboxilato de magnesio y naftalendicarboxilato de bario

Los ejemplos específicos de sales metálicas de ácido carbónico incluyen carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y carbonato de bario.

<Sal metálica orgánica>

Como sales metálicas orgánicas, se pueden mencionar los alcóxidos metálicos. Como alcóxidos

metálicos, se prefieren alcóxidos alifáticos C<sub>1-10</sub> y alcóxidos aromáticos C<sub>6-15</sub>. También es posible usar una combinación de dos o más tipos de ellos. Los ejemplos específicos de alcóxidos alifáticos incluyen metóxido de litio, metóxido de sodio, etóxido de litio, etóxido de sodio, etóxido de calcio, etóxido de bario, terc-butóxido de potasio y triisopropóxido de aluminio.

Adicionalmente, los ejemplos específicos de alcóxidos aromáticos incluyen fenóxido de sodio, fenóxido de sodio-3,5-dimetoxi y fenóxido de sodio-2-fenilo.

<Composición de ácido poliláctico>

La composición de ácido poliláctico de la invención contiene el compuesto a base de estaño, el compuesto a base de fósforo, la sal metálica de ácido orgánico o la sal metálica orgánica, y el ácido poliláctico que tiene una cristalinidad de estereocomplejo (S) del 90% o más. También es posible que estén presentes tanto la sal metálica de ácido orgánico como la sal metálica orgánica.

Aquí, es preferible que el contenido del compuesto a base de fósforo en términos del átomo de fósforo (P) esté dentro de un intervalo de 0,001 a 0,05 partes en masa en relación a 100 partes en masa de la composición de ácido poliláctico. El contenido es además de 0,003 a 0,04 partes en masa, y aún más preferiblemente de 0,005 a 0,03 partes en masa.

Adicionalmente, es preferible que el contenido de la sal metálica de ácido orgánico o la sal metálica orgánica esté dentro de un intervalo de 0,01 a 20,0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la composición de ácido poliláctico. Cuando el contenido está dentro de este intervalo, puede obtenerse una composición de ácido poliláctico estereocomplejo que tiene una alta cristalinidad de estereocomplejo y un punto de fusión de cristal estereocomplejo alto, una depresión de punto de fusión de cristal de estereocomplejo pequeño incluso después de la refundición, una pequeña disminución en el peso molecular, procesabilidad de formación excelente y también resistencia al calor. El contenido es además de 0,01 a 5,0 partes en masa, y aún más preferiblemente de 0,01 a 1,5 partes en masa. En el caso en el que estén presentes tanto la sal metálica de ácido orgánico como la sal metálica orgánica, es preferible que el total de los dos esté dentro del intervalo anterior.

En la composición de ácido poliláctico de la invención, en el caso donde el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico es un metal alcalino, la relación molar de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,5 a 1,5. La razón de esto es que en el caso donde que la relación de P con la sal metálica es pequeña, es difícil mantener un peso molecular de 100.000 o más para mantener las propiedades mecánicas, mientras que en el caso donde la relación de P con la sal metálica es grande, la proporción de estereocomplejos es menos del 90%. Es preferible que la relación esté dentro de un intervalo de 0,8 a 1,3.

En la composición de ácido poliláctico de la invención, en el caso donde el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico es un metal alcalinotérreo, la relación molar de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,1 a 1,0. La razón de esto es que en el caso donde la relación de P con la sal metálica es pequeña, es difícil mantener un peso molecular de 100.000 o más para mantener las propiedades mecánicas, mientras que en el caso donde la proporción de P con la sal metálica es grande, la proporción de estereocomplejos es menos del 90%. Es preferible que la relación esté dentro de un intervalo de 0,2 a 0,6.

En el caso donde la composición de ácido poliláctico de la invención contiene una sal metálica orgánica, la relación molar de fósforo (P) con la sal metálica orgánica está dentro de un intervalo de 0,5 a 2,2. La razón de esto es que, en el caso donde la relación de P con la sal metálica es pequeña, es difícil mantener un peso molecular de 100.000 o más para mantener las propiedades mecánicas, mientras que en el caso donde la relación de P con la sal metálica es grande, la proporción de estereocomplejos es menos del 90%. Es preferible que la relación esté dentro de un intervalo de 0,5 a 1,0.

Considerando la proporción de contenido entre el compuesto a base de fósforo y el compuesto a base de estaño, es preferible que la proporción del compuesto a base de fósforo con el compuesto a base de estaño (P/Sn) en la composición de ácido poliláctico sea de 0,15 a 5,0. Esto se debe a que cuando la proporción está dentro de este intervalo, se puede obtener una composición de ácido poliláctico estereocomplejo que tiene una cristalinidad de estereocomplejo alta y un punto de fusión de cristal estereocomplejo alto, una depresión de punto de fusión de estereocomplejo pequeña incluso después de la refundición, una pequeña disminución en el peso molecular, procesabilidad de formación excelente y también resistencia al calor.

Incidentalmente, la composición de ácido poliláctico de la invención también puede contener un ácido orgánico resultante de la reacción parcial entre el compuesto a base de fósforo y la sal metálica de ácido orgánico, tal como ácido láurico o ácido benzoico.

Es preferible que en la medición por DSC se satisfagan las siguientes condiciones, la composición de ácido poliláctico de la invención tenga un punto de fusión ( $T_{sc}$ ) de cristales estereocomplejos de 210° C o más, y

la depresión de  $T_{m_{sc}}$  ( $\Delta T_{sc}$ ) medida después de tres ciclos sea de 8° C o menos; esto es debido a que la resistencia al calor y la estabilidad térmica resultantes son excelentes. La  $\Delta T_{sc}$  es más preferiblemente de 5° C o menos, aún más preferiblemente de 4° C o menos, aún más preferiblemente de 3° C o menos, y lo más preferible de 2° C o menos. Condiciones de medición por DSC:

- (I) Calentar de 30° C a 260° C (velocidad de calentamiento: 20° C/min);  
 (II) mantener a 260° C durante 1 minuto;  
 (III) enfriar de 260° C a 30° C (velocidad de enfriamiento: 20° C / min); y  
 (IV) los anteriores (I) a (III) se toman como un ciclo, y el ciclo se repite tres veces como tres ciclos.

La entalpía de fusión cristalina de la composición de ácido poliláctico de la invención determinada por medición por DSC es preferiblemente de 20 J/g o más, más preferiblemente dentro de un intervalo de 20 a 80 J/g, y aún más preferiblemente de 30 a 80 J/g.

El contenido de lactida en la composición de ácido poliláctico de la invención es preferiblemente de 0 a 0,1 partes en masa, más preferiblemente de 0 a 0,07 partes en masa, y aún más preferiblemente de 0 a 0,05 partes en masa, en relación a 100 partes en masa del ácido poliláctico composición.

La distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) del ácido poliláctico estereocomplejo en la composición de ácido poliláctico de la invención está preferiblemente dentro de un intervalo de 1,5 a 2,4, más preferiblemente de 1,6 a 2,4, y aún más preferiblemente de 1,6 a 2,3.

<Aditivo>

La composición de ácido poliláctico de la invención puede contener aditivos. Por ejemplo, ejemplos de aditivos incluyen agentes antihidrólisis, nucleadores de cristales, plastificantes, absorbentes de UV, agentes antiestáticos, reguladores de tonalidad, retardantes de llama, agentes antibacterianos y agentes espumantes.

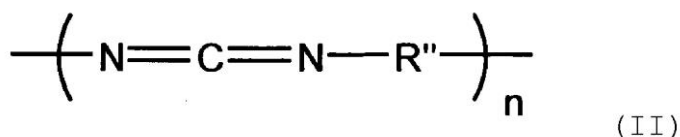
Entre ellos, los agentes antihidrólisis son útiles como reguladores de la hidrólisis. Ejemplos específicos de los mismos incluyen compuestos del tipo adición-reacción como compuestos de carbodiimida, compuestos de isocianato, compuestos de epoxi, compuestos de oxazolina, compuestos de oxazina y compuestos de aziridina. Adicionalmente, aunque dos o más de estos compuestos pueden usarse en combinación, no son todos utilizables, y es importante seleccionar compuestos que sean eficaces como reguladores de la hidrólisis en la invención.

Adicionalmente, de los compuestos anteriores, en términos de resistencia al agua y reactividad con el grupo ácido, son preferibles los compuestos de carbodiimida, por ejemplo. Sin embargo, como anteriormente, no todos los compuestos de carbodiimida son eficaces como reguladores de la hidrólisis en la invención, y es importante seleccionar, de los compuestos de carbodiimida, compuestos que sean eficaces en la invención.

Los ejemplos de compuestos de carbodiimida eficaces en la invención incluyen aquellos que tienen una estructura básica de fórmula (I) o (II) siguientes.

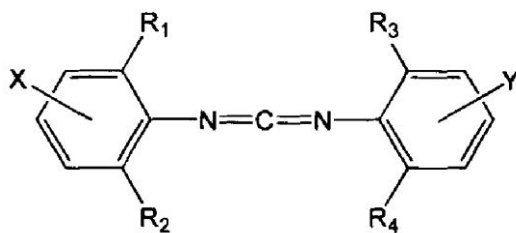


(En la fórmula, R and R' son cada uno independientemente un grupo alifático  $C_{1-20}$ , un grupo alicíclico  $C_{3-20}$ , un grupo aromático  $C_{5-15}$ , o una combinación de los mismos, opcionalmente conteniendo un heteroátomo. R y R' pueden enlazarse entre sí para formar una estructura cíclica o dos o más estructuras cíclicas en una estructura de espiro, por ejemplo.



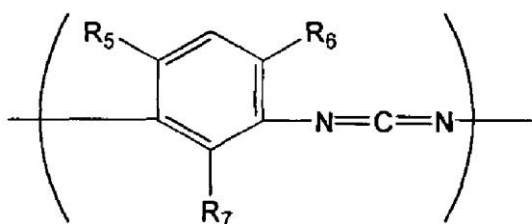
(En la fórmula, R'' es un grupo alifático  $C_{1-20}$ , un grupo alicíclico  $C_{3-20}$ , un grupo aromático  $C_{5-15}$ , o una combinación de los mismos, conteniendo opcionalmente un heteroátomo. n es un número entero de 2 a 1.000).

En términos de estabilidad o facilidad de uso, son más preferibles los compuestos aromáticos de carbodiimida. Por ejemplo, pueden mencionarse compuestos de carbodiimida aromáticos de las fórmulas (III) y (IV) siguientes.



(III)

(En la fórmula, R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> son cada uno, independientemente, un grupo alifático C<sub>1-20</sub>, un grupo alicíclico C<sub>3-20</sub>, un grupo aromático C<sub>5-15</sub>, o una combinación de los mismos, conteniendo opcionalmente un heteroátomo. X e Y son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alifático C<sub>1-20</sub>, un grupo alicíclico C<sub>3-20</sub>, un grupo aromático C<sub>5-15</sub>, o una combinación de los mismos, conteniendo opcionalmente un heteroátomo. Los anillos aromáticos pueden estar enlazados entre sí a través de un sustituyente para formar una estructura cíclica o dos o más estructuras cíclicas en una estructura espiro, por ejemplo.



(IV)

(En la fórmula, R<sub>5</sub> a R<sub>7</sub> son cada uno independientemente un grupo alifático C<sub>1-20</sub>, un grupo alicíclico C<sub>3-20</sub>, un grupo aromático C<sub>5-15</sub>, o una combinación de los mismos, conteniendo opcionalmente un heteroátomo. n es un número entero de 2 a 1.000).

Ejemplos específicos de tales compuestos de carbodiimida aromáticos incluyen bis(2,6-diisopropilfenil)carbodiimida, policarbodiimidas sintetizadas por reacción de condensación de descarboxilación de 1,3,5-triisopropilbenceno-2,4-diisocianato y que tienen cinco o menos grupos carbodiimida, y combinaciones de los mismos.

Es preferible que el contenido del compuesto de carbodiimida sea de 0,1 a 10 partes en masa en relación a 100 partes en masa de la composición de ácido poliláctico de la invención.

<Método para producir composición de ácido poliláctico>

Un método para producir la composición de ácido poliláctico de la invención no está particularmente limitado. Los ejemplos de los mismos incluyen (I) un método en el que el compuesto a base de fósforo, la sal metálica de ácido orgánico y/o la sal metálica orgánica, y el ácido poliláctico se amasan en estado fundido simultáneamente; (II) un método en el que el ácido poliláctico que contiene el compuesto a base de fósforo se amasa en estado fundido, y luego se añade la sal metálica orgánica, seguido de nuevo por amasado en estado fundido; y (III) un método en el que se añade el compuesto a base de fósforo durante la producción de un ácido poli-L-láctico o un ácido poli-D-láctico, o ambos, seguido por amasado en estado fundido, y luego se añade la sal metálica orgánica, seguido de nuevo por amasado en estado fundido. Es preferible que el amasado en estado fundido se realice a una temperatura de 260 a 300° C. La proporción de mezclado de masa entre el ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico es de 80/20 a 20/80 para aumentar la cristalinidad de estereocomplejo (S) del ácido poliláctico.

Por tanto, de acuerdo con la invención, la composición de ácido poliláctico de la invención puede producirse como sigue. Es decir, la producción puede lograrse mediante un método para producir una composición de ácido poliláctico que contiene un ácido poliláctico estereocomplejo, el ácido poliláctico estereocomplejo que contiene un ácido poli-L-láctico (A) y un ácido poli-D-láctico (B) y que tiene una cristalinidad de estereocomplejo (S) del 90% o más como se define por la siguiente ecuación (a):

$$S = \Delta H_{sc} \times 100 / (\Delta H_{ho} + \Delta H_{sc}) \quad (a)$$

en la que  $\Delta H_{sc}$  representa la entalpía (J/g) de cristales de estereocomplejo en la composición de ácido poliláctico, y  $\Delta H_{ho}$  representa la entalpía (J/g) de homocristales en la composición de ácido poliláctico,

la proporción de contenido entre el ácido poli-L-láctico (A) y el ácido poli-D-láctico (B) está dentro de un intervalo de 80/20 a 20/80 (proporción de masa), el método incluye por lo menos los siguientes pasos:

- 5 (i) un paso de preparar una mezcla que contiene un ácido poli-L-láctico (A), un ácido poli-D-láctico (B), un compuesto a base de estaño y un compuesto a base de fósforo;
- (ii) un paso de añadir por lo menos uno de una sal metálica de ácido orgánico de por lo menos un miembro seleccionado de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y una sal metálica orgánica a la mezcla de (i) de tal manera que se satisfagan las siguientes condiciones: en el caso donde el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico sea un metal alcalino, la relación molar del átomo de fósforo (P) en términos de metal con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,5 a 1,5 ; en el caso donde el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico sea un metal alcalinotérreo, la relación molar del átomo de fósforo (P) en términos de metal con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,1 a 1,0; y en el caso de la sal metálica orgánica, la relación molar del átomo de fósforo (P) en términos de metal con la sal metálica orgánica está dentro de un intervalo de 0,5 a 2,2; y
- 15 (iii) un paso, después del paso (ii), de amasado en estado fundido de la mezcla a una temperatura de 260 a 300° C.

20 En el paso (i), se pueden usar el ácido poli-L-láctico (A), el ácido poli-D-láctico (B), el compuesto a base de estaño y el compuesto a base de fósforo, los mismos que se han descrito anteriormente. Puede prepararse una mezcla que los contenga, por ejemplo, permitiendo que reaccione una cantidad predeterminada de monómero capaz de formar una unidad de ácido L-láctico, como L-lactida, y una cantidad predeterminada de monómero capaz de formar una unidad de ácido D-láctico, como D-lactida, con una cantidad predeterminada de compuesto a base de estaño, que es un catalizador de polimerización, añadiendo luego el compuesto a base de fósforo como un desactivador del catalizador de polimerización o un inhibidor de coloración, y permitiendo además que la mezcla reaccione, seguido por la eliminación de la lactida como sea necesario.

25 Como se ha descrito con anterioridad, es preferible que en el paso (i), la proporción de masa del átomo de fósforo del compuesto a base de fósforo con el átomo de estaño del compuesto a base de estaño (P/Sn) esté dentro de un intervalo de 0,15 a 5,0.

30 En el caso donde el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico es un metal alcalino, la sal metálica de ácido orgánico se añade de tal manera que la relación molar de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,5 a 1,5 , preferiblemente dentro de un intervalo de 0,8 a 1,3. En el caso donde el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico es un metal alcalinotérreo, la sal metálica de ácido orgánico se añade de tal manera que la relación molar de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,1 a 1,0, preferiblemente dentro de un intervalo de 0,2 a 0,6. En el caso de la sal metálica orgánica, la sal metálica orgánica se añade de manera que la relación molar de fósforo (P) con la sal metálica orgánica está dentro de un intervalo de 0,5 a 2,2, preferiblemente dentro de un intervalo de 0,5 a 1,0. Como resultado, se aumenta la cristalinidad de estereocomplejo (S), que lleva a una excelente resistencia al calor. Adicionalmente, la composición de ácido poliláctico de la invención puede producirse de manera estable.

35 En el paso (iii), en términos de estabilidad del ácido poliláctico durante la fusión y también de mejora de la cristalinidad de estereocomplejo (S), la temperatura del amasado en estado fundido está dentro de un intervalo de 260 a 300° C, preferiblemente de 260 a 280° C, y más preferiblemente de 260 a 275° C.

40 Cuando se realiza el amasado en estado fundido en tal proporción de mezclado a dicha temperatura, la cristalinidad de estereocomplejo (S) del ácido poliláctico puede hacerse al 90% o más. La cristalinidad (S) del ácido poliláctico es preferiblemente del 90% al 100%, más preferiblemente del 95% al 100%, aún más preferiblemente del 97% al 100%, y particularmente preferiblemente del 100%.

45 El método de amasado en estado fundido anterior puede realizarse usando un mezclador de fusión por lotes o continuo convencionalmente conocido. Por ejemplo, es posible usar un tanque de agitación en estado fundido, un extrusora de tornillo simple o de tornillo doble, una amasadora, un tanque de agitación con forma de cesta sin tornillo (finalizador), BIVOLAK fabricado por Sumitomo Heavy Industries, N-SCR fabricado por Mitsubishi Heavy Industries, la cuchilla para lentes, la cuchilla para dcuadrículas o el agitador tipo Kenix fabricados por Hitachi, un polimerizador tubular equipado con un mezclador estático tipo Sulzer SMLX o similar. Sin embargo, en términos de productividad y calidad, particularmente la tonalidad de color, del ácido poliláctico, se usan preferiblemente un tanque de mezclado con forma de cesta sin tornillo que es un polimerizador autolimpiante, N-SCR, una extrusora de tornillo doble y similares.

50 Aunque la composición de ácido poliláctico se puede fundir y procesar directamente en un artículo formado, también es posible que, como una de las realizaciones preferidas, la composición de ácido poliláctico se solidifique una vez, se peletice y luego se procese en un artículo formado. Con respecto a la forma de los pellets, se prefieren los que tienen una forma adecuada para procesar los pellets en un artículo formado por varios métodos de

formación, específicamente los que tienen una longitud de pellet de aproximadamente 1 a 7 mm, un eje principal de aproximadamente 3 a 5 mm, y un eje menor de aproximadamente 1 a 4 mm. Adicionalmente, es preferible que los pellets no varíen mucho en forma.

5 Además de los reguladores de hidrólisis descritos anteriormente, la composición de ácido poliláctico de la invención también puede contener los siguientes compuestos sin salirse de lo esencial de la invención, como se desee. Por ejemplo, la composición de ácido poliláctico puede contener un único tipo o dos o más tipos de resinas termoplásticas distintas de ácidos polilácticos, resinas termoestables, resinas termoplásticas flexibles, mejoradores de la resistencia a impactos promotores de cristalización, nucleadores de cristalización, mejoradores de la formabilidad de películas por adhesión electrostática, plastificantes, lubricantes, lubricantes orgánicos e inorgánicos, rellenos orgánicos e inorgánicos, antioxidantes, estabilizadores de luz, absorbentes de UV, estabilizadores térmicos, agentes de liberación, agentes antiestáticos, retardantes de llama, agentes espumantes, agentes antibacterianos/antifúngicos, colorantes que contienen tinte o pigmento orgánico o inorgánico y similares.

15 Para la aplicación de los aditivos anteriores a la composición de ácido poliláctico de la invención, los agentes pueden incorporarse en la etapa después del comienzo de la polimerización de ácido poliláctico y antes del procesamiento en un artículo formado. En el caso donde los agentes se añaden entre el inicio y el final de la polimerización, puede usarse un método de adición de agentes ordinarios para permitir la producción de una composición de ácido poliláctico. Además, para añadir los agentes a un ácido poliláctico estereocomplejo, pueden usarse preferiblemente diversos métodos conocidos convencionalmente. Como tal se usan adecuadamente varios métodos, por ejemplo, métodos de mezclado que usan un tambor giratorio, un mezclador con forma de V, un supermezclador, un mezclador Nauta, un mezclador Banbury, un rodillo amasador, una extrusora de tornillo único o de doble tornillo, y similares.

## 25 Ejemplos

Los valores en los ejemplos se determinaron mediante los métodos siguientes.

30 (1) Peso molecular medio en peso ( $M_w$ ):

El valor se determinó de la comparación con una muestra estándar de poliestireno por cromatografía de permeación en gel (GPC).

35 El instrumento de medición de GPC usado fue el siguiente, y se usó un eluyente de cloroformo. El eluyente se pasó a través de la columna a una temperatura de columna de 40° C y un caudal de 1, 0 ml/min, y se inyectó una muestra de 10  $\mu$ l que tenía una concentración de 1 mg/ml (cloroformo que contenía 1% de hexafluoroisopropanol).

Detector: Refractómetro diferencial, RID-6A fabricado por Shimadzu Corporation

Bomba: LC-9A fabricada por Shimadzu Corporation

40 Columna: Se conectaron en serie TSKgeLG3000HXL, TSKgeLG4000HXL, TSKgeLG5000HXL, y TSKGuaRdcoLuMnHXL-L (Tosoh Corporation)

(2) Punto de fusión del cristal ( $T_{ho}$ ,  $T_{sc}$ ), Calor de fusión del cristal ( $\Delta H_{ho}$ ,  $\Delta H_{sc}$ ), Depresión del punto de fusión y Cristalinidad de estereocomplejo (S):

45 Usando una composición de ácido poliláctico, se midieron los valores con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) fabricado por PerkinElmer Co., Ltd. Es decir, en una atmósfera de nitrógeno, se calentaron 10 mg de una muestra de 30° C a 260° C a una velocidad de calentamiento de 20° C/min en la 1ª SERIE, y se midieron las temperaturas de fusión del cristal ( $T_{ho}$ ,  $T_{sc}$ ).

50 La depresión del punto de fusión del cristal estereocomplejo ( $\Delta T_{sc}$ , en lo sucesivo referida simplemente como depresión de punto de fusión) se definió como una diferencia de la temperatura entre el punto de fusión del cristal estereocomplejo (punto de fusión ( $T_{sc}$ ) del ácido poliláctico de cristales estereocomplejos; en lo sucesivo referido simplemente a veces como punto de fusión) después de un ciclo y después de tres ciclos en la medición por DSC anterior en las siguientes condiciones de medición.

55 Condiciones de medición por DSC:

(I) Calentar de 30° C a 260° C (velocidad de calentamiento: 20° C/min);

(II) mantener a 260° C durante 1 minuto;

(III) enfriar de 260° C a 30° C (velocidad de enfriamiento: 20° C/min); y

60 (IV) los anteriores (I) a (III) se toman como un ciclo, y el ciclo se repite tres veces como tres ciclos.

La cristalinidad de estereocomplejo (S) se determinó mediante la siguiente ecuación (a) del calor de fusión de cristales de la fase de de baja temperatura ( $\Delta H_{ho}$ ) a menos de 190° C y el calor de fusión de cristales de la fase de alta temperatura ( $\Delta H_{sc}$ ) a 190° C o más de la composición de ácido poliláctico.

65

$$S = \Delta H_{sc} \times 100 / (\Delta H_{ho} + \Delta H_{sc}) \quad (a)$$

5 (En la ecuación (a) anterior,  $\Delta H_{sc}$  representa la entalpía de fusión del cristal (J/g) del pico de fusión del cristal a 190° C o más correspondiente a la fusión de la fase de cristal estereocomplejo en la medición por DSC, mientras que  $\Delta H_{ho}$  representa la entalpía de fusión del cristal (J/g) del pico de fusión del cristal a menos de 190° C correspondiente a la fusión de la fase de homocristal en la medición por DSC).

### 10 (3) Pureza óptica

15 La pureza óptica de un ácido poli-L-láctico y la de un ácido poli-D-láctico se determinaron de la siguiente manera. En el caso de un ácido poli-L-láctico, la pureza óptica se determinó de la proporción entre la unidad de ácido L-láctico, que es la unidad estructural principal, y la unidad parcial de ácido D-láctico. Primero, se añadieron 5 ml de hidróxido sódico 5M y 2,5 ml de metanol a 1 g de una muestra, se hidrolizaron con calentamiento y agitación a 40° C, y luego se neutralizaron con ácido sulfúrico 1M. Se diluyó 25 veces 1 ml de la solución neutralizada para ajustar la concentración. La solución se sometió a cromatografía líquida de alta velocidad (HPLC) para medir las áreas de pico de detección del ácido L-láctico y ácido D-láctico bajo luz UV a 254 nm, y de la proporción de masa de la unidad de ácido L-láctico [L] (%) y la proporción de masa de la unidad de ácido D-láctico [D] (%) que forman el polímero de ácido poliláctico, se calculó cada pureza óptica (%) de la siguiente ecuación.

20 Incidentalmente, el aparato de HPLC utilizado fue el siguiente: bomba: Shimadzu LC-6A, detector UV: Shimadzu SPD-6AV, columna: SUMICHIRAL OA-5000 (Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.). Se usó una solución de sulfato de cobre acuosa 1 mM como eluyente, y la medición se realizó a un caudal de 1,0 ml/min a 40° C.

$$\text{Pureza óptica (\%)} \text{ del ácido poli-L-láctico} = 100 \times [L] / ([L] + [D])$$

$$\text{Pureza óptica (\%)} \text{ del ácido poli-D-láctico} = 100 \times [D] / ([L] + [D])$$

30

### (4) Cantidades de P y Sn en Términos de Metal:

35 Las cantidades de P y Sn en términos de metal se determinaron por ICP-AES. Se añadieron 7 ml de ácido nítrico a 0,5 mg de una muestra colocada en un recipiente de vidrio de un cuarto de galón, y se trató usando un Multiwave 3000 fabricado por PerkinElmer Co., Ltd., a una potencia de 200 W durante 5 minutos y luego a una potencia de 500 W durante 45 min. En este momento, la temperatura de reacción final fue de 190° C, y la presión interna fue de 45 bar. La muestra obtenida se diluyó con agua pura a 50 ml y se sometió a espectrometría de emisión con VISTA-PRO fabricado por Varian Medical Systems, Inc.

40

Los ácidos polilácticos usados en los ejemplos siguientes se produjeron por los métodos de producción siguientes.

#### [Ejemplo de producción 1] Producción de Ácido Poli-L-Láctico:

45

Se añadieron 0,014 partes en masa de octilato de estaño a 100 partes en masa de L-lactida (fabricada por Musashino Chemical Laboratory, pureza óptica: 100%), y, en una atmósfera de nitrógeno, se permitió reaccionar en un reactor equipado con una cuchilla de agitación a 180° C durante 2 horas. Se añadieron 0,095 partes en masa de fosfito de trilaurilo, luego se eliminó la lactida restante a 13,3 Pa, y se formó la mezcla en pellets, proporcionando de esta manera un ácido poli-L-láctico.

50

Los  $M_w$  y  $T_{ho}$  del ácido poli-L-láctico obtenido fueron 193.000 y 176,4° C, respectivamente. La cantidad de P en términos de metal fue de 0,00503 partes en masa en relación a 100 partes en masa del ácido poli-L-láctico obtenido, y la cantidad de Sn en términos de metal fue de 0,00403 partes en masa en relación a 100 partes en masa de el ácido poli-L-láctico obtenido. La pureza óptica fue del 99,8%.

55

#### [Ejemplo de producción 2 a 16]

60 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo de Producción 1, excepto por el cambio del tipo de lactida, el tipo de compuesto a base de fósforo, la cantidad de octilato de estaño y la cantidad de compuesto a base de fósforo.

La Tabla 1 muestra un resumen de los ácidos poli-L-lácticos o ácidos poli-D-lácticos obtenidos. En la tabla, "DHPA" representa acetato de dihexilfosfonoetilo.

65

Tabla 1

Ejemplo de Producción	Lactida	Pureza Óptica de Lactida	Compuesto a Base de Fósforo	Cantidad de Lactida (parte en masa)	Cantidad de Octilato de Estaño (parte en masa)	Cantidad de Compuesto a Base de Fósforo (parte en masa)	Mw	T <sub>ho</sub> (°C)	Cantidad de P (ppm)	Cantidad de Sn (ppm)	Pureza Óptica de Ácido Poli-L- o D- Láctico (%)
1	L-lactida	100	Fosfito de triaurilo	100	0.014	0.095	193,000	176.4	50.3	40.3	99.8
2	L-lactida	100	Fosfito de triaurilo	100	0.014	0.341	178,000	176.4	179.7	40.1	99.9
3	L-lactida	100	DHPA	100	0.014	0.054	182,000	175.7	50.0	40.0	99.8
4	L-lactida	100	Fosfato de triamilo	100	0.014	0.050	188,000	176.0	49.1	40.0	99.7
5	L-lactida	97.5	Fosfito de triaurilo	100	0.014	0.095	187,000	168.0	50.1	39.8	97.3
6	L-lactida	100	Fosfito de triaurilo	100	0.014	0.019	153,000	175.3	10.3	40.2	99.6
7	L-lactida	100	Fosfito de triaurilo	100	0.014	0.568	177,000	175.5	298.1	39.9	99.8
8	L-lactida	100	Fosfito de triaurilo	100	0.007	0.057	167,000	176.2	30.0	20.2	99.7
9	D-lactida	100	Fosfito de triaurilo	100	0.014	0.095	230,000	177.1	49.9	40.1	99.9
10	D-lactida	100	Fosfito de triaurilo	100	0.014	0.341	195,000	176.2	181.0	40.1	99.8
11	D-lactida	100	DHPA	100	0.014	0.054	188,000	175.8	51.0	39.9	99.8
12	D-lactida	100	Fosfato de triamilo	100	0.014	0.050	189,000	175.5	49.0	40.2	99.7
13	D-lactida	97.5	Fosfito de triaurilo	100	0.014	0.095	181,000	168.9	50.1	39.9	97.1
14	D-lactida	100	Fosfito de triaurilo	100	0.014	0.019	179,000	175.8	10.0	40.1	99.9



(continuación)

Ejemplo de Producción	Lactida	Pureza Óptica de Láctida	Compuesto a Base de Fósforo	Cantidad de Láctida (parte en masa)	Cantidad de Octilato de Estaño (parte en masa)	Cantidad de Compuesto a Base de Fósforo (parte en masa)	Mw	T <sub>ho</sub> (°C)	Cantidad de P (ppm)	Cantidad de Sn (ppm)	Pureza Óptica de Ácido Poli-L- o D- Láctico (%)
15	D-lactida	100	Fosfito de triaurilo	100	0.014	0.568	194,000	175.7	301.3	40.0	99.8
16	D-lactida	100	Fosfito de triaurilo	100	0.007	0.057	168,000	175.7	30.3	20.1	99.5

## [Ejemplo 1]

El ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico producidos en los Ejemplos de Producción 1 y 8, respectivamente, se tomaron cada uno en una cantidad de 50 partes en masa, se secaron a 80° C durante 5 horas, y luego, mientras se añadían 0,020 partes en masa de octanoato de sodio, se amasaron en estado fundido en una amasadora de doble tornillo a una temperatura del cilindro de 270° C y una alimentación de 5 kg/h. Después, la mezcla se peletizó con un cortador de viruta, produciendo de este modo una composición de ácido poliláctico.

La composición de ácido poliláctico obtenida se sometió a medición por DSC. Como resultado, la cristalinidad de estereocomplejo (S) fue del 100,0%, el punto de fusión del cristal estereocomplejo  $T_{sc}$  fue de 218,0° C, y la depresión del punto de fusión de cristal estereocomplejo ( $\Delta T_{sc}$ ) fue de 3,2° C. Además, Mw fue de 139.000. La formabilidad en fibras y películas fue excelente.

## [Ejemplos 2 a 29]

Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto por el cambio del tipo y la cantidad de ácido poliláctico usado y el tipo y la cantidad de sal metálica de ácido orgánico o sal metálica orgánica.

La Tabla 2 muestra un resumen de las composiciones de ácido poliláctico obtenidas.

## [Ejemplo 30]

La composición de ácido poliláctico obtenida en el Ejemplo 1 se tomó en una cantidad de 100 partes en masa, se secó a 80° C durante 5 horas, y luego, mientras se añadían 9,0 partes en masa de bis(2,6-diisopropilfenil)carbodiimida como un compuesto de carbodiimida, se amasó en estado fundido en una amasadora de doble tornillo a una temperatura de cilindro de 230° C y una alimentación de 5 kg/h. A continuación, la mezcla se peletizó con un cortador de viruta, proporcionando de este modo una composición de ácido poliláctico.

La composición de ácido poliláctico obtenida se sometió a medición por DSC. Como resultado, la cristalinidad de estereocomplejo (S) fue del 100,0%, el punto de fusión del cristal estereocomplejo  $T_{sc}$  fue de 210,9° C, y la depresión del punto de fusión del cristal estereocomplejo ( $\Delta T_{sc}$ ) fue de 1,1° C. Además, Mw fue de 136.000.

## [Ejemplos comparativos 1 a 9]

Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto por el cambio del tipo y cantidad de ácido poliláctico usado y el tipo y cantidad de sal metálica de ácido orgánico o sal metálica orgánica.

La Tabla 3 muestra un resumen de las composiciones de ácido poliláctico obtenidas. Incidentalmente, "ADK STAB NA-11" en la tabla es 2,4,8,10-tetra-terc-butil-6-(sodioxi)-12H-dibenzo[d,g][1,3,3]dioxafosfocina- 6-oxido "ADK STAB" es una marca registrada.

## Aplicabilidad industrial

La composición de ácido poliláctico estereocomplejo proporcionada por la invención contiene un compuesto a base de fósforo y un compuesto a base de estaño, pero tiene excelente estabilidad y alta resistencia al calor. Por lo tanto, es utilizable para varios productos de moldeado por inyección, películas, fibras y varios productos formados, que se requieren para tener estabilidad y alta resistencia al calor.

Tabla 2

Ejemplo	Ejemplo de Producción de Ácido Poli-L-Láctico	Ejemplo de Producción de Ácido Poli-D-Láctico	Ácido Poli-L-Láctico/Ácido Poli-D-Láctico (proporción en masa)	P/Sn (% de masa)	Tipo de Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica	Cantidad Añadida de Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica (% de masa)	P/Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica (relación molar)	Temperatura de Amasado (°C)	S(%)	T <sub>sc</sub> (°C)	ΔT <sub>sc</sub> (°C)	Mw
Ejemplo 1	1	9	50/50	1.25	Octanoato de sodio	0.020	1.35	270	100.0	218.0	3.2	139,000
Ejemplo 2	1	9	50/50	1.25	Octanoato de sodio	0.050	0.54	260	100.0	212.7	7.0	126,000
Ejemplo 3	2	10	50/50	4.50	Octanoato de sodio	0.080	1.21	260	100.0	218.8	2.0	112,000
Ejemplo 4	3	11	50/50	1.26	Octanoato de sodio	0.020	1.35	270	100.0	217.9	3.1	138,000
Ejemplo 5	4	12	50/50	1.22	Octanoato de sodio	0.020	1.32	270	100.0	218.1	3.3	140,000
Ejemplo 6	8	16	50/50	1.50	Octanoato de sodio	0.011	1.47	270	100.0	218.3	3.5	141,000
Ejemplo 7	6	14	50/50	0.25	Octanoato de sodio	0.010	0.55	260	100.0	216.7	3.7	139,000
Ejemplo 8	5	9	50/50	1.25	Octanoato de sodio	0.020	1.34	260	100.0	217.5	3.2	151,000
Ejemplo 9	1	9	50/50	1.25	Potassium laurate	0.027	1.44	260	100.0	216.2	3.2	146,000
Ejemplo 10	2	10	50/50	4.50	Potassium laurate	0.140	0.99	260	100.0	218.7	2.2	115,000
Ejemplo 11	1	9	50/50	1.25	Laurato de sodio	0.027	1.35	260	97.7	217.2	3.0	151,000
Ejemplo 12	2	10	50/50	4.50	Laurato de sodio	0.130	1.00	260	100.0	218.8	2.2	113,000

(continuación)

Ejemplo	Ejemplo de Producción de Ácido Poli-L-Láctico	Ejemplo de Producción de Ácido Poli-D-Láctico	Ácido Poli-L-Láctico/Ácido Poli-D-Láctico (proporción en masa)	P/Sn (% de masa)	Tipo de Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica	Cantidad Añadida de Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica (% de masa)	P/Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica (relación molar)	Temperatura de Amasado (°C)	S(%)	T <sub>sc</sub> (°C)	ΔT <sub>sc</sub> (°C)	MW
Ejemplo 13	5	13	50/50	1.26	Laurato de sodio	0.027	1.33	260	100.0	215.4	3.1	123,000
Ejemplo 14	6	14	50/50	0.25	Laurato de sodio	0.014	0.52	260	100.0	216.5	4.2	150,000
Ejemplo 15	1	9	50/50	1.25	Estearato de calcio	0.100	0.98	290	100.0	219.3	2.3	139,000
Ejemplo 16	1	9	50/50	1.25	Estearato de calcio	0.150	0.66	260	95.7	218.2	2.5	141,000
Ejemplo 17	1	9	50/50	1.25	Estearato de calcio	0.300	0.33	260	100.0	217.3	6.1	133,000
Ejemplo 18	1	9	50/50	1.25	Estearato de calcio	0.500	0.20	260	100.0	216.5	7.0	134,000
Ejemplo 19	2	10	50/50	4.50	Estearato de calcio	1.200	0.29	260	100.0	216.3	6.4	121,000
Ejemplo 20	1	9	50/50	1.25	Benzoato de sodio	0.017	1.16	260	90.4	218.3	3.3	144,000
Ejemplo 21	1	9	50/50	1.25	Benzoato de sodio	0.036	0.55	260	100.0	215.3	4.5	139,000
Ejemplo 22	2	10	50/50	4.50	Benzoato de sodio	0.080	0.89	260	100.0	218.5	2.5	115,000
Ejemplo 23	1	9	50/50	1.25	Metóxido de sodio	0.004	2.19	290	91.6	219.2	2.6	134,000
Ejemplo 24	1	9	50/50	1.25	Metóxido de sodio	0.009	0.97	260	100.0	217.1	3.2	148,000

(continuación)

Ejemplo	Ejemplo de Producción de Ácido Poli-L-Láctico	Ejemplo de Producción de Ácido Poli-L-Láctico	Ácido Poli-L-Láctico/Ácido Poli-D-Láctico (proporción en masa)	P/Sn (% de masa)	Tipo de Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica	Cantidad Añadida de Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica (% de masa)	P/Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica (relación molar)	Temperatura de Amasado (°C)	S(%)	T <sub>sc</sub> (°C)	ΔT <sub>sc</sub> (°C)	Mw
Ejemplo 25	6	14	50/50	0.25	Metóxido de sodio	0.003	0.59	260	99.1	216.6	4.1	151,000
Ejemplo 26	1	9	80/20	1.25	Octanoato de sodio	0.035	0.77	260	98.2	214.4	5.1	145,000
Ejemplo 27	1	9	80/20	1.25	Laurato de sodio	0.060	0.60	260	99.1	213.9	6.3	142,000
Ejemplo 28	7	15	50/50	7.49	Octanoato de sodio	0.120	1.34	260	100.0	208.3	11.3	95,000
Ejemplo 29	7	15	50/50	7.49	Laurato de sodio	0.160	1.34	260	100.0	209.4	10.6	98,000
Ejemplo 30	1	9	50/50	1.25	Octanoato de sodio	0.02	1.2	280	100	210.9	1.1	136,000

Tabla 3

Ejemplo Comparativo	Ejemplo de Producción de Ácido Poli-L-Láctico	Ejemplo de Producción de Ácido Poli-D-Láctico	Ácido Poli-L-Láctico/Ácido Poli-D-Láctico (proporción en masa)	P/Sn (% de masa)	Tipo de Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica	Cantidad Añadida de Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica (% de masa)	P/Sal Metálica de Ácido Orgánico o Sal Metálica Orgánica (relación molar)	Temperatura de Amasado (°C)	S(%)	T <sub>sc</sub> (°C)	ΔT <sub>sc</sub> (°C)	Mw
Ejemplo Comparativo 1	1	9	50/50	1.25	ADK STAB NA-11	0.300	0.27	260	87.6	217.4	4.0	148,000
Ejemplo Comparativo 2	1	9	90/10	1.25	Octanoato de sodio	0.050	0.54	260	78.1	205.8	8.1	136,000
Ejemplo Comparativo 3	6	14	50/50	0.25	Metóxido de sodio	0.009	0.20	260	100.0	211.3	9.8	128,000
Ejemplo Comparativo 4	1	9	50/50	1.25	Estearato de calcio	0.050	1.97	260	76.6	220.4	3.3	140,000
Ejemplo Comparativo 5	1	9	50/50	1.25	Estearato de calcio	1.000	0.10	260	100.0	210.3	12.7	94,000
Ejemplo Comparativo 6	1	9	50/50	1.25	Octanoato de sodio	0.070	0.38	260	100.0	210.9	14.4	117,000
Ejemplo Comparativo 7	1	9	50/50	1.25	Octanoato de sodio	0.010	2.69	260	60.2	219.6	3.9	150,000
Ejemplo Comparativo 8	1	9	50/50	1.25	Laurato de sodio	0.100	0.36	260	100.0	209.9	15.4	122,000
Ejemplo Comparativo 9	1	9	50/50	1.25	Laurato de sodio	0.013	2.77	260	62.3	219.1	3.9	155,000

**Reivindicaciones**

- 5 **1.** Una composición de ácido poliláctico que comprende un ácido poliláctico estereocomplejo, el ácido poliláctico estereocomplejo conteniendo un ácido poli-L-láctico (A) y un ácido poli-D-láctico (B) y teniendo una cristalinidad de estereocomplejo (S) del 90% o más como se define por la ecuación (a) siguiente:

$$S = \Delta H_{sc} \times 100 / (\Delta H_{ho} + \Delta H_{sc}) \quad (a)$$

- 10 en la que  $\Delta H_{sc}$  representa la entalpía (J/g) de cristales estereocomplejos en la composición de ácido poliláctico, y  $\Delta H_{ho}$  representa la entalpía (J/g) de homocristales en la composición de ácido poliláctico, la proporción de contenido entre el ácido poli-L-láctico (A) y el ácido poli-D-láctico (B) estando dentro de un intervalo de 80/20 a 20/80 (relación de masa),  
 15 la composición de ácido poliláctico contiene un compuesto a base de estaño, un compuesto a base de fósforo, y además por lo menos uno de una sal metálica de ácido orgánico metálico de por lo menos un miembro seleccionado de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y una sal metálica orgánica, en el caso donde el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico es un metal alcalino, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,5 a 1,5,  
 20 en el caso donde el tipo del metal de la sal metálica de ácido orgánico es un metal alcalinotérreo, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,1 a 1,0, en el caso de la sal metálica orgánica, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica orgánica está dentro de un intervalo de 0,5 a 2,2.

- 25 **2.** La composición de ácido poliláctico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ácido orgánico de la sal metálica de ácido orgánico es un ácido graso  $C_{2-24}$ .

**3.** La composición de ácido poliláctico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ácido orgánico de la sal metálica de ácido orgánico es un ácido aromático  $C_{7-12}$ .

- 30 **4.** La composición de ácido poliláctico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal metálica orgánica es por lo menos un tipo de alcóxido metálico seleccionado del grupo que consiste de alcóxidos alifáticos  $C_{1-10}$  y alcóxidos aromáticos  $C_{6-15}$ .

- 35 **5.** La composición de ácido poliláctico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto a base de estaño es por lo menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de octilato de estaño y alcóxidos de estaño que contienen un alcohol graso  $C_{1-10}$  como constituyente.

- 40 **6.** La composición de ácido poliláctico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto a base de fósforo es por lo menos un tipo de compuesto de fósforo seleccionado del grupo que consiste de ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido fosfónico, fosfitos, fosfatos y fosfonatos.

- 45 **7.** La composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la cantidad de Sn en términos de metal es de 0,02 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del total del ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico, y la relación de masa del átomo de fósforo del compuesto a base de fósforo con el átomo de estaño del compuesto a base de estaño (P/Sn) está dentro de un intervalo de 0,15 a 5,0.

- 50 **8.** La composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la composición de ácido poliláctico tiene un punto de fusión ( $T_{sc}$ ) de cristales estereocomplejos de 210° C o más, y, en la medición por DSC bajo las siguientes condiciones, la diferencia entre  $T_{sc}$  medido después de tres ciclos y  $T_{sc}$  medido después de un ciclo ( $\Delta T_{sc}$ ) es de 8° C o menos:

Condiciones de medición de DSC:

- 55 (i) calentar de 30° C a 260° C (velocidad de calentamiento: 20° C/min);  
 (ii) mantener a 260° C durante 1 minuto;  
 (iii) enfriar de 260° C a 30° C (velocidad de enfriamiento: 20° C/min); y  
 (iv) el (I) a (III) se toman como un ciclo, y el ciclo se repite tres veces como tres ciclos.

- 60 **9.** La composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el ácido poliláctico estereocomplejo tiene un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 100.000 o más.

- 10.** La composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende de 0,1 a 10 partes en masa de un compuesto que tiene por lo menos un grupo carbodiimida en una molécula en relación a 100 partes en masa de la composición de ácido poliláctico.

65

11. La composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además un ácido orgánico de la sal metálica de ácido orgánico.

5 12. Un artículo formado obtenido a partir de la composición de ácido poliláctico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

10 13. Un método para producir una composición de ácido poliláctico que comprende un ácido poliláctico estereocomplejo, el ácido poliláctico estereocomplejo conteniendo un ácido poli-L-láctico (A) y un ácido poli-D-láctico (B) y teniendo una cristalinidad de estereocomplejo (S) del 90 % o más como se define en la ecuación (a) siguiente:

$$S = \Delta H_{sc} \times 100 / (\Delta H_{ho} + \Delta H_{sc}) \quad (a)$$

15 en la que  $\Delta H_{sc}$  representa la entalpía (J/g) de cristales estereocomplejos en la composición de ácido poliláctico, y  $\Delta H_{ho}$  representa la entalpía (J/g) de homocristales en la composición de ácido poliláctico, la proporción de contenido entre el ácido poli-L-láctico (A) y el ácido poli-D-láctico (B) estando dentro de un intervalo de 80/20 a 20/80 (relación de masa), el método incluyendo por lo menos los pasos siguientes:

20 (i) un paso de preparación de una mezcla que contiene un ácido poli-L-láctico (A), un ácido poli-D-láctico (B), un compuesto a base de estaño y un compuesto a base de fósforo;

25 (ii) un paso de adición de por lo menos uno de una sal metálica de ácido orgánico de por lo menos un miembro seleccionado de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y una sal metálica orgánica a la mezcla de (i) de tal manera que se satisfagan las siguientes condiciones: en el caso donde el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico sea un metal alcalino, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,5 a 1,5; en el caso donde el tipo de metal de la sal metálica de ácido orgánico sea un metal alcalinotérreo, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica de ácido orgánico está dentro de un intervalo de 0,1 a 1,0; y en el caso de la sal metálica orgánica, la relación molar del átomo de fósforo (P) con la sal metálica orgánica está dentro de un intervalo de 0,5 a 2,2; y

30 (iii) un paso de, después del paso (ii), amasado en estado fundido de la mezcla a una temperatura de 260 a 300° C.

35 14. El método para producir una composición de ácido poliláctico de acuerdo con la reivindicación 13, en donde en el paso (i), la proporción de masa del átomo de fósforo del compuesto a base de fósforo con el átomo de estaño del compuesto a base de estaño (P/Sn) está dentro de un intervalo de 0,15 a 5,0.

40

45

50

55

60

65