

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 944**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/06** (2006.01)

**C08L 101/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2012 PCT/JP2012/068168**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO13015164**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2012 E 12817021 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2738196**

54 Título: **Resina de poli(ácido láctico) y método para producir la misma**

30 Prioridad:

**28.07.2011 JP 2011165038**

**28.07.2011 JP 2011165039**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.06.2018**

73 Titular/es:

**NATUREWORKS LLC (100.0%)**

**15305 Minnetonka Blvd**

**Minnetonka, MN 55345, US**

72 Inventor/es:

**TANAKA, TSUYOSHI;**

**KUMAZAWA, SADANORI y**

**OME, HIROYUKI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 671 944 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Resina de poli(ácido láctico) y método para producir la misma

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una resina de poli(ácido láctico) que es adecuada para ser procesada hasta una película o una lámina, y un método para producir eficazmente la misma.

**Antecedentes de la técnica**

Desde el punto de vista de la protección medioambiental, una resina de poli(ácido láctico) usando plantas como materias primas ha atraído la atención recientemente. El método principal para producir una resina de poli(ácido láctico) incluye un método de polimerización por apertura de anillo en el que una lactida, como dímero de ácido láctico, se polimeriza mediante apertura de anillo, y un método de policondensación directa en el que se realiza una policondensación por deshidratación usando ácido láctico. Aunque el método de policondensación directa es capaz de producir poli(ácido láctico) a bajo coste en comparación con el método de polimerización por apertura de anillo, dado que puede usarse ácido láctico como materia prima de polimerización directa sin sufrir la etapa de sintetizar lactida, hay el problema de que la resina de poli(ácido láctico) obtenida tiene un peso molecular bajo. Por lo tanto, se describe un método de producción que usa policondensación directa en combinación con polimerización en fase sólida (Bibliografías de Patente 1 y 2).

Sin embargo, en el caso de que se realice un tratamiento de polimerización en fase sólida de una resina de poli(ácido láctico), se requiere la etapa de realizar una cristalización de antemano. Un grado bajo de cristalinidad de la resina de poli(ácido láctico) puede causar una fusión entre gránulos de la resina de poli(ácido láctico) durante el tratamiento de polimerización en fase sólida. Sin embargo, la resina de poli(ácido láctico) tiene el problema de que requiere un tratamiento a largo plazo para obtener un grado suficiente de cristalinidad debido a su baja velocidad de cristalización. Por lo tanto, se han estudiado diversos métodos para mejorar la cristalinidad (Bibliografías de Patente 3 a 6, etc.). La Bibliografía de Patente 7 describe un copolímero de bloques de poli(ácido láctico), que tiene una relación unidad D/unidad L (o una relación unidad L/unidad D) de 40/60-3/97. El peso molecular medio ponderal de este copolímero de bloques es preferiblemente 80.000-200.000, y la distribución de pesos moleculares de este copolímero de bloques es preferiblemente 1,5-2,5. Además, el ejemplo 6 describe un copolímero de bloques de poli(ácido láctico) que tiene una relación D/L de 10/90, un peso molecular medio ponderal de 184.000, un valor de T<sub>mh</sub> de 175,5°C y un valor "ΔH<sub>mh</sub>" - que corresponde al "ΔH<sub>mb</sub>" de la presente invención - de 62,6.

**Lista de citaciones**

30 Bibliografía de patentes  
Bibliografía de patente 1  
Publicación internacional WO 2010/147176  
Bibliografía de patente 2  
Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) N° 2010-209321

35 Bibliografía de patente 3  
Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) N° 2009-13352  
Bibliografía de patente 4  
Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) N° 2009-24058  
Bibliografía de patente 5

40 Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) N° 2009-24081  
Bibliografía de patente 6  
Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) N° 2009-67856  
Bibliografía de patente 7  
Publicación de patente japonesa no examinada N° 2006-028336

**45 Compendio de la invención**

Problema técnico

Una resina de poli(ácido láctico) puede usarse después de ser formada hasta una película, una lámina, una fibra y un artículo moldeado por inyección. Sin embargo, era difícil que una resina de poli(ácido láctico) que tuviera una cristalinidad alta se formara hasta una película y una lámina, debido a una procesabilidad en estado fundido insuficiente. Por otra parte, el uso de una resina de poli(ácido láctico) que tiene una cristalinidad baja, esto es, una resina de poli(ácido láctico) que tiene una baja pureza óptica, permite una mejora en moldeabilidad en el procesamiento en estado fundido. Sin embargo, se requiere que la resina usada para la película y la lámina tenga una resistencia al estrechamiento por contracción en el procesamiento en estado fundido y una resistencia a la hidrólisis excelentes. Según un método de producción convencional, fue imposible obtener una resina de poli(ácido láctico) que tuviera una pureza óptica baja y fuera también excelente en resistencia al estrechamiento por contracción y resistencia a la hidrólisis. Cuando se usa un método de polimerización por apertura de anillo, puede obtenerse una resina de poli(ácido láctico) que tiene una pureza óptica baja y una moldeabilidad excelente en procesamiento en estado fundido, pero no puede obtenerse una resina de poli(ácido láctico) excelente en resistencia al estrechamiento por contracción y resistencia a la hidrólisis. Por otra parte, en el caso de usar un método de producción que usa un método de policondensación directa en combinación de una polimerización en fase sólida, puede obtenerse una resina de poli(ácido láctico) que tiene una resistencia al estrechamiento por contracción y una resistencia a la hidrólisis excelentes, pero no puede obtenerse una resina de poli(ácido láctico) que tiene una pureza óptica baja y una moldeabilidad excelente en el procesamiento en estado fundido.

#### Solución al problema

Como resultado de un intensivo estudio para solucionar tales problemas, la presente invención emplea los siguientes medios.

La presente invención está dirigida a un método para producir una resina de poli(ácido láctico), que incluye la etapa de someter un prepolímero cristalizado, que es un prepolímero que incluye la unidad ácido láctico como componente principal, y tiene una pureza óptica (Ea) de 60 a 94%, un peso molecular medio ponderal de 5.000 a 100.000 y una entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_m$ ) de 4 a 50 J/g, a una polimerización en fase sólida.

La presente invención está dirigida también a una resina de poli(ácido láctico) que tiene una pureza óptica (Eb) de 60 a 94%, un peso molecular medio ponderal de 150.000 a 300.000, y una distribución de pesos moleculares de 2,2 o más.

#### Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, es posible obtener una resina de poli(ácido láctico) que es excelente en moldeabilidad en el procesamiento en estado fundido y resistencia al estrechamiento por contracción en el procesamiento en estado fundido, y es excelente también en resistencia a la hidrólisis.

#### Descripción de las realizaciones

En la presente invención, cada uno de un prepolímero y una resina de poli(ácido láctico) es un polímero que contiene L-ácido láctico y/o D-ácido láctico como componente(s) principal(es), y se llama poli-L-ácido láctico cuando el L-ácido láctico es un componente principal, o se llama poli-D-ácido láctico cuando el D-ácido láctico es un componente principal. "L-ácido láctico es un componente principal" significa que el polímero incluye más que 50% en moles de una unidad L-ácido láctico, "D-ácido láctico es un componente principal" significa que el polímero incluye más que 50% en moles de una unidad D-ácido láctico.

Cada uno de un prepolímero y una resina de poli(ácido láctico) es preferiblemente un copolímero que incluye una unidad L-ácido láctico y una unidad D-ácido láctico. Cuando cada uno de un prepolímero y una resina de poli(ácido láctico) es poli-L-ácido láctico, incluye preferiblemente 3% en moles o más y 20% en moles o menos, más preferiblemente 4% en moles o más y 15% en moles o menos, aún más preferiblemente 4% en moles o más y 10% en moles o menos, y de manera particularmente preferible 4% en moles o más y 8% en moles o menos de una unidad D-ácido láctico. Cuando cada uno de un prepolímero y una resina de poli(ácido láctico) es poli-D-ácido láctico, incluye preferiblemente 3% en moles o más y 20% en moles o menos, más preferiblemente 4% en moles o más y 15% en moles o menos, aún más preferiblemente 4% en moles o más y 10% en moles o menos, y de manera particularmente preferible 4% en moles o más y 8% en moles o menos de una unidad D-ácido láctico.

Un prepolímero cristalizado usado en la presente invención se obtiene cristalizando un prepolímero mediante la etapa de cristalización mencionada más adelante. Es necesario que el prepolímero cristalizado tenga una pureza óptica (Ea) en un intervalo de 60 a 94%. La pureza óptica (Ea) está más preferiblemente en un intervalo de 70 a 92%, porque es menos probable que ocurra una fusión tras la polimerización en fase sólida, y se consigue un rendimiento satisfactorio, y aún más preferiblemente en un intervalo de 80 a 92% en el que ocurre fácilmente la cristalización. La pureza óptica es preferiblemente particularmente en un intervalo de 84 a 92%, porque es obtenible un polímero de peso molecular alto, y lo más preferiblemente en un intervalo de 88 a 92%. No se prefiere que la pureza óptica del prepolímero cristalizado sea más baja que 60%, dado que un aumento en el tiempo de tratamiento con calor requerido para la cristalización puede causar coloración, o un aumento en el tiempo requerido para la polimerización en fase sólida puede causar una disminución en la productividad. No se prefiere que la pureza óptica del prepolímero cristalizado sea más alta que 94%, dado que un aumento en la temperatura de transición vítrea

5 puede causar una disminución en la movilidad molecular de un polímero en una región de temperatura de polimerización en fase sólida, y por tanto se hace menos probable que se produzca un aumento en peso molecular debido a polimerización en fase sólida. La pureza óptica (Ea) del prepolímero cristalizado es el valor a ser determinado a partir del contenido de L-ácido láctico l, y el contenido de D-ácido láctico, d, medidos usando cromatografía líquida de alta resolución después de hidrolizar el prepolímero cristalizado hasta una unidad monomérica, mediante la siguiente ecuación (A).

$$Ea = |l - d| / (l + d) \times 100 (\%) \quad (A)$$

10 Es necesario que el prepolímero cristalizado tenga un peso molecular medio ponderal en un intervalo de 5.000 a 100.000. El peso molecular medio ponderal del prepolímero cristalizado está preferiblemente en un intervalo de 7.000 a 80.000, porque es menos probable que ocurra la fusión tras la polimerización en fase sólida, y se consigue un rendimiento satisfactorio, y más preferiblemente en un intervalo de 10.000 a 50.000, porque es obtenible un polímero de alto peso molecular. En la presente invención, es obtenible una alta productividad realizando una polimerización en fase sólida usando el prepolímero cristalino que tiene un peso molecular en el intervalo anterior. En la presente invención, el peso molecular medio ponderal de cada uno de un prepolímero y una resina de poli(ácido láctico) es un peso molecular medio ponderal equivalente a poli(metacrilato de metilo) estándar, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) usando hexafluoroisopropanol como disolvente.

15 El prepolímero cristalizado tiene preferiblemente una viscosidad inherente, medida a 25°C usando una disolución de o-clorofenol, en un intervalo de 0,36 a 1,60 dg/g, y más preferiblemente de 0,50 a 1,25 dl/g.

20 La pureza óptica y el peso molecular medio ponderal del prepolímero antes y después de la etapa de cristalización son casi mantenidos.

25 Es necesario que el prepolímero cristalizado tenga una entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) en un intervalo de 4 a 50 J/g. La entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) del prepolímero cristalizado es preferiblemente 9 J/g o más, más preferiblemente 14 J/g o más, y de manera particularmente preferible 20 J/g o más, porque es menos probable que ocurra una fusión tras la polimerización en fase sólida. La entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) es preferiblemente 45 J/g o menos, y más preferiblemente 40 J/g o menos, porque la polimerización en fase sólida tiene lugar eficazmente. No se prefiere que la entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) sea menos que 4 J/g, dado que el prepolímero tiene una baja concentración terminal debido a una región amorfa demasiado grande en el prepolímero cristalizado, la polimerización en fase sólida no avanza suficientemente. No se prefiere que la entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) sea más que 50 J/g, dado que el grado de cristalinidad aumenta notablemente en la etapa de polimerización en fase sólida y la cadena molecular es restringida excesivamente, la frecuencia de contacto de los extremos disminuye y por tanto el peso molecular alcanza el límite en una reacción de polimerización en fase sólida. En la presente invención, el uso del prepolímero cristalizado que tiene la entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) en el intervalo anterior permite la exhibición de una alta polimerizabilidad en fase sólida para obtener una resina de poli(ácido láctico) de alto peso molecular que es particularmente excelente en moldeabilidad y propiedades mecánicas. La entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) es la entalpía de un pico de fusión por aumento de temperatura medida por un calorímetro de barrido diferencial (DSC).

35 Los presentes inventores han encontrado también que el intervalo preferible de la entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) del prepolímero cristalizado es influido por la pureza óptica (Ea (%)) del prepolímero cristalizado. A saber, para obtener una resina de poli(ácido láctico) de alto peso molecular, una relación entre la entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) y la pureza óptica (Ea (%)) satisface preferiblemente la expresión de desigualdad (1), más preferiblemente la expresión de desigualdad (4), y aún más preferiblemente la expresión de desigualdad (5).

$$24 \leq \Delta H_{ma} (J/g) + (100 - Ea (\%)) / 2 \leq 53 \quad (1)$$

$$29 \leq \Delta H_{ma} (J/g) + (100 - Ea (\%)) / 2 \leq 49 \quad (4)$$

$$34 \leq \Delta H_{ma} (J/g) + (100 - Ea (\%)) / 2 \leq 44 \quad (5)$$

45 Se describirán a continuación métodos para producir un prepolímero cristalizado y una resina de poli(ácido láctico). En la presente invención, usando ácido láctico como materia prima, se produce un prepolímero de poli(ácido láctico) por policondensación directa. Se prefiere usar, como materia prima, ácido láctico que contiene alcoholes en la cantidad total de 70 ppm o menos, ácidos orgánicos en la cantidad total de 800 ppm o menos, aldehídos la cantidad total de 50 ppm o menos, y ésteres en la cantidad total de 400 ppm o menos como impurezas.

50 La pureza óptica del ácido láctico a ser usado es preferiblemente 60% o más, más preferiblemente 70% o más, porque es menos probable que ocurra la fusión tras la polimerización en fase sólida y se consigue un rendimiento satisfactorio, aún más preferiblemente 80% o más, porque la cristalización ocurre fácilmente, de manera particularmente preferible 84% o más porque es fácilmente obtenible un polímero de alto peso molecular, y lo más preferiblemente 88% o más.

55 Para ajustar la pureza óptica del ácido láctico en el intervalo anterior, cuando el ácido láctico es L-ácido láctico, el contenido de D-ácido láctico es preferiblemente 20% en moles o menos, más preferiblemente 15% en moles o

menos, aún más preferiblemente 10% en moles o menos, de manera particularmente preferible 8% en moles o menos, y lo más preferiblemente 6% en moles o menos. Cuando el ácido láctico es D-ácido láctico, el contenido de L-ácido láctico es preferiblemente 20% en moles o menos, más preferiblemente 15% en moles o menos, aún más preferiblemente 10% en moles o menos, de manera particularmente preferible 8% en moles o menos, y lo más preferiblemente 6% en moles o menos. También es posible disminuir la pureza óptica por racemización tras la polimerización en estado fundido.

En la presente invención, con respecto a la resina de poli(ácido láctico), pueden copolimerizarse otros componentes excepto para L-ácido láctico o D-ácido láctico, siempre y cuando los rendimientos de la resina de poli(ácido láctico) obtenida no sean perjudicados. Los ejemplos de otros componentes incluyen ácido carboxílico polihidroxiado, alcohol polihidroxiado, ácido hidroxicarboxílico, lactona y similares. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen ácidos carboxílicos polihidroxiados tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 5-sodiosulfosoftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido 5-tetrabutilfosfoniosulfosoftálico, y ácido furandicarboxílico, o derivados de los mismos; alcoholes polihidroxiados tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, isosorbida, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, trimetilolpropano, alcohol polihidroxiado obtenido añadiendo óxido de etileno u óxido de propileno a pentaeritritol, alcohol polihidroxiado aromático obtenido por una reacción de adición de bisfenol con óxido de etileno, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol, o derivados de los mismos; ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido glicólico, ácido 3-hidroxibutírico, ácido 4-hidroxibutírico, ácido 4-hidroxi-valérico y ácido 6-hidroxicaproico; lactonas tales como glicolida,  $\epsilon$ -caprolactona glicolida,  $\epsilon$ -caprolactona,  $\beta$ -propiolactona,  $\delta$ -butirolactona,  $\beta$ - o  $\gamma$ -butirolactona, pivalolactona, y  $\delta$ -valerolactona; y similares.

No hay limitación particular en el método para producir un prepolímero, y el prepolímero puede producirse mediante una policondensación directa conocida usando ácido láctico como materia prima. Puede usarse una polimerización discontinua o bien continua, y es preferible la polimerización continua porque el contenido de carboxilo terminal puede ser disminuido, y también los efectos de mejorar la fluidez y la resistencia a la hidrólisis son potenciados. En la presente invención, el producto obtenido por polimerización en estado fundido se llama prepolímero, el producto obtenido cristalizando un prepolímero se llama prepolímero cristalizado, y el producto obtenido por polimerización en fase sólida de un prepolímero cristalizado se llama resina de poli(ácido láctico).

Primero, se describirá la etapa de polimerización en estado fundido. Un catalizador de polimerización es preferiblemente un compuesto seleccionado de un compuesto de estaño, un compuesto de titanio, un compuesto de plomo, un compuesto de cinc, un compuesto de cobalto, un compuesto de hierro, un compuesto de litio, un compuesto de tierra rara, un compuesto de antimonio, un compuesto de bismuto, un compuesto que contiene azufre, que contiene azufre que tiene un número de oxidación de +5 o más, y un compuesto de fósforo, porque es obtenible una resina de poli(ácido láctico) que tiene un alto peso molecular. El catalizador es más preferiblemente un compuesto seleccionado de un compuesto de estaño, un compuesto de titanio, un compuesto de tierra rara, un compuesto que contiene azufre, que contiene azufre que tiene un número de oxidación de +5 o más, y un compuesto de fósforo. El catalizador es aún más preferiblemente una sal de estaño de un ácido carboxílico orgánico, que tiene dos ligandos, porque es posible obtener una resina de poli(ácido láctico) que es excelente también en termoestabilidad y tonalidad de color, y de manera particularmente preferible acetato de estaño(II) u oclato de estaño(II). El compuesto que contiene azufre, que contiene azufre que tiene un número de oxidación de +5 o más, es preferiblemente un compuesto de ácido sulfónico. También es posible usar dos o más catalizadores en combinación. Cuando se usan catalizadores en combinación, se prefiere usar uno o más catalizadores seleccionados de compuestos de estaño y uno o más catalizadores seleccionados de compuestos que contienen azufre, que contienen azufre que tiene un número de oxidación de +5 o más.

No hay limitación particular en la cantidad de adición del catalizador, y el catalizador se añade preferiblemente en la cantidad de 0,0001 a 2 partes en peso, más preferiblemente 0,001 a 1 parte en peso, aún más preferiblemente 0,005 a 0,5 partes en peso, y de manera particularmente preferible 0,01 a 0,3 partes en peso, en base a 100 partes en peso de la resina de poli(ácido láctico).

Cuando se usa como catalizador un compuesto que contiene azufre, que contiene azufre que tiene un número de oxidación de +5 o más, la cantidad de adición es preferiblemente de 30 a 3.000 ppm, más preferiblemente de 35 a 2.700 ppm, aún más preferiblemente de 40 a 2.500 ppm, y de manera particularmente preferible de 45 a 2.200 ppm en términos de un átomo de azufre en base a materia(s) prima(s) (L-ácido láctico y/o D-ácido láctico, etc.), porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto.

Con respecto al programa de tiempo de la adición del catalizador, se añade preferiblemente en el inicio de la etapa de polimerización en estado fundido, o durante la etapa de polimerización en estado fundido, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) de peso molecular alto.

No hay limitación particular en las condiciones de reacción de la etapa de polimerización en estado fundido, y la etapa de polimerización en estado fundido se realiza preferiblemente a una temperatura de 140 a 180°C como temperatura de reacción sustancial, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un alto peso molecular, más preferiblemente una temperatura de 145 a 175°C, porque es posible obtener

eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que es también excelente en tonalidad de color, y aún más preferiblemente a una temperatura de 140 a 170°C. La etapa de polimerización en estado fundido puede realizarse en una condición de temperatura de única etapa, donde la temperatura es mantenida a una temperatura dada, o bien una condición de temperatura multietapas donde la temperatura es cambiada por etapas a dos etapas o más multietapas, y se realiza preferiblemente en una condición de temperatura de dos etapas o multietapas, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y un punto de fusión alto. Por ejemplo, es posible ilustrar un método en el que se realiza una reacción a una temperatura de 140 a 160°C, y después se realiza una reacción a una temperatura de 160 a 180°C.

La etapa de polimerización en estado fundido se realiza preferiblemente en una presión de 0,13 a 130 kPa como presión de reacción sustancial, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto, más preferiblemente 1 a 100 kPa, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que es excelente también en tonalidad de color, aún más preferiblemente 10 a 90 kPa, todavía más preferiblemente 10 a 80 kPa, y de manera particularmente preferible 20 a 70 kPa. La etapa de polimerización en estado fundido puede realizarse en una condición de una única etapa, donde la presión es mantenida a una presión dada, o bien una condición de presión multietapas, donde la presión es cambiada por etapas a dos o más etapas, y se realiza preferiblemente a una presión en una condición de dos etapas o más, porque puede conseguirse un aumento en el peso molecular y la tonalidad de color es excelente. Por ejemplo, es posible ilustrar un método en el que se realiza una reacción bajo una presión de 13,3 a 66,6 kPa, y después se realiza una reacción bajo una presión de 1,3 a 6,5 kPa. Se prefiere también hacer reaccionar en una corriente de un gas inerte tal como nitrógeno.

Se prefiere que la etapa de polimerización en estado fundido se realice continuamente en condiciones de reacción que incluyan al menos condiciones de dos etapas, a saber, una condición a una temperatura de 140°C a 160°C bajo una presión de 13,3 a 66,6 kPa, y una condición a una temperatura 160°C a 180°C bajo una presión de 1,3 a 6,5 kPa.

La etapa de polimerización en estado fundido se realiza preferiblemente durante un tiempo de reacción de 0,5 a 50 horas. La etapa de polimerización en estado fundido se realiza preferiblemente durante un tiempo de reacción de 1 a 45 horas, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que es también excelente en tonalidad de color, más preferiblemente 2 a 40 horas, aún más preferiblemente 3 a 35 horas, y de manera particularmente preferible 4 a 30 horas. En el caso de realizar la etapa de polimerización en estado fundido a la temperatura bajo la presión bajo una condición de dos o más multietapas, por ejemplo, es posible ilustrar un método en el que se realiza una reacción a una temperatura de 140 a 160°C bajo una presión de 13,3 a 66,6 kPa para un tiempo de reacción de 2 a 15 horas, y después se realiza una reacción a una temperatura de 160 a 180°C bajo una presión de 1,3 a 6,5 kPa durante un tiempo de reacción de 2 a 15 horas. Incluso en el caso de realizarse a la temperatura bajo la presión bajo una condición de dos o más multietapas, el total del tiempo de reacción de la etapa de polimerización en estado fundido es preferiblemente de 0,5 a 50 horas.

En el caso de que la etapa de polimerización en estado fundido se realice mediante un método discontinuo, el tiempo requerido para alcanzar una temperatura de reacción sustancial desde la temperatura ambiente está preferiblemente dentro de 30% del tiempo de etapa, más preferiblemente dentro de 20%, y aún más preferiblemente dentro de 10%. El tiempo requerido para alcanzar una presión de reacción sustancial desde la presión normal está preferiblemente dentro de 50% del tiempo de etapa, más preferiblemente dentro de 40%, y aún más preferiblemente dentro de 30%.

No hay limitación particular en un recipiente de reacción a ser usado en la etapa de polimerización en estado fundido, y es posible usar, por ejemplo, un recipiente de reacción de tipo recipiente agitador, un recipiente de reacción de tipo mezclador, un recipiente de reacción de tipo columna, un recipiente de reacción de tipo extrusor, y similares. Se prefiere usar un aparato en el que esté conectado un recipiente de reacción a un condensador de reflujo, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que es excelente también en alto peso molecular y tonalidad de color. El condensador de reflujo está conectado preferiblemente a la parte superior del recipiente de reacción, y, más preferiblemente, está conectada una bomba de vacío al condensador de reflujo. El condensador de reflujo sirve para separar los componentes volátiles, e incluye una sección de vaporización que tiene una función de retirar una parte de los componentes volátiles del sistema de reacción, y una sección de condensación que tiene la función de devolver una parte de los componentes volátiles al sistema de reacción. Específicamente, puede usarse cualquier condensador de reflujo, siempre y cuando tenga la función de retirar agua entre los componentes volátiles, y devolver ácido láctico y lactida o un polímero de bajo peso molecular de los mismos al recipiente de reacción de la etapa de polimerización en estado fundido. Aquí, los ejemplos del condensador que constituye la sección de condensación incluyen un condensador de tipo tubería doble, un condensador de tipo multitubería, un condensador de tipo bobina, un condensador de tipo placa, un condensador de tipo placa y aleta, un condensador de tipo centrífugo, un condensador de tipo forro y similares. El recipiente de reacción puede incluir una cámara de reacción, o puede estar compuesto de dos o más cámaras de reacción divididas por una placa de división, y está compuesto preferiblemente de dos o más cámaras de reacción, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto.

No hay limitación particular en el método en el que el prepolímero formado en la etapa de polimerización en estado fundido se extrae del recipiente de reacción después de completarse la reacción, y los ejemplos del mismo incluyen un método de extracción por extrusión con un gas inerte tal como nitrógeno, un método de extracción por una bomba de engranaje y similares. En vista de las propiedades de manejo de un prepolímero de viscosidad baja, el método es preferiblemente un método de extracción por extrusión con un gas inerte tal como nitrógeno.

A continuación, se describirá la etapa de cristalización. El prepolímero obtenido en la etapa de prepolimerización en estado fundido está en estado amorfo, dado que no se observa entalpía de fusión de cristales. El prepolímero no puede ser sometido a polimerización en fase sólida, dado que se funde cuando se calienta en estado amorfo. Por lo tanto, se realiza un tratamiento de cristalización del prepolímero después de la etapa de polimerización en estado fundido y antes del inicio de la etapa de polimerización en fase sólida, para obtener un prepolímero cristalizado.

Los ejemplos del método del tratamiento de cristalización incluyen, pero no se limitan a; un método en el que se realiza un tratamiento con calor en una fase gaseosa tal como nitrógeno o aire, o una fase líquida tal como agua o etanol a una temperatura de tratamiento de cristalización; un método en el que se disuelve un prepolímero en un disolvente para formar una disolución, seguido de la vaporización del disolvente; un método en el que se pone en contacto un prepolímero con un disolvente; un método en el que se aplica(n) un cizallamiento o una presión en un estado donde un prepolímero está fundido, porque es posible cristalizar hasta la entalpía de fusión de cristales objetivo en un tiempo corto.

El método en el que se aplica(n) un cizallamiento o una presión en un estado donde un prepolímero está fundido es preferiblemente un método en el que un prepolímero está retenido en una máquina de fusión bajo un cizallamiento y/o presión aplicados. El prepolímero obtenido en la etapa de polimerización en estado fundido puede ser cargado en una máquina de fusión en estado fundido sin causar solidificación, seguido de la aplicación de cizallamiento y/o presión, o el prepolímero obtenido en la etapa de polimerización en estado fundido puede ser solidificado y cargado en una máquina de fusión, seguido de refusión y aplicación adicional de cizallamiento y/o presión. Se prefiere que el prepolímero obtenido en la etapa de polimerización en estado fundido se cargue en una máquina de fusión, seguido de la aplicación de cizallamiento y/o presión, porque la etapa puede ser simplificada.

La máquina de fusión no está limitada, siempre y cuando pueda aplicar cizallamiento o presión, y es posible usar un tanque de polimerización, un amasador, un mezclador Banbury, un extrusor de husillo simple, un extrusor de doble husillo, una máquina de moldeo por inyección y similares. La máquina de fusión es preferiblemente un extrusor de husillo simple o un extrusor de doble husillo.

La temperatura en el caso de la cristalización es preferiblemente de 70°C a 140°C, más preferiblemente de un punto de fusión de 80°C a 140°C, aún más preferiblemente de 90°C a 135°C, y de manera particularmente preferible de 100°C a 130°C, porque es posible cristalizar hasta alcanzar la entalpía de fusión de cristales objetivo en un tiempo corto. La temperatura de la máquina de fusión se ajusta habitualmente a un punto de fusión + 20°C o superior, para que una resina se funda para que exhiba una fluidez satisfactoria. No se prefiere retener a una temperatura más alta que 140°C, dado que la resina se refunde incluso cuando se forma un cristal. No se prefiere cristalizar a una temperatura más baja que 70°C, dado que un avance excesivo de la cristalización puede causar un aumento en una entalpía de fusión de cristales hasta más que 50 J/g del prepolímero cristalizado obtenido, dando como resultado el deterioro de la polimerizabilidad en fase sólida.

El tiempo de retención del prepolímero en la máquina de fusión es preferiblemente de 0,5 minutos a 10 minutos, más preferiblemente de 0,5 minutos a 5 minutos, y de manera particularmente preferible de 0,5 minutos a 3 minutos. No se prefiere que el tiempo de retención sea menor que 0,5 minutos, dado que puede ocurrir una cristalización insuficiente. No se prefiere tampoco que el tiempo de retención sea más que 10 minutos, dado que puede ser probable que la retención cause una descomposición de la resina.

La aplicación de cizallamiento tras la retención puede causar una orientación molecular de una resina fundida, permitiendo así una cristalización notablemente rápida, preferiblemente. En este momento, una velocidad de cizallamiento está preferiblemente en un intervalo de 10 a 400/segundo. No se prefiere que la velocidad de cizallamiento sea menos que 10/segundo, dado que la velocidad de cristalización puede disminuir. No se prefiere que la velocidad de cizallamiento sea más que 400/segundo, la temperatura de la resina puede aumentar debido a calentamiento por cizallamiento, y por tanto es probable que ocurra una descomposición térmica.

La aplicación de presión tras la retención puede acelerar la cristalización de una resina fundida, permitiendo así la formación de un prepolímero cristalizado que tiene tanto una fluidez como una cristalinidad satisfactorias cuando la presión está particularmente en un intervalo de 0,05 a 10 MPa, preferiblemente. No se prefiere que la presión sea menos que 0,05 MPa ni más que 10 MPa, dado que la velocidad de cristalización puede disminuir.

Se prefiere particularmente satisfacer simultáneamente la velocidad de cizallamiento de 10 a 400/segundo y la presión de 0,05 a 10 MPa, dado que la velocidad de cristalización puede aumentar más.

El prepolímero cristalizado así producido puede ser granulado mediante una cortadora subacuática o una cortadora caliente después de la descarga de la máquina de fusión. También es posible granular mediante una cortadora de hilos después de descargar el prepolímero cristalizado, formarlo hasta una hebra y enfriarlo después.

Como se mencionó anteriormente, después de completarse la etapa de polimerización en estado fundido, el prepolímero es cristalizado aplicando un cizallamiento y/o presión bajo condiciones de temperatura específicas, y puede obtenerse fácilmente así un prepolímero cristalizado incluso en el caso de un prepolímero con una baja velocidad de cristalización, para obtener gránulos que son excelentes en polimerizabilidad en fase sólida y tienen un alto grado de cristalinidad.

A continuación, se describirá la etapa de polimerización en fase sólida. La etapa de polimerización en fase sólida se realiza preferiblemente a una temperatura de un punto de fusión o más baja de un prepolímero cristalizado. La etapa de polimerización en fase sólida se realiza preferiblemente a una temperatura de 70 a 155°C, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y es también excelente en tonalidad de color, más preferiblemente 80 a 155°C, y aún más preferiblemente 90 a 150°C. Particularmente, una temperatura final de la etapa de polimerización en fase sólida es preferiblemente de 130 a 155°C, y más preferiblemente de 140 a 150°C. No se prefiere que la temperatura de polimerización en fase sólida sea más baja que 70°C, dado que la actividad de polimerización es insuficiente y la polimerización en fase sólida avanza lentamente, conduciendo a una disminución en productividad. No se prefiere que la temperatura de polimerización en fase sólida sea más alta que 155°C, dado que es probable que los gránulos se fusionen debido a la fusión de un cristal, conduciendo a una disminución en el rendimiento.

La etapa de polimerización en fase sólida puede realizarse bajo una condición de temperatura de una única etapa, o bien una condición de temperatura de dos o más multietapas. La etapa de polimerización en fase sólida puede realizarse bajo una condición de dos o más multietapas porque se consigue fácilmente un aumento en el peso molecular en un tiempo corto, y también la tonalidad de color es excelente, y más preferiblemente la temperatura es cambiada por etapas según avanza la reacción. Una anchura de subida de temperatura entre las etapas respectivas es preferiblemente 15°C o menor, más preferiblemente 10°C o menor, y aún más preferiblemente 5°C o menor. En el caso de que la polimerización en fase sólida se realice en multietapas, se prefiere que la polimerización en fase sólida se realice continuamente en condiciones que incluyan al menos dos etapas de la condición a 70°C a 140°C y la condición a 140°C a 155°C, porque la fusión de los gránulos no ocurre y la polimerización en fase sólida avanza eficazmente, obteniendo así una resina de poli(ácido láctico) de alto peso molecular.

La etapa de polimerización en fase sólida se realiza preferiblemente durante un tiempo de reacción de 1 a 100 horas, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y un punto de fusión alto, y es también excelente en resistencia al estrechamiento por contracción y resistencia a la hidrólisis. La etapa de polimerización en fase sólida se realiza preferiblemente durante un tiempo de reacción de 3 a 80 horas, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que es también excelente en tonalidad de color, más preferiblemente 5 a 50 horas, y aún más preferiblemente 10 a 30 horas.

En el caso de que la etapa de polimerización en fase sólida se realice bajo una condición de temperatura multietapas, por ejemplo, es posible ilustrar un método en el que se realiza una primera etapa a una temperatura de 70 a 140°C durante 1 a 50 horas, y después se realiza una segunda etapa a una temperatura de 140 a 155°C durante 1 a 50 horas. Se prefiere más que se realice una primera etapa a una temperatura de 70 a 140°C durante 5 a 30 horas y se realice una segunda etapa a una temperatura de 140 a 150°C durante 5 a 60 horas, y después se realice una tercera etapa a una temperatura de 150 a 155°C durante 10 a 60 horas, porque se consigue fácilmente un aumento en el peso molecular en un tiempo corto, y también la tonalidad de color es excelente. Incluso cuando la etapa de polimerización en fase sólida se realiza en una condición de temperatura multietapas, el total del tiempo de reacción de la etapa de polimerización en fase sólida es preferiblemente de 1 a 100 horas.

Con respecto a la condición de temperatura de la etapa de polimerización en fase sólida, la temperatura puede ser elevada continuamente en lugar de usar un método de elevación de la temperatura multietapas en el que una temperatura es mantenida a una temperatura dada en cada etapa como se mencionó anteriormente. Por ejemplo, es posible ilustrar un método en el que se eleva una temperatura de 110°C a 150°C a lo largo de 20 horas a una velocidad de 2°C por hora, y después se mantiene la temperatura a 150°C. En el caso de que la temperatura se eleve continuamente, una velocidad de elevación de la temperatura es preferiblemente 10°C o menos por hora.

La condición de presión de la etapa de polimerización en fase sólida no está limitada particularmente, y puede ser cualquiera de una condición de presión reducida, una condición de presión normal y una condición de presión elevada. La condición de presión es preferiblemente una condición de presión reducida o una condición de presión normal, porque es posible obtener eficazmente una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto. En caso de que la etapa de polimerización en fase sólida se realice en una condición de presión reducida, la etapa de polimerización en fase sólida se realiza preferiblemente bajo una presión de 0,13 a 1.300 Pa. La etapa de polimerización en fase sólida se realiza preferiblemente bajo una presión de 1 a 1.000 Pa, más preferiblemente 10 a 900 Pa, aún más preferiblemente 100 a 800 Pa, y de manera particularmente preferible 500 a 700 Pa. La etapa de polimerización en fase sólida puede realizarse en condiciones de presión de una única etapa o una condición de presión de dos etapas o multietapas, preferiblemente una condición de presión multietapas. Por ejemplo, es posible ilustrar una reacción que se realiza bajo una presión de 700 a 1.300 Pa, y después se realiza una reacción bajo una presión de 0,13 a 700 Pa. Se realiza preferiblemente una reacción en una corriente de un gas inerte tal como nitrógeno seco, y un caudal es preferiblemente de 0,01 a 200 l/minuto, más preferiblemente 0,1 a 150 l/minuto, y de manera particularmente preferible de 0,5 a 100 l/minuto, por 1 kg de un prepolímero.

La forma de un prepolímero cristalizado usado en la etapa de polimerización en fase sólida no está limitada particularmente, y puede ser cualquiera de un trozo masivo, una película, un gránulo y un polvo, y preferiblemente un gránulo o un polvo. El gránulo se refiere a un prepolímero cristalizado que tiene una forma esférica, una forma de esferoide prolato, una forma esférica superficial, una forma de placa, una forma de barra, una forma cercana a la misma, una forma amorfa y otras formas arbitrarias, que tienen cada una un diámetro máximo de aproximadamente 1 a 10 mm, especialmente aproximadamente 1,2 a 8 mm, y principalmente aproximadamente 1,5 a 6 mm. El gránulo se llama también astilla, como otro nombre. En el caso de un polvo, un diámetro medio de partícula es preferiblemente de 0,01 a 5 mm, y más preferiblemente de 0,1 a 1 mm, porque es posible realizar eficazmente la polimerización en fase sólida. Una forma de gránulo es particularmente excelente en productividad en el caso de que se realice la polimerización en fase sólida, y ejerce un alto efecto.

La etapa de polimerización en fase sólida puede realizarse por un método discontinuo o bien un método continuo. Es posible usar, como recipiente de reacción, un recipiente de reacción de tipo recipiente agitador, un recipiente de reacción de tipo mezclador, y un recipiente de reacción de tipo columna, y pueden usarse en combinación dos o más tipos de estos recipientes de reacción. En vista de la productividad, la etapa de polimerización en fase sólida se realiza preferiblemente por un método continuo.

La resina de poli(ácido láctico) de la presente invención obtenida por la etapa de polimerización en fase sólida tiene una pureza óptica (Eb) en un intervalo de 60 a 94%, más preferiblemente de 70 a 92%, en vista de la excelente procesabilidad en estado fundido, aún más preferiblemente de 80 a 92% en vista de la excelente apariencia de un artículo moldeado, y de manera particularmente preferible de 84 a 92%. No se prefiere que la pureza óptica sea menos que 60%, dado que la resistencia a la hidrólisis puede deteriorarse. No se prefiere que la pureza óptica sea más que 94%, dado que es necesario aumentar una temperatura de moldeo tras el procesamiento en estado fundido, y por tanto es probable que ocurra una apariencia deficiente de un artículo moldeado.

La pureza óptica (Eb) es el valor a ser determinado a partir del contenido de L-ácido láctico l y el contenido de D-ácido láctico d en el componente de ácido láctico entero, medido usando cromatografía líquida después de hidrolizar el prepolímero cristalizado en una unidad de monómero, mediante la siguiente ecuación (A).

$$Eb = |l - d| / (l + d) \times 100 (\%) \quad (A).$$

Cuando la resina de poli(ácido láctico) es poli-L-ácido láctico, incluye preferiblemente 3% en moles o más y 20% en moles o menos, más preferiblemente 4% en moles o más y 15% en moles o menos, aún más preferiblemente 4% en moles o más y 10% en moles o menos, y de manera particularmente preferible 4% en moles o más y 8% en moles o menos de una unidad D-ácido láctico.

Cuando la resina de poli(ácido láctico) es poli-D-ácido láctico, incluye preferiblemente 3% en moles o más y 20% en moles o menos, más preferiblemente 4% en moles o más y 15% en moles o menos, aún más preferiblemente 4% en moles o más y 10% en moles o menos, y de manera particularmente preferible 4% en moles o más y 8% en moles o menos de una unidad L-ácido láctico.

La resina de poli(ácido láctico) de la presente invención es preferiblemente un copolímero compuesto de una unidad L-ácido láctico y una unidad D-ácido láctico, teniendo cada una el contenido preferido mencionado anteriormente, o también puede ser una mezcla de un poli-L-ácido láctico y un poli-D-ácido láctico.

El peso molecular medio ponderal de la resina de poli(ácido láctico) de la presente invención está preferiblemente en un intervalo de 150.000 a 300.000, en vista de las excelentes propiedades mecánicas, más preferiblemente de 180.000 a 300.000, en vista de la excelente moldeabilidad y propiedades mecánicas, y aún más preferiblemente de 200.000 a 300.000, en vista de la excelente moldeabilidad, propiedades mecánicas y resistencia al estrechamiento por contracción. No se prefiere que el peso molecular medio ponderal sea menos que 150.000, dado que las propiedades mecánicas son inferiores, y también la resistencia al estrechamiento por contracción se deteriora.

La resina de poli(ácido láctico) de la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares de 2,2 o más, preferiblemente 2,4 o más, en vista de la supresión del estrechamiento por contracción, aún más preferiblemente 2,6 o más, y todavía más preferiblemente 2,8 o más. El límite superior de la distribución de pesos moleculares no está limitado particularmente, y es preferiblemente 5 o menos, en vista de la excelente procesabilidad en estado fundido y productividad, y más preferiblemente 4 o menos. Se prefiere que la distribución de pesos moleculares esté en el intervalo anterior, dado que es posible obtener una resina de poli(ácido láctico) que es excelente en resistencia al estrechamiento por contracción y resistencia a la hidrólisis. Un peso molecular medio ponderal y un peso molecular medio numérico son los valores de peso molecular medio ponderal y peso molecular medio numérico equivalentes a poli(metacrilato de metilo) estándar de un prepolímero y una resina de poli(ácido láctico), y se determinan por la medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando hexafluoroisopropanol como disolvente. La distribución de pesos moleculares es una relación de un peso molecular medio ponderal a un peso molecular medio numérico.

En la presente invención, es posible obtener una resina de poli(ácido láctico) que tiene una pureza óptica (Eb), un peso molecular medio ponderal y una distribución de pesos moleculares, estando cada uno en el intervalo preferido mencionado anteriormente, por polimerización en fase sólida de un prepolímero cristalizado que tiene una pureza

óptica específica (Ea), un peso molecular medio ponderal y una entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ), estando cada uno en el intervalo preferido mencionado anteriormente.

5 El punto de fusión ( $T_m$ ), que se observa en la 1ª ejecución cuando se eleva una temperatura de 30°C a 200°C a una velocidad de subida de temperatura de 20°C/minuto usando un calorímetro de barrido diferencial, de la resina de poli(ácido láctico) está preferiblemente en un intervalo de 150 a 190°C, porque la procesabilidad en estado fundido es excelente y la apariencia de un artículo moldeado llega a ser satisfactoria, y más preferiblemente de 160 a 180°C. No se prefiere que la resina de poli(ácido láctico) tenga un punto de fusión menor que 150°C, dado que un cristal se funde parcialmente tras la polimerización en fase sólida y es probable que los gránulos se fusionen, conduciendo a una disminución en el rendimiento. No se prefiere que una resina de poli(ácido láctico) tenga un punto de fusión mayor que 190°C, dado que es necesario aumentar una temperatura de moldeo tras el procesamiento en estado fundido, y por tanto es probable que ocurra una apariencia deficiente de un artículo moldeado.

15 Una entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{mb}$ ), que se observa en la 1ª ejecución cuando se eleva una temperatura de 30°C a 200°C a una velocidad de subida de temperatura de 20°C/minuto usando un calorímetro de barrido diferencial, de la resina de poli(ácido láctico) está preferiblemente en un intervalo de 60 a 98 J/g, en vista de la excelente resistencia a la hidrólisis, y más preferiblemente de 65 a 90 J/g. No se prefiere que  $\Delta H_{mb}$  sea menos que 60 J/g, dado que la resistencia a la hidrólisis es inferior. Es posible obtener una resina de poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto y es excelente en resistencia a la hidrólisis y procesabilidad en estado fundido, incluso cuando la resina de poli(ácido láctico) tiene una pureza óptica baja ajustando el punto de fusión y  $\Delta H_{mb}$  de la resina de poli(ácido láctico) en el intervalo anterior.

20 Un método específico para la medida de una entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{mb}$ ) es como sigue. Una entalpía de fusión de cristales que se observa en la 1ª ejecución cuando una temperatura de 10 mg de una muestra se eleva de 30°C a 200°C a una velocidad de subida de temperatura de 20°C/minuto usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC7) fabricado por PERKIN ELMER, Inc., de un prepolímero cristalizado se designó como  $T_m$ , y una entalpía de fusión de cristales se designó como  $\Delta H_{mb}$ .

25 La resina de poli(ácido láctico) satisface preferiblemente la expresión de desigualdad (2), más preferiblemente la expresión de desigualdad (6), y aún más preferiblemente la expresión de desigualdad (7), porque se obtienen una resistencia a la hidrólisis y una procesabilidad en estado fundido altas.

$$(\Delta H_{mb} - \Delta H_{mc}) > 50 \text{ (J/g)} \quad (2)$$

$$(\Delta H_{mb} - \Delta H_{mc}) > 60 \text{ (J/g)} \quad (6)$$

30  $(\Delta H_{mb} - \Delta H_{mc}) > 70 \text{ (J/g)} \quad (7)$

35 Una entalpía de fusión de cristales de una resina de poli(ácido láctico) que se observa en la 2ª ejecución cuando una temperatura de una muestra se eleva de 30°C a 200°C a una velocidad de 20°C/minuto y es mantenida a 200°C durante 5 minutos, seguido de una bajada de temperatura de 200°C a 30°C a una velocidad de bajada de temperatura de 20°C/minuto, manteniendo a 30°C durante 1 minuto y una subida de temperatura adicional de 30°C a 200°C a una velocidad de subida de temperatura de 20°C/minuto, se designó como  $\Delta H_{mc}$ .

40 Los presentes inventores han encontrado también que el intervalo preferible de la entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{mb}$ ) de la resina de poli(ácido láctico) es influida por la pureza óptica ( $E_b$  (%)) de la resina de poli(ácido láctico). A saber, una relación entre la entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{mb}$ ) y la pureza óptica ( $E_b$  (%)) satisface preferiblemente la expresión de desigualdad (3), en vista de la excelente cristalinidad, más preferiblemente la expresión de desigualdad (8), y aún más preferiblemente la expresión de desigualdad (9), en vista de la excelente resistencia a la hidrólisis.

$$\Delta H_{mb} \text{ (J/g)} + 0,25 (100 - E_b \text{ (%)}) \geq 60 \quad (3)$$

$$\Delta H_{mb} \text{ (J/g)} + 0,25 (100 - E_b \text{ (%)}) \geq 65 \quad (8)$$

$$\Delta H_{mb} \text{ (J/g)} + 0,25 (100 - E_b \text{ (%)}) \geq 70 \quad (9)$$

45 Para obtener una resina de poli(ácido láctico) que tiene una excelente termoestabilidad, se añade preferiblemente un estabilizante en el inicio de la etapa de polimerización en estado fundido, durante la etapa de polimerización en estado fundido, o después de completarse la polimerización en fase sólida.

50 Los ejemplos del estabilizante incluyen un compuesto que contiene azufre, que contiene azufre que tiene un número de oxidación menor que +5, un compuesto de fósforo, un compuesto de cetona aromática, un compuesto hidrocarbonado que tiene un anillo aromático, un ácido dicarboxílico alifático, un diol alifático, un compuesto hidrocarbonado alicíclico, fenoles impedidos, vitaminas, triazoles, derivados de hidrazina y similares, y puede usarse una pluralidad de estos estabilizantes. Se prefiere que contenga al menos uno seleccionado de entre un compuesto que contiene azufre, que contiene azufre que tiene un número de oxidación menor que +5, un compuesto de fósforo, un compuesto de cetona aromática, un compuesto hidrocarbonado que tiene un anillo aromático, un ácido

dicarboxílico alifático, un diol alifático y un compuesto hidrocarbonado alicíclico. El compuesto que contiene azufre que contiene azufre que tiene un número de oxidación menor que +5 es preferiblemente difenilsulfona, ácido sulfuroso, sulfito de sodio, azufre o "Sumilizer (marca registrada)" TPD (tetrakis( $\beta$ -lauril-tio-propionato) de pentaeritritol) fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd. De estos compuestos de fósforo, un compuesto de fósforo inorgánico es preferiblemente un compuesto de ácido fosfórico o un compuesto de ácido fosforoso. El compuesto de fósforo orgánico es preferiblemente un compuesto de fosfato o u compuesto de fosfito. Los ejemplos específicos preferibles del compuesto de fósforo inorgánico incluyen ácido fosfórico, ácido fosforoso, fosfato de sodio y fosfato de sodio; y los ejemplos específicos preferibles del compuesto de fósforo orgánico incluyen "Adekastab (marca registrada)" AX-71 (fosfato de dioctadecilo), PEP-8 (difosfito de diestearilpentaeritritol), PEP-36 (fosfito de neopentatetraailbis(2,6-t-butil-4-metilfenilo)), HP-10 (2,2'-metilenbis(4,6-di-t-butil-1-feniloxi)(2-etilhexiloxi)fósforo), PEP-24G (difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol), 3010 (fosfito de triisodecilo) y TPP (fosfito de trifenilo) fabricados por ADEKA CORPORATION; "Irgafos (marca registrada)" 168 (fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo)) fabricado por Ciba Specialty Chemicals; y Limited HCA (9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido) fabricado por SANKO Company. El compuesto de fósforo inorgánico es preferiblemente un compuesto de fósforo en el que un átomo de fósforo está unido directamente a átomos de carbono que constituyen un anillo aromático, y de manera particularmente preferible HCA (9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido) fabricado por SANKO Company Limited. El compuesto de cetona aromática es de manera particularmente preferible 1,4-dibenzoilbenceno o benzofenona. El compuesto hidrocarbonado que tiene un anillo aromático es preferiblemente trifenilmetano, el ácido dicarboxílico alifático es preferiblemente ácido oxálico, el diol alifático es preferiblemente hexanodiol, y el compuesto hidrocarbonado alicíclico es de manera particularmente preferible 1,2-dimetilciclohexano.

La cantidad de adición del estabilizante no está limitada particularmente, y es preferiblemente de 0,001 a 2 partes en peso, más preferiblemente de 0,01 a 1 parte en peso, aún más preferiblemente de 0,05 a 0,5 partes en peso, y lo más preferiblemente de 0,08 a 0,3 partes en peso, en base a 100 partes en peso de la resina de poli(ácido láctico), en vista de la excelente termoestabilidad. No hay limitación particular en el programa de tiempo de la adición del estabilizante, y el estabilizante puede añadirse en el inicio o después de completarse cada una de la etapa de polimerización en estado fundido y la etapa de polimerización en fase sólida. El estabilizante se añade preferiblemente en la etapa de polimerización en estado fundido, porque es posible obtener una resina de poli(ácido láctico) de peso molecular alto.

Se prefiere también añadir el estabilizante después de completarse la etapa de polimerización en fase sólida, porque es posible obtener una resina de poli(ácido láctico) que tiene una excelente termoestabilidad. En ese caso, el método para añadir un estabilizante no está limitado particularmente, y los ejemplos del mismo incluyen un método en el que se amasan en estado fundido una resina de poli(ácido láctico) y un estabilizante, un método en el que se disuelve un estabilizante en un disolvente, seguido de una mezcla y retirada posterior del disolvente, y similares. El método es preferiblemente un método en el que se amasan en estado fundido una resina de poli(ácido láctico) y un estabilizante, porque es posible producir eficazmente. El método de amasado en estado fundido puede ser un método discontinuo o bien un método continuo. Es posible usar, como aparato, un extrusor de husillo simple, un extrusor de doble husillo, un extrusor de multihusillo, un "plastomill", un amasador, un reactor de tipo agitador equipado con un dispositivo reductor de la presión, y similares. Se prefiere usar un extrusor de husillo simple o un extrusor de doble husillo, porque es posible amasar eficazmente y uniformemente. La temperatura a la que se añade el estabilizante es preferiblemente de 160 a 200°C, y más preferiblemente de 170 a 190°C, en vista de las excelentes propiedades mecánicas. La presión a la que se añade el estabilizante puede ser cualquiera de presión reducida, presión normal y presión elevada, y preferiblemente presión reducida, porque un gas generado puede ser retirado tras el amasado en estado fundido. Con respecto a las condiciones atmosféricas en el amasado en estado fundido, puede usarse la atmósfera, o bien una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno. El amasado en estado fundido se realiza preferiblemente en una atmósfera de un gas inerte, porque es posible reducir la cantidad de un gas generado en el amasado en estado fundido.

En el caso de una mezcla en un disolvente, se usa un disolvente capaz de disolver un polímero y un monómero. Es posible usar, como disolvente, por ejemplo, cloroforno, cloruro de metileno, acetónitrilo y similares. No hay limitación particular en el método en el que se retira el disolvente en el caso de que el disolvente deba ser retirado después de la mezcla. Por ejemplo, es posible usar un método en el que un disolvente es vaporizado a temperatura ambiente, y un método en el que un disolvente es vaporizado a presión reducida a un punto de ebullición o superior del disolvente.

A la resina de poli(ácido láctico) de la presente invención, pueden añadirse cargas y otros aditivos, siempre y cuando el rasgo de la presente invención no sea perjudicado. No hay limitación particular en la carga, y es posible usar cualquier carga, por ejemplo, cargas fibrosas, tubulares, en polvo y granulares. Específicamente, es posible usar, como carga, cargas fibrosas tales como fibra de vidrio, fibra de carbono, pelusa de titanato de potasio, pelusa de óxido de cinc, pelusa de carbonato de calcio, pelusa de wollastonita, pelusa de borato de aluminio, fibra de aramida, fibra de alúmina, fibra de carburo de silicio, fibra de cerámica, fibra de asbesto, fibra de yeso y fibra de metal; sales de ácido silícico tales como talco, wollastonita, zeolita, sericita, mica, caolín, arcilla, pirofillita, bentonita, asbesto y silicato de alúmina; óxidos metálicos tales como óxido de silicio, óxido de magnesio, alúmina, hidróxido de circonio, óxido de titanio y óxido de hierro; carbonatos tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio y dolomita, y sulfatos metálicos tales como sulfato de calcio y sulfato de bario; hidróxidos metálicos tales como perlas de vidrio, perlas de cerámica, nitruro de boro, carburo de silicio, fosfato de calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio e

5 hidróxido de aluminio; cargas no fibrosas tales como copo de vidrio, polvo de vidrio, negro de humo y sílice, y grafito; minerales de arcilla a base de esmectita tales como montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, hectorita y sauconita; diversos minerales de arcilla tales como vermiculita, halloysita, kanemita, kenyaite, fosfato de circonio y fosfato de titanio; silicatos en capas representados por mica hinchable tal como fluorotaeniolita de tipo Li, fluorotaeniolita de tipo Na, fluoromica tetracíclica de tipo Na, y fluoromica tetracíclica de tipo Li; y similares.

10 Los ejemplos de otros aditivos incluyen antioxidantes (por ejemplo, antioxidantes a base de fósforo, antioxidantes a base de fenoles impedidos), absorbentes de UV (por ejemplo, resorcinol, salicilato), inhibidores de la coloración (fosfito, hipofosfito, etc.), lubricantes y liberadores del molde (ácido esteárico, ácido montanoico y una sal metálica de los mismos, un éster de los mismos, un hemiéster de los mismos, alcohol estearílico, estearamida y cera de polietileno, etc.), colorantes (tintes, pigmentos, etc.), negro de humo como agentes conductores o colorantes, agentes de nucleación, plastificantes, retardantes de llama (retardantes de llama a base de bromo, retardantes de llama a base de fósforo, fósforo rojo, retardantes de llama a base de silicona, etc.), auxiliares de retardantes de llama y agentes antiestáticos.

15 La resina de poli(ácido láctico) de la presente invención puede mezclarse con otras resinas, siempre y cuando el objeto de la presente invención no sea perjudicado. Es posible usar, como otras resinas, por ejemplo, al menos una seleccionada de resinas termoplásticas tales como polietileno, polipropileno, una resina acrílica, una resina de estireno, poliamida, una resina de poli(sulfuro de fenileno), una resina de policarbonato, una resina de poli(éter étercetona), poliéster, polisulfona, poli(óxido de fenileno), poliacetato, poliimida y poliéterimida; resinas termoendurecibles tales como resina de fenol, una resina de melamina, una resina de poliéster, una resina de silicona y una resina epoxi; o resinas termoplásticas blandas tales como un copolímero de etileno/metacrilato de glicidilo, un elastómero de poliéster, un elastómero de poliamida, un terpolímero de etileno/propileno, y un copolímero de etileno/buteno-1.

20 La composición de resina de poli(ácido láctico) obtenida por el método de producción de la presente invención tiene un peso molecular alto incluso después de fusión en caliente y solidificación posterior en el caso de ser procesada hasta un artículo moldeado, y es fácil formar una resina de poli(ácido láctico) que es excelente en resistencia al estrechamiento por contracción en el procesamiento en estado fundido.

25 La composición de resina de poli(ácido láctico) de la presente invención puede usarse ampliamente para un 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 por vacío/presión, artículos moldeados por soplado, y materiales compuestos con otros materiales, y estos artículos moldeados son útiles para materiales agrícolas, materiales hortícolas, materiales de pesca, materiales de edificación/construcción, materiales de papelería, suministros médicos, piezas de automóviles, piezas eléctricas y electrónicas, u otras aplicaciones. La composición de resina de poli(ácido láctico) de la presente invención es particularmente adecuada para ser procesada hasta una película o una lámina.

### 35 Ejemplos

La presente invención se describirá específicamente por medio de Ejemplos. En los Ejemplos, las partes son en peso.

#### (1) Peso molecular medio ponderal, peso molecular medio numérico, distribución de pesos moleculares

40 Los valores de peso molecular medio ponderal y peso molecular medio numérico equivalente a poli(metacrilato de metilo) estándar de un prepolímero y una resina de poli(ácido láctico) se determinaron por la medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La distribución de pesos moleculares es el valor representado por una relación de un peso molecular medio ponderal a un peso molecular medio numérico. La medida mediante GPC se realizó usando un refractómetro diferencial WATERS410 fabricado por WATERS Corporation como detector, un cromatógrafo de líquidos de alta resolución MODEL510 como bomba, y una columna en la que están conectados en serie Shodex GPC HFIP-806M y Shodex GPC HFIP-LG. Bajo condiciones de medida de un caudal de 0,5 ml/minuto, la medida se realizó inyectando 0,1 ml de una disolución que tenía una concentración de muestra de 1 mg/ml como muestra de medida preparada usando hexafluoroisopropanol como disolvente.

#### (2) Pureza óptica (E)

50 Se determinó una pureza óptica de cada uno de un prepolímero y una resina de poli(ácido láctico) de la siguiente manera. Se hidrolizó una muestra de medida en un disolvente mixto de una disolución acuosa de hidróxido de sodio 1N y metanol a 60°C durante 5 horas. La disolución de monómero obtenida se neutralizó con ácido clorhídrico 1N, y después se diluyó con una disolución acuosa de sulfato de cobre 0,5 g/l para obtener una disolución que tenía una concentración de muestra de 0,4 mg/ml. A partir del contenido de L-ácido láctico I y el contenido de D-ácido láctico d obtenidos por la medida de la disolución obtenida mediante una cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con una columna de resolución óptica unida a la misma, se determinó una pureza óptica (E) representada por la siguiente ecuación (A).

$$Ea = |l - d| / (l + d) \times 100 (\%) \quad (A)$$

La medida de HPLC se realizó usando LC Nexera de velocidad ultra-alta, fabricado por Shimadzu Corporation, y usando SUMICHIRAL OA-6100, fabricado por Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. como columna de resolución óptica. Bajo condiciones de medida de un caudal de 0,5 ml/minuto, se usó una disolución acuosa de sulfato de cobre 0,5 g/l como disolvente de fase móvil, y se usó agua ultrapura como disolvente de limpieza del muestreador.

5 (3) Polimerizabilidad en fase sólida

Se midió un peso molecular medio ponderal de una resina de poli(ácido láctico) obtenida por polimerización en fase sólida por el método (1) mencionado anteriormente. El caso donde el peso molecular medio ponderal es 150.000 o más se calificó como "A", y el caso donde el peso molecular medio ponderal es menos que 150.000 se calificó como "B".

10 (4) Fusibilidad de los gránulos

Se confirmó visualmente un estado de los gránulos de resina de poli(ácido láctico) obtenida por polimerización en fase sólida. El caso donde no ocurrió fusión después de la polimerización en fase sólida se calificó como "A", y el caso donde ocurrió fusión después de la polimerización en fase sólida se calificó como "B".

(5) Característica de calor

15 Usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC7) fabricado por PERKIN ELMER, Inc., se midió la característica de calor de cada uno de un prepolímero y una resina de poli(ácido láctico). Una entalpía de fusión de cristales, determinada cuando se elevó una temperatura de 10 mg de una muestra de 30°C a 200°C a una velocidad de 20°C/minuto en una atmósfera de nitrógeno, de un prepolímero cristalizado, se designó como  $\Delta H_{ma}$ . Una temperatura de fusión de cristales de una resina de poli(ácido láctico) medida de la misma manera se designó como  $T_m$ , y una entalpía de fusión de cristales se designó como  $\Delta H_{mb}$ . Después de medir la entalpía de fusión de cristales  $\Delta H_{mb}$ , una entalpía de fusión de cristales, determinada en el caso de mantener posteriormente una temperatura a 200°C durante 5 minutos, seguido de una bajada de temperatura de 200°C a 30°C a una velocidad de bajada de temperatura de 20°C/minuto, y una subida de temperatura posterior de 30°C a 200°C a una velocidad de subida de temperatura de 20°C/minuto, de una resina de poli(ácido láctico) se designó como  $\Delta H_{mc}$ .

25 (6) Resistencia a la hidrólisis

Usando una cámara de temperatura y humedad constantes fabricada por ESPEC CORP., se dejó que 50 mg de una resina de poli(ácido láctico), después de someterla a una polimerización en fase sólida, sufriera un tratamiento de calor-humedad bajo las condiciones de una temperatura de 60°C y una humedad relativa de 95% durante 24 horas, y después se midió por el método (1) anterior un peso molecular medio ponderal de la resina de poli(ácido láctico) antes y después del tratamiento. El caso donde la retención del peso molecular medio ponderal de la resina de poli(ácido láctico) después del tratamiento, en base al peso molecular medio ponderal de la resina de poli(ácido láctico) antes del tratamiento, es 95% o más, se calificó como "A", el caso donde la retención del peso molecular medio ponderal es menos que 95% a 85% o más se calificó como "B", el caso donde la retención del peso molecular medio ponderal es menos que 85% a 75% o más se calificó como "C", y el caso donde la retención del peso molecular medio ponderal es menos que 75% se calificó como "D".

(7) Moldeabilidad 1

Usando un extrusor de husillo simple (30 mmφ) equipado con una boquilla en T que medía 100 mm de anchura de boquilla y 1 mm de anchura de labio, y un primer rodillo que tenía una temperatura superficial de 50°C, un segundo rodillo que tenía una temperatura superficial de 60°C y un tercer rodillo que tenía una temperatura superficial de 40°C como rodillos de enfriamiento, se sometió una resina de poli(ácido láctico) a moldeo por extrusión a una temperatura de cilindro de 210°C, una velocidad de husillo de 80 rpm, una temperatura de boquilla en T de 210°C, una velocidad de extrusión de 1 m/minuto, y una velocidad de recogida de 1 m/minuto para producir una lámina. El caso donde la lámina obtenida tiene una superficie lisa se calificó como "A", el caso donde la lámina obtenida tiene rugosidad en una superficie se calificó como "B", y el caso donde la lámina obtenida tiene rugosidad y desgarró en una superficie se calificó como "C".

(8) Resistencia al estrechamiento por contracción

Usando una máquina de moldeo a vacío, se calentó una lámina obtenida en (7) bajo las condiciones de una temperatura de calentamiento de 100°C, y un tiempo de calentamiento de 60 segundos, y después la lámina se adhirió íntimamente a un molde a una temperatura de molde de 40°C y, al mismo tiempo, la presión dentro del molde se redujo para obtener un recipiente con forma de columna que medía 6 cm de diámetro interno y 10 cm de profundidad. El caso donde una lámina apenas causa estrechamiento por contracción se calificó como "A", el caso donde una lámina causa un ligero estrechamiento por contracción, pero puede moldearse se calificó como "B", y el caso donde una lámina causa estrechamiento por contracción, pero puede moldearse escasamente se calificó como "C", y el caso donde una lámina causa estrechamiento por contracción y no puede moldearse se calificó como "D".

55 (9) Moldeabilidad 2

5 Usando un extrusor de husillo simple (57 mmφ) equipado con una boquilla en T que medía 300 mm de anchura de boquilla y 0,5 mm de anchura de labio, y un primer rodillo que tenía una temperatura superficial de 50°C, un segundo rodillo que tenía una temperatura superficial de 60°C y un tercer rodillo que tenía una temperatura superficial de 40°C como rodillos de enfriamiento, se sometió una resina de poli(ácido láctico) a moldeo por extrusión a una velocidad de husillo de 80 rpm, una temperatura de moldeo predeterminada (temperatura de cilindro, temperatura de boquilla en T), una velocidad de extrusión de 1 m/minuto, y una velocidad de recogida de 1 m/minuto para producir una lámina. El caso donde se obtuvo una lámina se calificó como "A", y el caso donde no se obtuvo una lámina se calificó como "B".

(10) Apariencia del artículo moldeado

10 El caso donde una lámina obtenida en (9) tiene una apariencia satisfactoria se calificó como "A", y el caso donde se observan arrugas en una lámina se calificó como "B".

Ejemplo de Producción 1

15 En un recipiente de reacción equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se cargaron 97 partes de una disolución acuosa de L-ácido láctico al 90% y 3 partes de una disolución acuosa de D-ácido láctico al 90%. Después de ajustar la temperatura del recipiente de reacción a 150°C, se ajustó la presión a 800 Pa reduciendo gradualmente la presión en el sistema, y después se realizó una reacción durante 3,5 horas a la vez que se retiraba agua. Después de eso, se añadieron como catalizadores 0,08 partes de acetato de estaño(II) y 0,22 partes de ácido metanosulfónico, y después se realizó una reacción de polimerización a una temperatura de 170°C y una presión de 400 Pa durante 6 horas para obtener un prepolímero (A-1) que tenía un Mw de 23.000 y una pureza óptica de 92%.

20 Ejemplo de Producción 2

De la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que la disolución acuosa de ácido láctico a ser usada se cambió a 95 partes de una disolución acuosa de L-ácido láctico al 90% y 5 partes de una disolución acuosa de D-ácido láctico al 90%, un prepolímero (A-2) que tenía un Mw de 21.000 y una pureza óptica de 88%.

Ejemplo de Producción 3

25 De la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que la temperatura de polimerización después de la deshidratación se cambió a 200°C y el tiempo de polimerización se cambió a 15 horas, se obtuvo un prepolímero (A-3) que tenía un Mw de 42.000 y una pureza óptica de 82%.

Ejemplo de Producción 4

30 De la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que la temperatura de polimerización después de la deshidratación se cambió a 200°C y el tiempo de polimerización se cambió a 25 horas, se obtuvo un prepolímero (A-4) que tenía un Mw de 65.000 y una pureza óptica de 76%.

Ejemplo de Producción 5

35 De la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que la disolución acuosa de ácido láctico a ser usada se cambió a 88 partes de una disolución acuosa de L-ácido láctico al 90% y 11 partes de una disolución acuosa de D-ácido láctico al 90%, y el tiempo de polimerización después de la deshidratación se cambió a 2 horas, se obtuvo un prepolímero (A-5) que tenía un Mw de 3.000 y una pureza óptica de 76%.

Ejemplo de Producción 6

40 De la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que la disolución acuosa de ácido láctico a ser usada se cambió a 93 partes de una disolución acuosa de L-ácido láctico al 90% y 7 partes de una disolución acuosa de D-ácido láctico al 90%, y el tiempo de polimerización después de la deshidratación se cambió a 60 horas, se obtuvo un prepolímero (A-6) que tenía un Mw de 104.000 y una pureza óptica de 82%.

Ejemplo de Producción 7

45 De la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que la disolución acuosa de ácido láctico a ser usada se cambió a 100 partes de una disolución acuosa de L-ácido láctico al 90%, se obtuvo un prepolímero (A-7) que tenía un Mw de 20.000 y una pureza óptica de 98%.

Ejemplo de Producción 8

50 De la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que la disolución acuosa de ácido láctico a ser usada se cambió a 78 partes de una disolución acuosa de L-ácido láctico al 90% y 22 partes de una disolución acuosa de D-ácido láctico al 90%, se obtuvo un prepolímero (A-8) que tenía un Mw de 25.000 y una pureza óptica de 54%.

Ejemplo 1

5 El prepolímero obtenido en el Ejemplo de Producción 1 se cristalizó usando un extrusor de doble husillo de tipo TEX30 (L/D = 45,5) fabricado por The Japan Steel Works, Ltd. Estaba provista una sección de plastificación ajustada a una temperatura de 160°C en una sección de L/D = 10 desde una entrada de suministro de resina del extrusor, y estaba provista una sección de cristalización ajustada a una temperatura mostrada en la Tabla 1 en una sección de L/D = 35,5 desde la sección de plastificación. Un elemento de husillo de la sección de cristalización estaba dotado de un bloque amasador que tenía una longitud de L/D = 4 usando una pluralidad de discos amasadores en combinación en dos posiciones para dar un husillo capaz de aplicar cizallamiento.

10 Se suministró el prepolímero a la entrada de suministro de resina del extrusor y se cristalizó bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1 y, después de enfriar el prepolímero cristalizado descargado en la forma de una hebra a través de un agujero de descarga del extrusor, el prepolímero cristalizado se granuló mediante un cortador de hebras. El peso molecular medio ponderal, la pureza óptica y la entalpía de fusión de cristales de los gránulos obtenidos del prepolímero cristalizado son como se muestra en la Tabla 1. Posteriormente, los gránulos obtenidos del prepolímero cristalizado se calentaron continuamente de 110°C a 150°C a lo largo de 20 horas bajo una presión de 50 Pa (velocidad de subida de temperatura de 2°C por hora) y después se sometieron a una polimerización en fase sólida a 150°C durante 40 horas. El peso molecular medio ponderal de la resina de poli(ácido láctico) obtenida se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

		Ejemplo							
Prepolimero		1	2	3	4	5	6	7	8
Condiciones de cristalización	Temperatura de plastificación	160	145	140	140	140	160	160	160
	Temperatura de cristalización	120	110	110	100	90	110	90	80
	Velocidad de cizallamiento	150	50	150	150	150	150	150	150
	Tiempo de retención	1	1	1	1	2	1	1	1
Prepolimero cristalizado	Peso molecular medio ponderal	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,1	4,2	6,5
	Pureza óptica	92	92	92	92	92	88	82	76
	Entalpía de fusión de cristales $\Delta H_m$	33	29	38	41	47	28	30	34
	$\Delta H_m (J/g) + (100 - E_a (\%)) / 2$	37	33	42	45	51	34	39	46
Condiciones de polimerización en fase sólida	Temperatura de polimerización final	150	150	150	150	150	150	150	150
	Tiempo de polimerización	60	60	60	60	60	60	60	60
	Peso molecular medio ponderal	25	22	21	17	15	23	22	19
Resina de poli(ácido láctico)	Polimerizabilidad en fase sólida	A	A	A	A	A	A	A	A
	Fusibilidad de los gránulos	A	A	A	A	A	A	A	A

## Ejemplos 2 a 8, Ejemplos Comparativos 1 a 7

Se realizó una operación de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el prepolímero, las condiciones de cristalización y las condiciones de polimerización en fase sólida a ser usadas son como se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2. Como se muestra en la Tabla 1 y la Tabla 2, en el Ejemplo Comparativo 1, dado que el prepolímero tiene un peso molecular medio ponderal demasiado bajo, la polimerización en fase sólida no avanzó suficientemente. En el Ejemplo Comparativo 2, el prepolímero tiene un peso molecular medio ponderal demasiado alto, la polimerización en fase sólida no avanzó suficientemente. En el Ejemplo Comparativo 3, dado que el prepolímero tiene una pureza óptica demasiado alta, la polimerización en fase sólida no avanzó suficientemente. En el Ejemplo Comparativo 4, dado que el prepolímero tiene una pureza óptica demasiado baja, el prepolímero no se cristalizó incluso cuando se aplicó cizallamiento, y por tanto la polimerización en fase sólida apenas avanzó. En el Ejemplo Comparativo 5, dado que se aplicó un débil cizallamiento al prepolímero en la etapa de cristalización y la entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) del prepolímero cristalizado es menos que 4 J/g, esto es, la cristalización no ocurrió suficientemente, dando como resultado una polimerizabilidad en fase sólida baja. En el Ejemplo Comparativo 6 y el Ejemplo Comparativo 7, dado que la entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) del prepolímero cristalizado excede de 50 J/g, el peso molecular alcanzó el límite, dando como resultado una polimerizabilidad en fase sólida baja. Comparando el Ejemplo 1 con el Ejemplo 5, el Ejemplo 1, que es un aspecto con una entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) más preferible, exhibió una polimerizabilidad en fase sólida alta.

Tabla 2

		Ejemplo Comparativo						
Prepolímero		1	2	3	4	5	6	7
Condiciones de cristalización	Temperatura de plastificación	140	180	180	A-8	A-1	160	160
	Temperatura de cristalización	70	130	140	70	145	60	120
	Velocidad de cizallamiento	150	150	150	150	5	150	150
	Tiempo de retención	1	1	1	1	1	1	15
Prepolímero cristalizado	Peso molecular medio ponderal	0,3	10,4	2,0	2,5	2,3	2,3	2,3
	Pureza óptica	76	82	98	54	92	92	92
	Entalpía de fusión de cristales $\Delta H_m$	15	42	29	8	0	52	55
	$\Delta H_m (J/g) + (100 - E_a (\%)) / 2$	27	51	30	31	4	56	59
Condiciones de polimerización en fase sólida	Temperatura de polimerización final	150	150	150	150	150	150	150
	Tiempo de polimerización	60	60	60	60	60	60	60
Resina de poli(ácido láctico)	Peso molecular medio ponderal	3	14	11	4	2	13	12
	Polimerizabilidad en fase sólida	B	B	B	B	B	B	B
	Fusibilidad de los gránulos	B	A	A	B	B	A	A

Ejemplos 9 a 16, Ejemplos Comparativos 8 a 14

5 Con respecto a las resinas de poli(ácido láctico) obtenidas en los Ejemplos 1 a 8 y los Ejemplos Comparativos 1 a 7, se midieron de la misma manera el peso molecular, la pureza óptica, la característica de calor, la resistencia a la hidrólisis, la moldeabilidad y la resistencia al estrechamiento por contracción. Los resultados se muestran en la Tabla 3 y la Tabla 4. Como se muestra en la Tabla 3 y la Tabla 4, se observaron una resistencia a la hidrólisis, moldeabilidad y resistencia al estrechamiento por contracción altas en todos los Ejemplos 9 a 16, mientras que no pudieron obtenerse características suficientes en todos los Ejemplos Comparativos 8 a 14. Es evidente que los Ejemplos son excelentes.

Tabla 3

		Ejemplo								
		9	10	11	12	13	14	15	16	
Resina de poli(ácido láctico)		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	
Peso molecular medio ponderal	x 10.000	25	22	21	17	15	23	22	19	
Distribución de pesos moleculares		2,6	2,6	2,6	2,5	2,5	2,7	2,6	2,5	
Pureza óptica	%	92	92	92	92	92	88	82	76	
Punto de fusión Tm 1ª ejecución	°C	171	170	169	170	172	168	162	155	
Entalpía de fusión de cristales ΔHmb	J/g	75	73	73	85	88	81	66	64	
Punto de fusión Tm 2ª ejecución	°C	154	153	155	155	157	-	-	-	
Entalpía de fusión de cristales ΔHmc	J/g	2	4	5	10	13	-	-	-	
ΔHmb - ΔHmc	J/g	73	69	68	75	75	81	66	64	
ΔHmb (J/g) + 0,25 x (100 - Eb (%))		77	75	75	87	90	84	71	70	
Resistencia a la hidrólisis		A	A	A	A	A	A	B	B	
Moideabilidad 1		A	A	A	A	A	A	A	A	
Resistencia al estrechamiento por contracción		A	A	A	A	A	A	A	A	

Tabla 4

		Ejemplo Comparativo						
		8	9	10	11	12	13	14
Resina de poli(ácido láctico)		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7
Peso molecular medio ponderal	x 10.000	3	14	11	4	2	13	12
Distribución de pesos moleculares		1,6	2,5	2,3	1,6	1,5	2,3	2,3
Pureza óptica	%	76	82	98	54	92	92	92
Punto de fusión Tm 1ª ejecución	°C	-	156	181	-	133	169	174
Entalpia de fusión de cristales ΔHmb	J/g	-	75	87	-	4	91	96
Punto de fusión Tm 2ª ejecución	°C	-	-	169	-	132	158	161
Entalpia de fusión de cristales ΔHmc	J/g	-	-	44	-	1	17	26
ΔHmb - ΔHmc	J/g	0	75	43	0	3	74	70
ΔHmb (J/g) + 0,25 x (100 - Eb (%))		6	80	88	12	6	93	98
Resistencia a la hidrólisis		D	A	A	D	D	A	A
Moideabilidad 1		C	C	B	C	C	C	C
Resistencia al estrechamiento por contracción		D	A	C	D	D	B	B

Ejemplo Comparativo 15

5 En un recipiente de reacción equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se cargaron 50 partes de L-lactida que tenía una pureza óptica de 92% y se disolvieron uniformemente en una atmósfera de nitrógeno a 120°C. La temperatura se ajustó a 150°C, seguido de la adición de 0,02 partes de octilato de estaño(II) y además una reacción durante 2 horas de reacción para obtener un poli-L-ácido láctico. Con respecto a la resina de poli(ácido láctico) obtenida, se midieron de la siguiente manera el peso molecular, la pureza óptica, la característica de calor, la resistencia a la hidrólisis, la moldeabilidad y la resistencia al estrechamiento por contracción. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

		Ejemplo Comparativo 15	Ejemplo Comparativo 16	Ejemplo Comparativo 17	
Resina de poli(ácido láctico)	Peso molecular medio ponderal	x 10.000	23	25	25
	Distribución de pesos moleculares		1,9	2,1	2,1
	Pureza óptica	%	92	76	97
	Punto de fusión Tm 1ª ejecución	°C	153	-	166
	Entalpía de fusión de cristales ΔHmb	J/g	24	-	30
	Punto de fusión Tm 2ª ejecución	°C	-	-	-
	Entalpía de fusión de cristales ΔHmc	J/g	-	-	-
	ΔHmb - ΔHmc	J/g	24	0	30
	ΔHmb (J/g) + 0,25 x (100 - Eb (%))		26	6	31
	Resistencia a la hidrólisis		D	D	C
	Moldeabilidad 1		A	A	A
	Resistencia al estrechamiento por contracción		D	C	C

10

Ejemplos Comparativos 16 y 17

Se realizó una operación de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 15, excepto que la pureza óptica de la lactida a ser usada se cambió a 76% en el Ejemplo Comparativo 16, y 97% en el Ejemplo Comparativo 17. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

15 Como se muestra en la Tabla 5, en los Ejemplos Comparativos 15 a 17, se obtuvieron resinas de poli(ácido láctico) por polimerización por apertura de anillo. El peso molecular medio ponderal de las resinas de poli(ácido láctico) fue grande, pero la distribución de pesos moleculares fue menos que 2,2. Estas resinas de poli(ácido láctico) fueron inferiores en resistencia al estrechamiento por contracción y fueron también inferiores en resistencia a la hidrólisis.

Ejemplo 17

20 La resina de poli(ácido láctico) (100 partes en peso) obtenida en el Ejemplo 1 se mezcló con 0,2 partes en peso de fosfato de ácido estearílico como estabilizante, y la mezcla se amasó en estado fundido a 190°C usando un extrusor

de doble husillo. La resina de poli(ácido láctico) obtenida que contenía el estabilizante se fundió a 180°C y después se moldeó de acuerdo con la descripción de la moldeabilidad 2 mencionada anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

		Ejemplo 17	Ejemplo Comparativo 18	Ejemplo Comparativo 19
Resina de poli(ácido láctico) a ser usada		Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 17	Ejemplo Comparativo 17
Temperatura de moldeo	°C	180	180	200
Moldeabilidad 2		A	B	A
Apariencia del artículo moldeado		A	-	B
Estado tras el moldeo		No se generó gas	-	Se generó gas

5

Ejemplos Comparativos 18 y 19

Se realizó una operación de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto que la resina de poli(ácido láctico) y la temperatura de moldeo a ser usadas se cambiaron como se muestra en la Tabla 6. Los resultados se muestran en la Tabla 6. Como se muestra en la Tabla 6, en el Ejemplo 17, se generó escasamente un gas debido a la baja temperatura de moldeo, y también, el artículo moldeado obtenido exhibe una apariencia satisfactoria sin causar arrugas debidas al estrechamiento por contracción. En el Ejemplo Comparativo 18, dado que una resina de poli(ácido láctico) tiene una cristalinidad alta, la resina no se fundió a una temperatura de moldeo de 180°C, y por tanto falló en realizar el moldeo. En el Ejemplo Comparativo 19, aunque pudo obtenerse un artículo moldeado ajustando una temperatura de moldeo a 200°C, se observó una apariencia deficiente tal como arrugas, debido a la alta temperatura.

10

15

**Aplicabilidad industrial**

Según la presente invención, es posible obtener una resina de poli(ácido láctico) que es excelente en moldeabilidad tras un procesamiento en estado fundido y en resistencia al estrechamiento por contracción tras un procesamiento en estado fundido, y es también excelente en resistencia a la hidrólisis.

20

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir una resina de poli(ácido láctico), que comprende la etapa de someter un prepolímero cristalizado, que es un prepolímero que incluye una unidad ácido láctico como componente principal, y tiene una pureza óptica (Ea) de 60 a 94%, un peso molecular medio ponderal de 5.000 a 100.000, y una entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) de 4 a 50 J/g, a polimerización en fase sólida, en donde la pureza óptica (Ea) se determina a partir del contenido de L-ácido láctico l y el contenido de D-ácido láctico d, medidos usando cromatografía líquida de alta resolución después de hidrolizar el prepolímero cristalizado a una unidad monomérica, mediante la siguiente ecuación (A)

$$Ea = |l - d| / (l + d) \times 100 (\%) \quad (A)$$

- 10 en donde el peso molecular medio ponderal es un peso molecular medio ponderal equivalente a poli(metacrilato de metilo) estándar, medido por cromatografía de permeación en gel usando hexafluoroisopropanol como disolvente, y en donde la entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) se determina según el método descrito en la memoria descriptiva.

- 15 2. El método para producir una resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 1, en donde la pureza óptica (Ea) y la entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{ma}$ ) del prepolímero cristalizado satisfacen la siguiente expresión de desigualdad (1).

$$24 \leq \Delta H_{ma} (J/g) + (100 - Ea (\%)) / 2 \leq 53 \quad (1)$$

- 20 3. El método para producir una resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 1 o 2, que incluye la etapa de cristalizar un prepolímero, que es un prepolímero que incluye una unidad ácido láctico como componente principal, y tiene una pureza óptica (Ea) de 60 a 94%, un peso molecular medio ponderal de 5.000 a 100.000, por retención a una temperatura en un intervalo de 70 a 140°C en una máquina de fusión bajo cizallamiento aplicado para obtener un prepolímero cristalizado.

4. El método para producir una resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 3, en donde una velocidad de cizallamiento en la máquina de fusión es de 10 a 400/segundo.

- 25 5. El método para producir una resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 3 o 4, en donde el tiempo de retención en la máquina de fusión es de 0,5 a 10 minutos.

6. El método para producir una resina de poli(ácido láctico) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la condición de temperatura de la etapa de polimerización en fase sólida está en un intervalo de 70 a 155°C.

- 30 7. Una resina de poli(ácido láctico) que tiene una pureza óptica (Eb) de 60 a 94%, un peso molecular medio ponderal de 150.000 a 300.000, y una distribución de pesos moleculares de 2,2 o más,

en donde la pureza óptica (Eb) se determina a partir del contenido de L-ácido láctico l y el contenido de D-ácido láctico d en el componente de ácido láctico entero, medidos usando cromatografía líquida después de hidrolizar el prepolímero cristalizado a una unidad monomérica, mediante la siguiente ecuación (A)

$$Ea = |l - d| / (l + d) \times 100 (\%) \quad (A)$$

- 35 y en donde el peso molecular medio ponderal y un peso molecular medio numérico son los valores de peso molecular medio ponderal y peso molecular medio numérico equivalentes a poli(metacrilato de metilo) estándar de un prepolímero y una resina de poli(ácido láctico) determinados por la medición mediante cromatografía de permeación en gel usando hexafluoroisopropanol como disolvente, y en donde la distribución de pesos moleculares es una relación de un peso molecular medio ponderal a un peso molecular medio numérico.

- 40 8. La resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 7, en donde un punto de fusión ( $T_m$ ) de la resina de poli(ácido láctico), que se observa en la 1ª ejecución cuando se eleva una temperatura de 30°C a 200°C a una velocidad de subida de temperatura de 20°C/minuto usando un calorímetro de barrido diferencial, es de 150 a 190°C, y una entalpía de fusión de cristales ( $\Delta H_{mb}$ ) es de 60 a 98 J/g.

- 45 9. La resina de poli(ácido láctico) según la reivindicación 7 o 8, que satisface la siguiente expresión de desigualdad (2):

$$(\Delta H_{mb} - \Delta H_{mc}) > 50 (J/g) \quad (2)$$

- 50 donde  $\Delta H_{mb}$  de la resina de poli(ácido láctico) se observa en la 1ª ejecución cuando una temperatura se eleva de 30°C a 200°C a una velocidad de subida de temperatura de 20°C/minuto usando un calorímetro de barrido diferencial, y una entalpía de fusión de cristales  $\Delta H_{mc}$  de la resina de poli(ácido láctico) se observa en la 2ª ejecución cuando una temperatura es mantenida posteriormente a 200°C durante 5 minutos, seguido de una bajada de temperatura de 200°C a 30°C a una velocidad de bajada de temperatura de 20°C/minuto, y una subida de

temperatura posterior de 30°C a 200°C a una velocidad de subida de temperatura de 20°C/minuto.

10. La resina de poli(ácido láctico) según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde la resina de poli(ácido láctico) satisface la siguiente expresión de desigualdad (3):

$$\Delta H_{mb} \text{ (J/g)} + 0,25 \times (100 - E_b \text{ (\%)}) \geq 60 \quad (3)$$