

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 318**

51 Int. Cl.:

C08G 63/02	(2006.01)
B29B 7/38	(2006.01)
B29B 9/06	(2006.01)
C08G 63/88	(2006.01)
C08J 3/12	(2006.01)
B29K 67/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2010 PCT/JP2010/060281**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2010 WO10147176**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2010 E 10789550 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2444439**

54 Título: **Método para producir ácido poliláctico cristalizado**

30 Prioridad:

17.06.2009 JP 2009143772

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

08.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAMAGUCHI, MITSUSHIGE;
NAOTSUKA, TAKUMA;
TAKAHASHI, YOSHITAKE;
TAKAHASHI, TORU y
OME, HIROYUKI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 685 318 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

Método para producir ácido poliláctico cristalizado

5 Área técnica

La presente invención se refiere a una resina de poliéster que tiene propiedades de cristalización satisfactorias y excelente capacidad de procesamiento, y a un método para producirla.

10 Antecedentes técnicos

Los poliésteres cristalinos, particularmente un poliéster alifático y un tereftalato de polialquileno, han sido ampliamente utilizados dado que tienen excelentes características mecánicas y resistencia térmica por cristalización. Sin embargo, entre las resinas de poliéster, una resina de ácido poliláctico tiene el problema de que presenta una baja tasa de cristalización y por lo tanto requiere un tratamiento de cristalización durante un período prolongado para obtener una cristalinidad suficiente. Por consiguiente, se han estudiado varios métodos para mejorar la cristalinidad (Documentos de patente 1 a 9). Sin embargo, todo método es un método de adición de un acelerador de cristalización como un agente de nucleación y, por lo tanto, tiene el problema de que las propiedades mecánicas de la resina se deterioran cuando se aumenta la cantidad aditiva del acelerador de cristalización potenciando la cristalinidad.

En el estado anterior de la técnica, se usó habitualmente un método en el que una resina de poliéster en estado fundido se granula mediante enfriamiento usando un baño de agua para el procesamiento de la resina de poliéster. Sin embargo, en este caso, se obtienen gránulos en un estado amorfo dado que la resina de poliéster se enfría abruptamente desde un estado fundido. Cuando estos gránulos se someten a una polimerización en fase sólida, los gránulos se fusionan entre sí en estado amorfo y, por lo tanto, requieren el paso en el que los gránulos se cristalizan realizando un tratamiento térmico de antemano. Cuando la resina de poliéster tiene un peso molecular bajo, se produce el problema de que es probable que los gránulos se fusionen entre sí en el paso de cristalización llevado a cabo de antemano, dado que la resina de poliéster tiene un punto de ablandamiento bajo. El documento de patente 6 se refiere a un método para producir un ácido poliláctico, que tiene un peso molecular promedio de más de 100 000 Da. El método comprende dos pasos, de esta manera (i) obtener un sólido amasando juntos poli(ácido L-láctico) (PLLA) y poli(ácido D-láctico) (PDLA) a una temperatura entre 160 °C y 225 °C y cristalizar el producto amasado; y (ii) fundir amasando el sólido obtenido. De acuerdo con los párrafos [0057] y [0058], el punto de fusión de PLLA y PDLA es de 180 °C. El intervalo de temperatura del paso (i) es entre 160 °C y 225 °C y el sólido obtenido se cristaliza. En consecuencia, el polímero obtenido es más bien sólido que fluido, y además se obtiene por formación de un estereocomplejo cristalino de PLLA y PDLA producido durante el amasado, de acuerdo con el párrafo [0034]. El sólido obtenido se amasa nuevamente en estado fundido en el segundo paso (ii).

El documento de patente 7 se refiere a un método para cristalizar un polímero de poliéster. De acuerdo con el párrafo [0007], el método incluye la introducción de un polímero de poliéster fundido en un medio líquido, donde la temperatura del medio líquido es mayor que la temperatura de transición vítrea del polímero de poliéster. De acuerdo con el ejemplo 1 en el párrafo [0128], los gránulos de PET amorfos se cristalizaron. De acuerdo con el párrafo [0133], se pudo obtener un alto grado de cristalinidad en un corto tiempo cuando la temperatura se ajustó a 170 °C durante la cristalización. De acuerdo con la reivindicación 57, se podría aplicar presión al medio, donde la presión es mayor de 25 PSIA.

El documento de patente 8 da a conocer un método para la cristalización de un ácido poliláctico. El método convencional dado a conocer en ese documento trata los gránulos solidificados de ácido poliláctico con calor. De acuerdo con los ejemplos 1 a 6, el tiempo de cristalización es entre 5 y 60 minutos.

El documento de patente 9 da a conocer un método para cristalizar un poliéster completamente aromático aplicando cizallamiento. Sin embargo, no menciona para nada el ácido poliláctico. Además, de acuerdo con el ejemplo 1, se obtiene un polímero solidificado aplicando cizallamiento a un poliéster aromático completamente fundido.

Por consiguiente, no se da a conocer la conversión de ácido poliláctico en un estado que tenga una cristalinidad de 10% o más y fluidez.

Documento del estado anterior de la técnica

55 Documento de patente

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N° 2001-192442
 Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N° 2009-13352
 Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N° 2009-24058
 Documento de patente 4: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N° 2009-24081
 Documento de patente 5: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N° 2009-67856
 Documento de patente 6: Solicitud de patente europea N° 2 116 575 A1 según el artículo 54(3) EPC.
 Documento de patente 7: Solicitud de patente europea N° EP 1 522 395 A2
 Documento de patente 8: Solicitud de patente japonesa N° JP 8165339 A
 Documento de patente 9: Solicitud de patente japonesa N° JP 2003-048970 A

Divulgación de la invención

Problemas a resolver mediante la invención

5 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir una resina de poliéster que tenga una excelente capacidad de procesamiento en estado fundido y también propiedades de cristalización satisfactorias.

Medios para resolver los problemas

10 Como resultado de un estudio intensivo para lograr resolver dicho problema, la presente invención emplea los medios siguientes.

15 Es decir, la presente invención proporciona un método para producir un ácido poliláctico cristalizado como el definido en la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependientes 2 a 12 que incluye el paso de cristalización que consiste en aplicar un cizallamiento y/o una presión a un poliéster de un poliéster alifático a una temperatura entre ($T_m - 70\text{ }^\circ\text{C}$) y ($T_m + 20\text{ }^\circ\text{C}$), donde T_m es un punto de fusión del poliéster, convirtiendo así el poliéster en un estado que tiene una cristalinidad de 10% o más y fluidez, y el poliéster cristalizado obtenido mediante el mismo.

20 Efecto de la invención

20 De acuerdo con la presente invención, se puede obtener un poliéster cristalizado que tenga fluidez a pesar de tener una estructura cristalina. El poliéster cristalizado de la presente invención tiene una fluidez moderada por medio de la cristalización y por lo tanto puede proporcionar un artículo moldeado con una excelente capacidad de procesamiento en estado fundido y también una alta cristalinidad. Dado que no es necesario realizar el paso de cristalización de antemano cuando se realiza la polimerización en fase sólida, la presente invención es adecuada para la producción de un poliéster de alto peso molecular por polimerización en fase sólida.

Modos para llevar a cabo la invención

30 El método para producir un poliéster cristalizado de la presente invención se caracteriza porque el poliéster cristalizado como materia prima se produce a través del paso de cristalización que consiste en aplicar un cizallamiento y/o una presión a una temperatura entre ($T_m - 70\text{ }^\circ\text{C}$) y ($T_m + 20\text{ }^\circ\text{C}$), donde T_m es un punto de fusión del poliéster, mediante lo cual se convierte el poliéster en un estado en que tiene una cristalinidad de 10% o más y fluidez.

35 El punto de fusión (T_m) del poliéster como materia prima es una temperatura máxima de un pico de fusión de cristalización, que aparece cuando la medición se realiza a una velocidad de aumento de la temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ utilizando un calorímetro diferencial de barrido.

40 La cristalinidad del poliéster cristalizado obtenido es preferentemente de 15% o más, más preferentemente de 20% o más, y muy preferentemente de 30% o más. La cristalinidad es preferentemente de 70% o menos.

45 La cristalinidad se mide mediante el procedimiento siguiente. Un polímero a una temperatura dentro del intervalo de ($T_m - 70\text{ }^\circ\text{C}$) a ($T_m + 20\text{ }^\circ\text{C}$) en un estado que tiene fluidez, se enfría con agua helada o nitrógeno líquido para congelar una estructura cristalina, y se mide una difracción de rayos X gran angular, y luego se mide la cristalinidad de una relación de área entre una región de halo de una porción amorfa y una región de pico de difracción de una porción cristalina.

50 En el juicio del grado de cristalización, la entalpía de cristalización al aumentar la temperatura (AH_c) obtenida midiendo con un calorímetro diferencial de barrido, y el valor calculado como tasa de cristalización a partir de la fórmula siguiente usando el valor de entalpía de fusión cristalina (AH_m) son útiles como indicadores:

$$\left[\frac{(AH_m - AH_c)}{AH_m} \right] \times 100 \quad (\%)$$

55 donde AH_m indica la entalpía de fusión cristalina de un artículo moldeado, y AH_c indica una entalpía de cristalización al aumentar la temperatura de un artículo moldeado.

60 El estado en el que el polímero tiene fluidez es un estado en el que el polímero fluye en estado fundido sin solidificarse en forma de un polvo o sólido. El hecho de que el polímero tenga fluidez se puede observar visualmente. La viscosidad en estado fundido del polímero que tiene fluidez se puede medir usando un reómetro en línea montado en una máquina de fusión. Cuando se utiliza un reómetro fuera de línea, es posible medir fijando una temperatura arbitraria y con cizallamiento.

En el estado en el que el polímero tiene fluidez, la viscosidad en el estado fundido es preferentemente de $10\ 000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ o menos, más preferentemente de $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ o menos, y muy preferentemente de $700\text{ Pa}\cdot\text{s}$ o menos. La viscosidad

en el estado fundido es preferentemente de 0,001 Pas o más, más preferentemente de 0,01 Pas o más, y muy preferentemente de 0,1 Pas o más.

5 El poliéster cristalizado de la presente invención tiene un efecto tal que la estabilidad de flujo y la capacidad de procesamiento mejoran, dado que la tensión de la masa fundida incrementa por cristalización mientras se mantiene la fluidez. Particularmente, cuando se usa un oligómero o un prepolímero como el poliéster a suministrar, el efecto anterior se vuelve notable. En el estado anterior de la técnica, cuando se usaba el oligómero o prepolímero, existía un problema con la capacidad de procesamiento en estado fundido, por ejemplo, es probable que el oligómero o prepolímero experimentara una reducción tras la fusión, ya que tiene una baja viscosidad en estado fundido. Sin embargo, de acuerdo con el método de la presente invención, incluso en el caso de un poliéster de bajo peso molecular tal como el oligómero o prepolímero, se obtiene un poliéster cristalizado que tiene excelente estabilidad de flujo y capacidad de procesamiento.

15 Habitualmente el poliéster cristalizado no tiene fluidez y, por ejemplo, cuando el poliéster se cristaliza en una extrusora, la extrusora se detiene o el poliéster es expulsado como una forma solidificada indeterminada o polvo por solidificación. Sin embargo, el poliéster cristalizado de la presente invención tiene fluidez estable y por lo tanto puede ser procesado en una forma determinada tal como está.

20 Como se describió antes, es posible cristalizar fácilmente incluso un poliéster alifático con una baja tasa de cristalización y un oligómero o prepolímero de bajo peso molecular aplicando un cizallamiento y/o una presión a un poliéster como materia prima bajo condiciones de temperatura específicas para cristalizar el poliéster. También es posible obtener gránulos con alta cristalinidad, lo que fue difícil en el estado anterior de la técnica. En el estado anterior de la técnica, dado que el poliéster se enfriaba en caso de obtener gránulos después de haber completado el paso de polimerización del poliéster, sólo se podían obtener gránulos que casi no tenían estructura cristalina, en un estado amorfo. Por lo tanto, se requirió la etapa de realizar una cristalización por calentamiento antes de usarlo en los pasos posteriores tales como el procesamiento en estado fundido y la polimerización en fase sólida. Sin embargo, existía el problema de que los gránulos se fusionaban entre sí en la etapa de cristalización por calor. El poliéster cristalizado de la presente invención tiene alta cristalinidad mientras que mantiene la fluidez. Por lo tanto, incluso si el poliéster cristalizado en un estado de flujo se enfría abruptamente y se solidifica, se pueden obtener gránulos con una alta cristalinidad. Por consiguiente, incluso si los gránulos obtenidos se someten al paso de polimerización en fase sólida tal como están, sin someterlos al paso de cristalización por calor, no se produce un problema como la fusión de gránulos. Además, dado que es fácil controlar una estructura cristalina, el poliéster cristalizado tiene un excelente efecto capaz de obtener una alta reactividad en la polimerización en fase sólida. El método de cristalizar gránulos del estado anterior de la técnica mediante calentamiento, también tenía el problema de que aumentaba la irregularidad en la cristalinidad en los gránulos o entre ellos. El método de la presente invención tiene un excelente efecto capaz de obtener gránulos con poca irregularidad en la cristalinidad.

35 No existe una limitación particular respecto a la cristalinidad del poliéster en bruto que se va a someter a la etapa de cristalización en la presente invención, y la cristalinidad es menor de 10% y más preferentemente menor de 5%. Como el efecto de la presente invención es aumentar eficazmente la cristalinidad del poliéster en bruto, los efectos de la presente invención son mayores a medida que la cristalinidad del poliéster en bruto disminuye. También es posible someter el poliéster obtenido por polimerización del monómero al paso de cristalización de la presente invención, ya que está en un estado fundido sin solidificar, y preferentemente se realiza este método. Los ejemplos del método para producir un poliéster cristalizado de la presente invención incluyen un método en el que una resina de poliéster en un estado fundido es retenida en una máquina de fusión a una temperatura entre ($T_m - 70\text{ }^\circ\text{C}$) y ($T_m + 20\text{ }^\circ\text{C}$) mientras se aplica cizallamiento, un método en el que la resina de poliéster en estado fundido es retenida en una máquina de fusión a una temperatura entre ($T_m - 70\text{ }^\circ\text{C}$) y ($T_m + 20\text{ }^\circ\text{C}$) mientras se aplica una presión. En este momento, no existe una limitación respecto a la máquina de fusión siempre que pueda aplicar el cizallamiento o la presión, y es posible usar un tanque de polimerización, una amasadora, una mezcladora Banbury, una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de múltiples tornillos como una extrusora de doble tornillo y una máquina de moldeo por inyección. En el paso de cristalización se prefiere que una masa fundida se agite uniformemente. Cuando la resina de poliéster se cristaliza en un recipiente de reacción, a veces se puede producir una diferencia en la viscosidad en estado fundido después de la cristalización, lo que da como resultado un estado en el que una parte o toda la resina de poliéster se adhiere a una cuchilla de agitación o una superficie de pared. Sin embargo, se prefiere no pasar a través de este estado. Por lo tanto, el paso de cristalización se realiza preferentemente mediante una extrusora de un solo tornillo o una extrusora de múltiples tornillos, y más preferentemente una extrusora de un solo tornillo o de doble tornillo. Desde el punto de vista de la uniformidad de la cristalinidad del poliéster cristalizado obtenido, la velocidad de rotación de la extrusora es preferentemente entre 50 y 1000 rpm, más preferentemente entre 80 y 500 rpm, y muy preferentemente entre 100 y 400 rpm.

60 La temperatura de retención en la máquina de fusión se encuentra preferentemente en el intervalo de ($T_m - 50\text{ }^\circ\text{C}$) a ($T_m + 20\text{ }^\circ\text{C}$), más preferentemente de ($T_m - 40\text{ }^\circ\text{C}$) a T_m , y muy preferentemente de ($T_m - 30\text{ }^\circ\text{C}$) a ($T_m - 5\text{ }^\circ\text{C}$). En el estado anterior de la técnica, la temperatura de la máquina de fusión se fija a una temperatura que es superior a ($T_m + 20\text{ }^\circ\text{C}$) de modo que la resina se funda para tener una fluidez satisfactoria. Sin embargo, en la presente invención, no se prefiere retener una temperatura que sea superior a ($T_m + 20\text{ }^\circ\text{C}$) dado que un cristal se vuelve a fundir incluso

si el cristal está formado. En contraposición, no se prefiere que la temperatura de la máquina de fusión sea inferior a ($T_m - 70^\circ\text{C}$) dado que la fluidez del poliéster cristalizado disminuye drásticamente.

5 La magnitud del cizallamiento se expresa mediante una velocidad de cizallamiento. El valor calculado mediante una fórmula empírica conocida se utiliza como la velocidad de cizallamiento en la presente invención. Por ejemplo, en el caso de una extrusora de doble tornillo, como se muestra en la ecuación siguiente, la velocidad de cizallamiento se puede calcular a partir del diámetro de un tornillo, la separación entre el tornillo y la extrusora, y la velocidad de rotación del tornillo.

10 $(\text{Velocidad de cizallamiento}) = n * (\text{diámetro del tornillo}) \times (\text{velocidad de rotación del tornillo}) / (\text{separación entre el tornillo el extrusora})$

15 La velocidad de cizallamiento que se va a aplicar se encuentra preferentemente dentro del intervalo de 1 a 600/segundo, y más preferentemente de 10 a 400/segundo. En el caso de una baja velocidad de cizallamiento, la cristalización requiere un tiempo prolongado. En el caso de una velocidad de cizallamiento demasiado alta, la temperatura de la resina aumenta por generación de calor por el cizallamiento y por lo tanto es probable que ocurra descomposición térmica.

20 La presión es una presión de la resina que se aplica a la máquina de fusión cuando el poliéster como materia prima es retenido en la máquina de fusión, y la presión se puede medir mediante un manómetro dispuesto en dicha máquina de fusión.

25 La presión que se va a aplicar es preferentemente de 0,02 a 50 MPa, y muy preferentemente de 0,05 a 10 MPa. Cuando la presión es demasiado baja o demasiado alta, la cristalización requiere un tiempo prolongado.

Además, se prefiere particularmente retener mientras se aplica simultáneamente el cizallamiento de una velocidad de cizallamiento de 10 a 400/segundo y la presión de 0,05 a 10 MPa dado que es posible que cristalice en un tiempo breve.

30 El tiempo de retención del poliéster en la máquina de fusión se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,01 minuto a 60 minutos, más preferentemente de 0,1 minuto a 10 minutos, y muy preferentemente de 0,5 minuto a 5 minutos. Cuando el tiempo de retención es muy corto, el poliéster no cristaliza suficientemente. Por el contrario, cuando el tiempo de retención es más de 60 minutos, es probable que el tiempo de retención cause la descomposición térmica.

35 Cuando el polímero tiene transparencia en el estado amorfo, la turbidez del polímero varía con la cristalización, lo que resulta en blanqueamiento. Por consiguiente, la máquina de fusión se proporciona con una ventana para observación, a través de la cual se puede observar el polímero en la máquina de fusión, y se observa la turbidez del polímero en la máquina de fusión a través de dicha ventana, lo que hace posible juzgar el grado de cristalización por la turbidez. La estructura (tornillo de amasado) en la máquina de fusión puede ser observada claramente en un estado en que la cristalización apenas avanza, en tanto que, el polímero causa turbidez blanca con el progreso de la cristalización, y así la estructura en la máquina de cristalización se atenúa. En la presente invención, cuando la cristalinidad supera el 10% y la cristalización avanza lo suficiente, el polímero se vuelve blanco opaco y, por lo tanto, la estructura en la máquina de fusión no se puede observar completamente.

45 El poliéster alifático utilizado en la presente invención es un polímero o copolímero obtenido mediante polimerización de uno o más tipos elegidos entre (1) un ácido dicarboxílico o un derivado de éste que forme un éster y un diol o un derivado de éste que forme un éster, (2) ácido hidroxicarboxílico o un derivado de éste que forme un éster, y (3) lactona.

50 Los ejemplos del ácido dicarboxílico o de un derivado de éste que forme un éster incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido dodecanodioico, ácido malónico, ácido glutárico y ácido dimérico; ácidos dicarboxílicos alicíclicos como ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico; y los derivados de éstos que forman un éster. Dos o más tipos de estos compuestos se pueden usar en combinación.

55 Los ejemplos del diol o de un derivado de éste que forme un éster incluyen glicoles alifáticos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, decametilenglicol, ciclohexanodimetanol, ciclohexanodiol, isosorbida y dimerdiol; glicoles de cadena larga que tienen un peso molecular de 200 a 100 000, como polietilenglicol, poli-1,3-propilenglicol y politetrametilenglicol; y los derivados de éstos que forman un éster. Dos o más tipos de estos compuestos se pueden usar en combinación.

60 Los ejemplos del ácido hidroxicarboxílico incluyen ácido glicólico, ácido láctico, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxivalérico, ácido hidroxicaproico y los derivados de éstos que forman un éster. Dos o más tipos de estos compuestos se pueden usar en combinación.

65

Los ejemplos de la lactona incluyen caprolactona, valerolactona, propiolactona, undecalactona y 1,5-dioxepan-2-ona.

5 Los ejemplos del poliéster alifático que incluyen el ácido dicarboxílico alifático o un derivado de éste que forme un éster y el diol alifático o un derivado de éste que forme un éster como unidades estructurales principales, incluyen oxalato de polietileno, oxalato de polipropileno, oxalato de polibutileno, succinato de polietileno, succinato de polipropileno, succinato de polibutileno, adipato de polietileno, adipato de polipropileno, adipato de polibutileno, adipato de polineopentilglicol, sebacato de polietileno, sebacato de polipropileno, sebacato de polibutileno, succinato/adipato de polietileno, succinato/adipato de polipropileno y succinato/adipato de polibutileno.

10 Los ejemplos del poliéster alifático que incluyen ácido hidroxicarboxílico alifático o un derivado de éste que forme un éster como una unidad estructural principal, incluyen ácido poliglicólico, ácido poliláctico, ácido poliglicólico/ácido láctico, y ácido polihidroxitútrico/ácido β -hidroxibutírico/ácido β -hidroxivalérico. Se prefieren el ácido poliglicólico y el ácido poliláctico, y se prefiere más el ácido poliláctico.

15 Los ejemplos del poliéster alifático obtenido por polimerización de la lactona incluyen policaprolactona, polivalerolactona, polipropiolactona y policaprolactona/valerolactona.

20 Cuando el poliéster alifático es ácido poliláctico, existe un isómero D y un isómero L dado que el ácido láctico como monómero tiene un carbono asimétrico en la molécula. Es posible utilizar, como el ácido poliláctico, cualquiera entre ácido poli-L-láctico como un homopolímero de ácido L-láctico, ácido poli-D-láctico como un homopolímero de ácido D-láctico, un copolímero aleatorio obtenido por copolimerización de ácido L-láctico con ácido D-láctico, un copolímero en bloque de ácido L-láctico y ácido D-láctico, y una mezcla de estos polímeros. El copolímero en bloque está compuesto por un segmento de una unidad de ácido L-láctico y un segmento de una unidad de ácido D-láctico. El segmento de una unidad de ácido L-láctico incluye preferentemente una unidad de ácido L-láctico en la cantidad de 25 70 mol% o más, más preferentemente de 90 mol% o más, aún más preferentemente de 95 mol% o más, y muy preferentemente de 98 mol% o más. El segmento de una unidad de ácido D-láctico incluye preferentemente una unidad de ácido D-láctico en la cantidad de 70 mol% o más, más preferentemente de 90 mol% o más, aún más preferentemente de 95 mol% o más, y muy preferentemente de 98 mol% o más.

30 En la presente invención, el ácido poliláctico puede contener la otra unidad componente que no es la unidad de ácido L-láctico o ácido D-láctico, siempre que no se alteren los comportamientos del ácido poliláctico obtenido. Los ejemplos de la otra unidad componente incluyen ácido carboxílico polihídrico, alcohol polihídrico, ácido hidroxicarboxílico y lactona. Los ejemplos específicos de éstos incluyen ácidos carboxílicos polihídricos o derivados de éstos, como ácido 35 succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 5-sodiosulfoisoftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico y ácido 5-tetrabutilfosfoniosulfoisoftálico; alcoholes polihídricos o sus derivados, como alcoholes polihídricos obtenidos por adición de óxido de etileno u óxido de propileno a etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, isosorbida, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, trimetilolpropano y pentaeritritol, alcoholes polihídricos aromáticos obtenidos mediante la reacción de adición de óxido de etileno con bisfenol, 40 dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol; ácidos hidroxicarboxílicos como ácido glicólico, ácido 3-hidroxitútrico, ácido 4-hidroxitútrico, ácido 4-hidroxivalérico y ácido 6-hidroxicaproico; y lactonas como glicólido, ϵ -caprolactonaglicólido, ϵ -caprolactona, β -propiolactona, 5-butirolactona, β -o γ -butirolactona, pivalolactona y 5-valerolactona. El ácido poliláctico es el poliéster alifático.

45 El poliéster que es sometido al paso de cristalización en la presente invención, tiene preferentemente una viscosidad inherente, medida en una solución de o-clorofenol a 25 °C, en un intervalo de 0,20 a 1,60 dl/g, más preferentemente de 0,30 a 1,25 dl/g, y muy preferentemente de 0,4 a 0,8 dl/g. Particularmente en el caso del poliéster alifático, la viscosidad inherente se encuentra preferentemente en un intervalo de 0,3 a 1,00 dl/g.

50 El poliéster que es sometido al paso de cristalización en la presente invención, tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso (de aquí en adelante denominado Mw) en el intervalo de 5000 a 100 000, y más preferentemente de 7000 a 80 000. Desde el punto de vista de una relación entre la cristalinidad y la fluidez del poliéster cristalizado obtenido, cuando el poliéster es el poliéster alifático, el peso molecular promedio en peso se encuentra preferentemente en un intervalo de 10 000 a 60 000. Cuando el poliéster alifático es ácido poliláctico, el 55 peso molecular promedio en peso se encuentra muy preferentemente en el intervalo de 10 000 a 40 000. No se prefiere que el peso molecular promedio en peso sea menor a 5000 dado que la fuerza mecánica es baja. No se prefiere que el peso molecular promedio en peso sea mayor de 100 000 dado que la fluidez es baja y, particularmente, cuando la cristalinidad se vuelve de 10% o más, la fluidez disminuye drásticamente.

60 En el caso del poliéster alifático, el polímero que tiene el peso molecular promedio en peso en un intervalo de 5000 a 60 000 puede ser denominado a veces un oligómero o prepolímero. Como se describió antes, en el estado anterior de la técnica, era difícil utilizar el polímero que tenía el peso molecular en el intervalo mencionado antes porque tenía un problema con la capacidad de procesamiento en estado fundido. Sin embargo, es posible utilizarlo cuando se emplea el método de la presente invención.

65

En la presente invención, el peso molecular promedio en peso del poliéster es el peso molecular promedio en peso equivalente de un metacrilato de polimetilo estándar medido por cromatografía de difusión en gel (GPC) utilizando hexafluoroisopropanol como solvente.

5 No existe una limitación particular respecto al método de polimerización del poliéster alifático utilizado en la presente invención, y se puede usar un método de policondensación conocido, un método de polimerización por apertura de anillo. El método de polimerización puede ser un método de polimerización discontinua o continua y se puede aplicar en cualquier reacción de intercambio de un éster y una reacción por polimerización directa. Se prefiere el método de polimerización continua porque disminuye la cantidad de grupos carboxilo terminales y también se potencia el efecto de mejorar la fluidez y la resistencia a la hidrólisis. Se prefiere llevar a cabo una reacción de polimerización en estado fundido en atmósfera de un gas inerte, bajo un flujo de gas atmosférico y/o a presión reducida. No existe una limitación respecto a la temperatura de la reacción de polimerización en tanto el avance de la reacción de policondensación con deshidratación pueda ser mantenido. Específicamente, la reacción se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo entre un punto de fusión o superior de un polímero existente en el sistema de reacción y un punto de fusión + 70 °C o inferior tomando en cuenta la velocidad de formación y la velocidad de descomposición térmica del poliéster. Entre el intervalo de temperatura, se prefiere una temperatura dentro del intervalo entre un punto de fusión o superior y un punto de fusión + 50 °C o inferior. También es posible utilizar un equipo compuesto por varios recipientes de reacción en el paso de polimerización. En ese caso, se prefiere producir, suministrando una solución de reacción que contenga una materia prima fundida y opcionalmente un catalizador, a un equipo compuesto por dos o más recipientes de reacción dispuestos en serie, y suministrar secuencialmente la solución de reacción al recipiente de reacción siguiente mientras se calienta. En ese caso, el número de recipientes de reacción incluidos en el equipo de reacción puede ser de dos o más, y preferentemente de tres o más.

25 Los ejemplos del catalizador de polimerización incluyen un catalizador metálico y un catalizador ácido. Los ejemplos de catalizador metálico incluyen un compuesto de estaño, un compuesto de titanio, un compuesto de plomo, un compuesto de zinc, un compuesto de cobalto, un compuesto de hierro, un compuesto de litio, un compuesto de tierra rara, un compuesto de aluminio, un compuesto de zirconio y un compuesto de antimonio. Los ejemplos del compuesto incluyen un alcóxido metálico, un haluro metálico, un carboxilato orgánico, un carbonato, un sulfato y un óxido.

30 Los ejemplos específicos de éstos incluyen compuestos de estaño como polvo de estaño, cloruro de estaño (II), acetato de estaño (II), acetato de estaño (IV), octilato de estaño (II), acetilacetona estaño (II), oxalato de estaño (II), lactato de estaño (II), bis(metanosulfonato) de estaño (II), óxido de estaño (II), óxido de estaño (IV), trifluorometanosulfonato de estaño (II), y óxido de monobutilestaño.

35 Los ejemplos de éstos incluyen además compuestos de titanio como isopropóxido de titanio, butóxido de titanio e isobutóxido de titanio; compuestos de zinc como acetato de zinc; compuestos de cobalto como cloruro de cobalto, acetato de cobalto y óxido de cobalto (II); compuestos de hierro como cloruro de hierro (II), acetato de hierro (II) y octilato de hierro (II); compuestos de tierras raras como acetato de lantano y tioacetato de itrio; compuestos de cobre como cloruro de cobre (II) y acetato de cobre (II); compuestos de níquel como acetato de níquel y octilato de níquel; compuestos de zirconio como tetraisopropoxi zirconio (IV), tricloruro de zirconio y acetato de zirconio; compuestos de antimonio como óxido de antimonio (III); compuestos de magnesio como lactato de magnesio y carbonato de magnesio; compuestos de calcio como acetato de calcio y lactato de calcio; compuestos de aluminio como isopropóxido de aluminio; y compuestos de germanio como óxido de germanio (IV). También se prefieren los compuestos que tienen dos o más elementos metálicos en su composición como estannato de sodio, estannato de magnesio, titanato de sodio, titanato de magnesio y titanato de aluminio.

50 El catalizador ácido puede ser ácido de Broensted como dador de protones, o ácido de Lewis como aceptor de pares de electrones, o un ácido orgánico o un ácido inorgánico. No existe limitación respecto a la estructura del catalizador ácido, y el catalizador ácido puede ser un catalizador ácido sólido o un catalizador ácido líquido. Los ejemplos de éstos incluyen ácidos sulfónicos aromáticos como ácido bencenosulfónico, ácido 2,5-dimetilbencenosulfónico, ácido aminobencenosulfónico, ácido 3-amino-4-hidroxibencenosulfónico, ácido p-fenolsulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido naftalenodisulfónico, ácido 4,4-bifenildisulfónico, ácido bencenodisulfónico y ácido anilina-2,4-disulfónico; ácidos sulfónicos alifáticos como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido 1-propanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido 1,2-etanodisulfónico, ácido 1,3-propanodisulfónico y taurina; compuestos de ácidos sulfónicos, por ejemplo, ácidos sulfónicos alicíclicos como ácido ciclopentanosulfónico, ácido ciclohexanosulfónico y ácido canforsulfónico; ácido fosfórico, ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido polifosfórico y monoésteres de ácido fosfórico como fosfato de monododecilo y fosfato de monoctadecilo; diésteres de ácido fosfórico como fosfato de didodecilo y fosfato de dioctadecilo; compuestos de ácido fosfórico como mono éster de ácido fosforoso y diéster de ácido fosforoso; ácido bórico y ácido sulfúrico.

60 Los ejemplos de catalizador ácido sólido incluyen minerales naturales como arcilla ácida, silicato de zirconio y zeolita; óxidos como sílice, alúmina, titanía y zirconia; óxidos complejos como sílice alumina, sílice magnesia, sílice titanía y sílice zirconia; alúmina fluorada y resina de intercambio catiónico.

En el caso del ácido poliláctico, se pueden producir simultáneamente ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, respectivamente, empleando un catalizador que tenga una capacidad de polimerización estereoselectiva y usando una mezcla equivalente de ácido L-láctico y ácido D-láctico como materia prima.

5 Se prefieren los compuestos de estaño, compuestos de titanio, compuestos de plomo, compuestos de zinc, compuestos de cobalto, compuestos de hierro, compuestos de litio, compuestos de tierras raras, compuestos de antimonio, compuestos de bismuto, compuestos de aluminio y catalizadores ácidos porque son excelentes en la capacidad de polimerización y se puede obtener un poliéster de alto peso molecular. Desde el punto de vista de una excelente productividad se prefieren más los compuestos de estaño, los compuestos de titanio, los compuestos de zinc, los compuestos de hierro, los compuestos de tierras raras, los compuestos de antimonio, los compuestos de ácido sulfónico y los compuestos de fósforo.

15 Entre éstos, cuando se produce el poliéster alifático, particularmente el ácido poliláctico, los compuestos de estaño, los compuestos de titanio, los compuestos de tierras raras, los compuestos de ácido sulfónico y los compuestos de fósforo son los que más se prefieren. Dado que se puede obtener una resina de poliéster alifático con excelentes estabilidad térmica y tono, se prefiere como catalizador metálico, un carboxilato orgánico a base de estaño que tenga dos ligandos. Se prefieren particularmente acetato de estaño (II) u octilato de estaño (II). Como catalizador ácido se prefiere el ácido monosulfónico o el ácido disulfónico y el ácido metanosulfónico, el ácido etanosulfónico, el ácido p-oluenosulfónico, el ácido propanodisulfónico, la taurina y el ácido naftalenosulfónico se prefieren particularmente. El catalizador se puede usar sólo, o se pueden usar dos o más tipos de catalizador en combinación. Se prefiere más utilizar uno o más tipos elegidos entre compuestos de estaño y uno o más tipos elegidos entre compuestos de ácido sulfónico. Dado que se puede obtener un poliéster, con excelentes estabilidad térmica y tono, se prefiere usar acetato de estaño (II) y/u octilato de estaño (II), y cualquiera de uno o más tipos de compuestos de ácido sulfónico elegidos entre ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanodisulfónico, taurina y ácido naftalenodisulfónico. Se prefiere particularmente usar acetato de estaño (II) y/u octilato de estaño (II), y ácido metanosulfónico.

20 La cantidad de catalizador es preferentemente de 0,001 a 2 partes en peso, y más preferentemente de 0,001 a 1 parte en peso, basada en 100 partes en peso de la materia prima utilizada, dado que se puede obtener eficientemente un poliéster con alto peso molecular y elevado punto de fusión por polimerización. Puesto que se puede obtener un poliéster con excelentes estabilidad térmica y tono, la cantidad de catalizador es preferentemente de 0,001 a 0,5 parte en peso, y muy preferentemente de 0,01 a 0,3 parte en peso. Cuando se usan dos o más tipos de catalizador en combinación, la cantidad total se encuentra preferentemente dentro del intervalo anterior.

35 Cuando se usan compuestos metálicos y compuestos de ácido sulfónico en combinación, una relación en peso de ambos compuestos se encuentra preferentemente en un intervalo de 30:1 a 1:30, y más preferentemente de 10:1 a 1:10.

40 También se prefiere mezclar el poliéster cristalizado de la presente invención con la otra resina excepto para el poliéster mientras el poliéster mantiene la fluidez. No existe limitación respecto al método de mezcla y, se prefiere utilizar el método en el cual la otra resina es suministrada por un alimentador lateral dispuesto en un lado de una etapa posterior al paso de cristalización, seguido de mezcla cuando la máquina de fusión es una extrusora. Los ejemplos de la otra resina que se va a mezclar incluyen una resina de polietileno, una resina de polipropileno, una resina de polimetilpenteno, una resina olefínica cíclica, una resina acrílica como metacrilato de polimetilo, una resina de acrilonitrilo-butanodieno-estireno (ABS), una resina de acrilonitrilo-estireno (AS), una resina a base de celulosa como acetato de celulosa, una resina de poliamida, una resina de poliacetato, una resina de policarbonato, una resina de éter de polifenileno, una resina de polialilato, una resina de polisulfona, una resina de sulfuro de polifenileno, una resina de polietersulfona, una resina de poliéter éter cetona, una resina de poliimida y una resina de polieterimida. Se prefiere un polímero que sea fácilmente compatible con el poliéster cristalizado. Específicamente, se utilizan preferentemente una resina acrílica como metacrilato de polimetilo, una resina de poliacetato y un polímero que tenga un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo oxazolona, un grupo isocianato y un grupo funcional derivado de éstos.

55 Dado que usando esta técnica, una estructura de separación de fases de la mezcla preparada mezclando el poliéster cristalizado con la otra resina está controlada, tiene una capacidad de procesamiento y una capacidad de polimerización en fase sólida satisfactorias. Es posible formar una aleación de polímero o copolímero con excelentes características mediante enfriamiento y solidificación de la mezcla y luego realizando una polimerización en fase sólida. La cantidad aditiva de la otra resina que no es el poliéster es preferentemente de 1 a 1000 partes en peso, y más preferentemente de 5 a 500 partes en peso, basada en 100 partes en peso del poliéster.

60 Cuando el poliéster que se va a someter al paso de cristalización de la presente invención es ácido poliláctico, y también se mezclan ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, el ácido poli-L-láctico o el ácido poli-D-láctico como materia prima se convierte en un estado que tiene una cristalinidad del 10% o más y fluidez por el paso de cristalización, y después se mezcla ácido poli-D-láctico cuando el poliéster es ácido poli-L-láctico, mientras que se mezcla ácido poli-L-láctico cuando el poliéster es ácido poli-D-láctico. En otras palabras, cualquiera entre ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico se cristaliza por el método de la presente invención, y después se mezcla el otro. No existe limitación respecto al método en el cual se mezclan ácido poli-D-láctico o ácido poli-L-láctico en un paso

posterior. Cuando la máquina mezcladora es una extrusora, se prefiere un método en el cual se suministra ácido poli-D-láctico o ácido poli-L-láctico desde un alimentador lateral dispuesto en una etapa posterior al paso de cristalización, seguido de mezcla.

5 La técnica presente es particularmente preferida desde el punto de vista de la capacidad de controlar un estado de cristalización y una velocidad de formación de un estereo complejo de una mezcla de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico después de mezclar. Habitualmente, cuando el ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico se mezclan en estado fundido, se forma un estereo complejo rígido y por lo tanto el movimiento molecular es limitado, y puede no obtenerse fácilmente un polímero que tenga un peso molecular suficientemente alto aún cuando sea sometido a
10 polimerización en fase sólida. Sin embargo, cuando se mezclan ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico según la presente técnica, se puede disminuir la proporción de estereo complejo. Esta razón se considera de la manera siguiente. De acuerdo con la presente técnica, el ácido poli-L-láctico o el ácido poli-D-láctico suministrado primero, está en estado cristalizado mientras mantiene la fluidez por el paso de cristalización, y se mezcla con ácido poli-D-láctico o ácido poli-L-láctico en un paso posterior mientras mantiene el estado. Por consiguiente, se considera que el
15 ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico no se mezclan entre sí de modo de formar un estereo complejo rígido en comparación con el caso de ambos compuestos mezclados en estado fundido. Por lo tanto, una mezcla de este aspecto se caracteriza por tener una elevada movilidad molecular y una excelente reactividad de polimerización en fase sólida en comparación con la mezcla que formó el estereo complejo rígido.

20 En este punto, después del paso de cristalización, cuando se congeló una estructura cristalina enfriando el ácido poli-L-láctico o el ácido poli-D-láctico antes de mezclar usando agua helada o nitrógeno líquido, y luego se llevó a cabo la medición al aumentar la temperatura usando un calorímetro diferencial de barrido, se prefiere satisfacer la expresión de desigualdad siguiente:

$$(AH_m - AH_c) > 20 \text{ (J/g)} \quad (1)$$

25 en la cual AH_m (J/g) indica el calor de fusión cristalina, y AH_c (J/g) indica el calor de cristalización al aumentar la temperatura.

La proporción de estereo complejo de la mezcla obtenida se puede calcular mediante la ecuación (2) siguiente:
30 en la cual AH_1 indica un calor basado en la fusión cristalina de un cristal de ácido poli-L-láctico solo y un cristal de ácido poli-D-láctico solo, observado en un lado de baja temperatura en caso de medir usando un calorímetro diferencial de barrido, y AH_h indica una caloría basada en la fusión cristalina de un cristal de estereo complejo, observada en un lado de alta temperatura en caso de medir usando un calorímetro diferencial de barrido.

35 El poliéster cristalizado así producido se puede enfriar y solidificar, y después someter al paso siguiente. No existe limitación particular respecto a la forma del poliéster cristalizado enfriado y solidificado, y la forma puede ser cualquier forma entre una película, un gránulo, un artículo moldeado y un polvo. Desde el punto de vista de la capacidad de hacer eficientemente un avance de la polimerización en fase sólida, el poliéster cristalizado está preferentemente granulado.

40 Los ejemplos del método de granulación incluyen un método en el cual el poliéster cristalizado es expulsado a través de una máquina de fusión, y después enfriado y solidificado y simultáneamente granulado mediante un cortador sumergido en agua o un cortador en caliente. También es posible que el poliéster cristalizado se expulse a través de la máquina de fusión en forma de hilo, se enfríe y se solidifique, y luego se granule con un cortador de hilo. También se ejemplifica un método en el cual el poliéster cristalizado se vierte en forma de gota desde una máquina de fusión usando una boquilla de goteo, se pone en contacto con un gas o un líquido, se enfría y se solidifica, y después se
45 granula. También es posible obtener gránulos solidificando el poliéster cristalizado para formar un polvo, y después moldear por compresión el polvo obtenido. Desde el punto de vista de la uniformidad de la cristalinidad en los gránulos, se prefiere granular directamente. El tamaño de los gránulos es preferentemente de 1 mm o más y 10 mm o menos, y más preferentemente de 1,5 mm o más y 6 mm o menos.

50 Los ejemplos del método que consiste en transformar en un polvo incluyen un método en el cual el poliéster cristalizado se enfría y solidifica, y después se tritura en un mezclador, una mezcladora, un molino de bolas y un triturador de martillos, y un método en el cual el poliéster cristalizado es simultáneamente solidificado y triturado en una amasadora en estado fundido. Desde el punto de vista de la capacidad de someter eficientemente a polimerización en fase sólida,
55 el polvo tiene preferentemente un diámetro promedio de partícula de 0,01 a 3 mm, y más preferentemente de 0,1 a 2 mm.

Entre estos métodos, se usa preferentemente un método de granulación que emplea un cortador sumergido en agua o un cortador en caliente, y muy preferentemente un cortador sumergido en agua. En caso de usar un cortador sumergido en agua, la temperatura de distribución en una porción de matriz se ajusta preferentemente a alrededor de
60 25 °C, más preferentemente a alrededor de 10 °C, y muy preferentemente a alrededor de 5 °C, desde el punto de vista de la capacidad de obtener gránulos con una forma uniforme. No existe una limitación particular respecto al método de calentamiento de matrices para un cortador sumergido en agua, y se puede usar un tipo de calentamiento de medio de calor, un tipo de calentamiento de calentador electrotérmico y un tipo de calentamiento por inducción. Desde el
65 punto de vista de la distribución de la temperatura, se prefiere un tipo de calentamiento de medio de calor. Desde el

punto de vista de evitar la adhesión mutua de los gránulos, la temperatura del líquido circulante se ajusta preferentemente dentro de un intervalo que va de la temperatura de transición vítrea del poliéster que se va utilizar + 50 °C o menor, más preferentemente, la temperatura de transición vítrea + 20 °C o menor, y muy preferentemente la temperatura de transición vítrea o menor.

5 El gránulo así obtenido se puede someter después a polimerización en fase sólida. El paso de polimerización en fase sólida es el paso de aumentar el peso molecular del poliéster a una temperatura que sea inferior al punto de fusión de dicho poliéster. Desde el punto de vista de la capacidad de obtener eficientemente un poliéster con un alto peso molecular y un alto punto de fusión, y también un excelente tono, la polimerización en fase sólida se realiza preferentemente a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea o superior y una temperatura menor de un punto de fusión, más preferentemente a la temperatura de la transición vítrea + 10°C o superior y un punto de fusión -5 °C o inferior, y aún más preferentemente a la temperatura de transición vítrea + 20 °C o superior y un punto de fusión -10 °C o inferior. La temperatura del paso de polimerización en fase sólida se puede controlar en una sola etapa o en múltiples etapas. Dado que el peso molecular se aumenta fácilmente en un período corto y el tono también es excelente, la temperatura se controla preferentemente en dos etapas o en múltiples etapas y, más preferentemente, la temperatura se eleva gradualmente o continuamente con el progreso de la reacción.

20 Se prefiere que el tratamiento de cristalización o la polimerización en fase sólida preliminar se realice en atmósfera de gas inerte o a presión reducida a una temperatura de 100 a 130 °C durante 0,5 a 3 horas de modo de aumentar la cristalinidad antes de la polimerización en fase sólida dado que prosigue una reacción de polimerización en fase sólida satisfactoria.

25 Desde el punto de vista de la capacidad de obtener eficientemente una resina de poliéster con un alto peso molecular y un alto punto de fusión y también una elevada estabilidad térmica y buen tono, el tiempo de reacción del paso de polimerización en fase sólida es preferentemente de 1 a 100 horas, más preferentemente de 3 a 80 horas, aún más preferentemente de 4 a 50 horas, y muy preferentemente de 6 a 30 horas.

30 Cuando la temperatura del paso de polimerización en fase sólida se controla en dos etapas o en múltiples etapas, por ejemplo, en el caso del ácido poliláctico, se ejemplifica un método en el cual el paso de polimerización en fase sólida se controla en una primera etapa (a una temperatura de 120 a 140 °C durante 1 a 50 horas) y una segunda etapa (a una temperatura de 140 a 160 °C durante 1 a 50 horas). Dado que el peso molecular se aumenta fácilmente en un período corto y que el tono también es excelente, se prefiere más que el paso de polimerización en fase sólida se controle en una primera etapa (a una temperatura de 120 a 140 °C durante 5 a 20 horas), una segunda etapa (a una temperatura de 140 a 150 °C durante 5 a 20 horas) y una tercera etapa (a una temperatura de 150 a 160 °C durante 10 a 30 horas). Incluso cuando el paso de polimerización en fase sólida se controla a una temperatura en dos etapas o en múltiples etapas, el tiempo de reacción total del paso de polimerización en fase sólida es preferentemente de 1 a 100 horas.

40 No existe una limitación particular respecto a la condición de presión en el paso de polimerización en fase sólida, y el paso de polimerización en fase sólida se puede realizar a cualquier presión entre presión reducida, presión normal y presión elevada. Desde el punto de vista de la capacidad de obtener eficientemente un polímero con un alto peso molecular, se prefiere la condición de presión reducida o presión normal. Cuando el paso de polimerización en fase sólida se controla a condición de presión reducida, la presión es preferentemente de 0,13 a 1300 Pa. Desde el punto de vista de la capacidad de obtener eficientemente un polímero que también sea excelente en el tono, la presión es preferentemente de 1 a 1000 Pa, más preferentemente de 10 a 900 Pa, aún más preferentemente de 100 a 800 Pa, y muy preferentemente de 500 a 700 Pa. La presión del paso de polimerización en fase sólida se puede controlar en una sola etapa, en dos etapas o en múltiples etapas. Dado que el peso molecular se puede aumentar y que el tono es excelente, se prefiere en dos etapas o en múltiples etapas. Por ejemplo, se ejemplifico un método en el cual la reacción se realiza a una presión de 700 a 1300 Pa, y después la reacción se realiza a una presión de 0,13 a 700 Pa. También se prefiere que la polimerización en fase sólida se lleve a cabo bajo un flujo de un gas inerte como nitrógeno seco. La velocidad lineal del flujo del gas inerte es preferentemente de 0,1 m/s o mayor, y más preferentemente de 0,2 m/s o mayor. También es posible que la polimerización en fase sólida se pueda realizar a presión reducida y bajo un flujo de gas inerte.

55 El paso de polimerización en fase sólida se puede realizar mediante un método discontinuo o continuo. Es posible utilizar, como recipiente de reacción, un recipiente de reacción tipo tanque de agitación, un recipiente de reacción tipo mezclador, un recipiente de reacción tipo torre, un recipiente de reacción tipo horno, y dos o más tipos de estos recipientes de reacción se pueden usar en combinación.

60 En el paso de polimerización en fase sólida, se prefiere utilizar un aparato que incluya una porción de vaporización que tengo una función de separar un componente volátil y eliminar parcialmente el componente volátil del sistema de reacción, y una porción de condensación que capture el componente volátil. Específicamente, se puede usar cualquier aparato siempre que pueda eliminar agua entre el componente volátil y pueda recuperar un polímero de bajo peso molecular. En este documento, los ejemplos del condensador que constituye la porción de condensación incluyen un tipo tubería doble, tipo tubería múltiple, tipo bobina, tipo placa, tipo lengüeta, tipo bobina, tipo camisa, tipo tamiz

molecular y condensadores tipo de intercambio iónico. También se prefiere fijar la temperatura del condensador de modo que el polímero de bajo peso molecular se pueda recuperar y reciclar eficientemente. Por ejemplo, en el caso del ácido poliláctico, la temperatura del condensador es preferentemente de -10 °C a 160 °C, y también es preferible que se lleve a cabo en múltiples etapas, por ejemplo, en una primera etapa se realiza a una temperatura de 80 a 120 °C y en la segunda etapa se realiza a una temperatura de 10 °C a 80 °C.

En la presente invención, el método preferido es un método para producir un poliéster, que incluye el paso de polimerización que consiste en hacer reaccionar un monómero de un poliéster elegido entre un poliéster alifático y un tereftalato de polialquileno para producir un oligómero o un prepolímero; el paso de cristalización que consiste en aplicar un cizallamiento y/o una presión a una temperatura entre ($T_m - 70$ °C) y ($T_m + 20$ °C), donde T_m es un punto de fusión del oligómero o prepolímero, convirtiendo así el poliéster en un estado que tiene una cristalinidad de 10% o más y fluidez; el paso de enfriar y solidificar y granular el poliéster obtenido; y el paso de someter los gránulos obtenidos a polimerización en fase sólida; en este orden. El oligómero o prepolímero obtenido mediante el paso de polimerización puede ser sometido al paso de cristalización una vez solidificado, y se prefiere que el oligómero o prepolímero obtenido mediante el paso de polimerización se someta directamente al paso de cristalización sin solidificación dado que se pueden obtener gránulos con una cristalinidad uniforme.

En la presente invención, se prefiere controlar la velocidad de rotación y la temperatura de la máquina de fusión en el paso de cristalización, de acuerdo con la presión de la resina medida en el paso de cristalización o el paso de granulación. Mediante lo cual, se obtienen gránulos uniformes con menos irregularidades en la cristalinidad de los gránulos o entre gránulos y se puede obtener establemente un poliéster con excelentes características al someter de manera continua los gránulos obtenidos a polimerización en fase sólida. Específicamente, en el paso de cristalización, el control se realiza correspondiendo a los resultados de medición de un manómetro dispuesto en una punta de la máquina de fusión, por ejemplo, se reduce la temperatura de la máquina de fusión cuando la presión disminuye, en tanto, se eleva la temperatura de la máquina de fusión cuando la presión aumenta.

No existe limitación respecto al aparato que realiza ese método de producción, y el aparato siguiente puede ser ejemplificado como un ejemplo preferido. Se prefiere un aparato que incluya un cristizador para cristalizar el oligómero o prepolímero; un granulador para granular el poliéster cristalizado; y un reactor de polimerización en fase sólida para la polimerización en fase sólida de los gránulos obtenidos. El cristizador es preferentemente una extrusora de un solo tornillo o múltiples tornillos equipada con un controlador de temperatura. El controlador de temperatura es un dispositivo capaz de calentar y/o enfriar el cristizador. Al menos uno entre el cristizador y el granulador incluye un manómetro, y se prefiere controlar la temperatura del cristizador de acuerdo con la presión medida por el manómetro. Dicho control se puede realizar mediante un método de funcionamiento estableciendo una secuencia sobre una relación entre la presión y la temperatura. Se prefiere usar como granulador, un cortador sumergido en agua o un cortador en caliente. También es posible disponer otro granulador entre el reactor y el cristizador.

También se puede obtener un artículo moldeado suministrando directamente el poliéster cristalizado de la presente invención a una máquina de moldeo desde una máquina de fusión, y moldear usando un método de moldeo elegido entre moldeo por inyección, compresión por inyección, compresión y moldeo por extrusión. Se prefiere el artículo moldeado así obtenido, puesto que la cristalinidad es mayor que la del artículo moldeado obtenido por el método convencional. Cuando se moldea una resina de poliéster de bajo peso molecular, a menudo se producen defectos de moldeo como rebabas en el caso de moldear usando un método de moldeo convencional. Por otra parte, en caso de moldear usando la presente invención, se puede suprimir la generación de rebabas porque la resina de poliéster tiene una viscosidad en estado fundido moderada por medio de la cristalización.

Los ejemplos del artículo moldeado incluyen una película, una lámina, una fibra, una tela tejida, una tela no tejida, un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por extrusión, un artículo moldeado por presión de aire al vacío, un artículo moldeado por soplado, y un complejo con el otro material. Estos artículos moldeados son útiles como materiales agrícolas, materiales de jardinería, materiales de la industria pesquera, materiales de ingeniería civil, materiales de escritura, suministros médicos, componentes automotrices, componentes eléctricos y electrónicos u otras aplicaciones. El poliéster cristalizado de la presente invención o los obtenidos por polimerización en fase sólida del poliéster cristalizado pueden contener un estabilizante. Es posible mejorar la estabilidad en la retención del poliéster al agregar el estabilizante. Los ejemplos de estabilizante en la presente invención incluyen un compuesto a base de fósforo, un compuesto a base de fenol impedido, un compuesto a base de tioéter, un compuesto a base de vitamina, un compuesto a base de triazol, un compuesto a base de amina polihídrica, un compuesto a base de un derivado de hidrazina, y estos compuestos se pueden usar en combinación. Se prefiere contener al menos un tipo de compuesto a base de fósforo.

Los ejemplos específicos de compuestos a base de fenol impedido incluyen "Adekastab (marca registrada)" AO-20, AO-30, AO-40, AO-50, AO-60, AO-70, AO-80 y AO-330 fabricados por Asahi Denka Co., Ltd.; "Irganox (marca registrada)" 245, 259, 565, 1010, 1035, 1076, 1098, 1222, 1330, 1425, 1520, 3114 y 5057 fabricados por Ciba Specialty Chemicals Inc.; "Sumilizer (marca registrada)" BHT-R, MDP-S, BBM-S, WX.-R, NW, BP-76, BP-101, GA-80, GM y GS fabricados por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; y "Cyanox" CY-1790 fabricados por Cyanamid Co.. Los ejemplos

específicos de compuestos a base de tioéter incluyen "Adekastab (marca registrada)" AO-23, AO-412S y AO-503A fabricados por Asahi Denka Co., Ltd.; "Irganox (marca registrada)" PS802 fabricado por Ciba Specialty Chemicals Inc.; "Sumilizer (marca registrada)" TPL-R, TPM, TPS y TP-D fabricados por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; DSTP, DLTP, DLTOIB y DMTP fabricados por YOSHITOMI, LTD. y "Cyanox" 1212 fabricados por Cyanamid Co..

Los ejemplos específicos de compuestos a base de vitamina incluyen "Tocoferol" fabricado por Eisai Co., Ltd.; e "Irganox (marca registrada)" E201 fabricado por Ciba Specialty Chemicals Inc..

Los ejemplos específicos de compuestos a base de triazol incluyen benzotriazol y 3-(N-saliciloil)amino-1,2,4-triazol.

Los compuestos específicos a base de amina polihídrica incluyen 3,9-bis[2-(3,5-diamino-2,4,6-triazafenil)etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, ácido etilendiaminotetracético, y sales de metales alcalinos (Li, Na, K) de ácido etilendiaminotetracético.

Los ejemplos específicos de compuestos a base de derivados de hidrazina incluyen ácido decametilencarboxílico-bis(N'-saliciloilhidrazida), ácido isoftálico bis(2-fenoxipropionilhidrazida), y N-formil-N'-saliciloilhidrazina.

Los ejemplos de compuestos a base de fósforo incluyen un compuesto a base de fosfito y un compuesto a base de osfato. Los ejemplos específicos de compuestos a base de fosfito incluyen tetrakis[2-t-butil-4-tio(2'-metil-4'-hidroxi-5'-butilfenil)-5-metilfenil]-1,6-hexametileno-bis-(N-hidroxietyl-N-metilsemicarbazida)-difosfito, ácido tetrakis[2-t-butil-4-tio(2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butilfenil)-5-metilfenil]-1,10-decametileno-di-carboxílico-di-hidroxietylcarbonilhidrazida-difosfito, ácido tetrakis[2-t-butil-4-tio(2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butilfenil)-5-metilfenil]-1,10-decametileno-di-carboxílico-di-saliciloilhidrazida-difosfito, tetrakis[2-t-butil-4-tio(2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butilfenil)-5-metilfenil]-di(hidroxietylcarbonil)hidrazida-difosfito, y tetrakis[2-t-butil-4-tio(2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butilfenil)-5-metilfenil]-N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida-difosfito. Se prefieren más aquellos en los que al menos un enlace P-O está unido a un grupo aromático. Los ejemplos específicos de éstos incluyen tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)4,4'-bifenileno fosfonita, bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol-di-fosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol-di-fosfito, 2,2-metilenobis(4,6-di-t-butilfenil)octilfosfito, 4,4'-butiliden-bis-(3-metil-6-t-butilfenil-di-tridecil)fosfito, 1,1,3-tris(2-metil-4-ditridecilfosfito-5-t-butil-fenil)butano, tris(mono y di-nonilfenil mezclados)fosfito, tris(nonilfenil)fosfito, y 4,4'-isopropilidenbis(fenil-dialquifosfito). Se pueden usar muy preferentemente tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, 2,2-metilenbis(4,6-di-t-butilfenil)octil fosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol-di-fosfito, y tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilfosfonita. Los ejemplos específicos de los nombres comerciales de los compuestos a base de fosfito incluyen "Adekastab (marca registrada)" PEP-4C, PEP-8, PEP-11C, PEP-24G, PEP-36, HP-10, 2112, 260, 522A, 329A, 1178, 1500, C, 135A, 3010 y TPP fabricados por Asahi Denka Co., Ltd.; "Irgafos (marca registrada)" 168 fabricado por Ciba Specialty Chemicals Inc.; "Sumilizer (marca registrada)" P-16 fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; y "Sandostab" P-EPQ fabricado por Clariant Co.; "Weston" 618, 619G y 624 fabricados por GE Co.

Los ejemplos específicos de compuestos a base de fosfato incluyen fosfato ácido de monoestearilo, fosfato ácido de diestearilo, fosfato ácido de metilo, fosfato ácido de isopropilo, fosfato ácido de butilo, fosfato ácido de octilo, y fosfato ácido de isodecilo. Entre esos compuestos, se prefieren el fosfato ácido de monoestearilo y el fosfato ácido de diestearilo. Los ejemplos específicos de los nombres comerciales de los compuestos a base de fosfato incluyen "Irganox (marca registrada)" MD1024 fabricado por Ciba Specialty Chemicals Inc.; "Inhibitor" OABH fabricado por Eastman Kodak Company; "Adekastab (marca registrada)" CDA-1, CDA-6 y AX-71 fabricados por Asahi Denka Co., Ltd.; "Qunox" fabricado por Mitsui Fine Chemicals, Inc.; y "Naugard" XL-1 fabricado por UNIROYAL Co.

La proporción de mezcla del estabilizante es preferentemente de 0,001 a 2 partes en peso, y más preferentemente de 0,01 a 1 parte en peso, basado en 100 partes en peso del poliéster de la presente invención. No se prefiere que la cantidad aditiva sea menos de 0,001 parte en peso porque no se puede obtener un efecto de resistencia al calor suficiente. Tampoco se prefiere que la cantidad aditiva sea más de 2 partes en peso porque las características mecánicas de la composición de la resina termoplástica se deterioran. Asimismo, no existe una limitación particular respecto al método de adición. Dado que se puede obtener una resina de poliéster con un punto de fusión, propiedades mecánicas y estabilidad en la retención, bien equilibrados, se prefiere un método de adición durante la producción del poliéster cristalizado de la presente invención, o un método de adición durante el procesamiento en estado fundido luego de aumentar el peso molecular por polimerización en fase sólida.

Al poliéster cristalizado de la presente invención o a los obtenidos por polimerización en fase sólida del poliéster cristalizado, se les puede agregar un relleno y el otro aditivo. No existe limitación particular respecto al relleno, y cualquier relleno fibroso, tabular, en polvo y granular puede ser utilizado. Los ejemplos del relleno incluyen rellenos fibrosos como fibra de vidrio, fibra de carbono, barba de titanato de potasio, barba de óxido de zinc, barba de carbonato de calcio, barba de wollastonita, barba de borato de aluminio, fibra de aramida, fibra de alúmina, fibra de carburo de silicio, fibra cerámica, fibra de amianto, fibra de yeso y fibra de metal; silicatos tales como talco, wollastonita, zeolita, sericita, mica, caolín, arcilla, pirofillita, bentonita, amianto y silicato de alúmina; óxidos metálicos tales como óxido de silicato, óxido de magnesio, alúmina, hidróxido de zirconio, óxido de titanio y óxido de hierro; carbonatos tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio y dolomita; sulfatos tales como sulfato de calcio y sulfato de bario; rellenos no fibrosos tales como hidróxido (hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio), perlas de vidrio,

perlas de cerámica, escamas de vidrio, polvo de vidrio, negro de carbón y sílice y grafito; diversos minerales arcillosos tales como mineral de arcilla a base de esmectita (montmorillonita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita y sauconita), vermiculita, halloysita, kanemita, keniaita, fosfato de zirconio y fosfato de titanio; silicatos estratificados tales como Li-fluor-taeniolita, Na-fluor-taeniolita y mica hinchable tal como fluoromica tetrasilícica intercambiada con Na y fluoromica tetrasilícica intercambiada con Li. Los ejemplos del otro aditivo incluyen un absorbente de ultravioleta, un agente que evita la decoloración, un lubricante, un agente de liberación, un colorante y un agente antiestático.

Se puede agregar un agente de nucleación para acelerar la cristalización. No existe una limitación particular respecto al agente de nucleación y cualquier agente de nucleación inorgánico u orgánico se puede utilizar. Los ejemplos específicos de agente de nucleación inorgánico incluyen talco, caolinita, montmorillonita, mica sintética, arcilla, zeolita, sílice, grafito, negro de carbón, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de titanio, sulfuro de calcio, nitruro de boro, carbonato de calcio, sulfato de bario, óxido de aluminio, óxido de neodimio y sal metálica de fenilfosfonato. Se prefiere que estos agentes de nucleación inorgánicos se modifiquen con una sustancia orgánica para mejorar la dispersabilidad en la composición. Los ejemplos específicos de agentes de nucleación orgánicos incluyen sales metálicas orgánicas de ácidos carboxílicos como laurato de sodio; sulfonatos orgánicos como p-toluenosulfonato de sodio; amidas orgánicas de ácidos carboxílicos como amida de ácido láurico; polímeros como polietileno de baja densidad; ionómeros; benciliden sorbitol y un derivado de éste; y sales metálicas de compuestos de fósforo. El agente de nucleación utilizado en la presente invención es muy preferentemente al menos un tipo elegido entre talco, sales metálicas orgánicas de ácido carboxílico y amidas orgánicas de ácido carboxílico entre los descritos antes. Es posible para ejemplificar, como talco preferido, un talco que tenga un tamaño promedio de partícula de 0,5 a 7 pm en el cual la proporción de SiO₂ y MgO en el componente, excluida la pérdida por combustión, sea de 93% en peso o más. Estos agentes de nucleación utilizados en la presente invención se pueden usar solos, o dos o más tipos de estos agentes de nucleación se pueden usar en combinación.

La cantidad de mezcla del agente de nucleación se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,01 a 30 partes en peso, más preferentemente de 0,05 a 20 partes en peso, y aún más preferentemente de 0,1 a 15 partes en peso, basada en 100 partes en peso del poliéster de la presente invención.

Con el fin de facilitar el movimiento haciendo al polímero flexible y acelerando el crecimiento de un cristal, se puede agregar un plastificante. Los ejemplos de plastificante incluyen un plastificante a base de poliéster, un plastificante a base de glicerina, un plastificante a base de un éster de ácido carboxílico polihídrico, un plastificante a base de un éster de ácido fosfórico, un plastificante a base de polialquilenglicol y un plastificante a base de epoxi. Los ejemplos específicos de plastificante a base de poliéster incluyen poliésteres compuestos de componentes ácidos como ácido adípico, ácido sebácico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico y ácido difenildicarboxílico, y componentes diol como propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, etilenglicol y dietilenglicol; poliésteres compuestos de ácido hidroxicarboxílico, como policaprolactona. Estos poliésteres pueden estar bloqueados en el extremo con un ácido carboxílico monofuncional o un alcohol monofuncional, o pueden estar bloqueados en el extremo con un compuesto epoxi. Los ejemplos específicos de plastificante a base de glicerina incluyen monoacetomonolaurato de glicerina, diacetomonolaurato de glicerina, monoacetomonoestearato de glicerina, diacetomonooleato de glicerina y monoacetomonomontanato de glicerina. Los ejemplos específicos de plastificante a base de ácido carboxílico polihídrico incluyen ésteres de ácido ftálico como ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo y ftalato de dioctilo; ésteres de ácido trimelítico como trimelitato de tributilo, trimelitato de trioctilo y trimelitato de trihexilo; y ésteres de ácido adípico como adipato de diisodecilo y éster de ácido adípico n-octil-n-ácido deciladípico. Los ejemplos específicos de plastificante a base de ésteres de ácido fosfórico incluyen ésteres de ácido fosfórico como fosfato de tributilo, fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenil-2-etilhexilo y fosfato de tricresilo; y ésteres de ácidos fosfórico alifáticos o aromáticos condensados. Los ejemplos específicos de plastificante a base de polialquilenglicol incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol, un copolímero en bloque y/o aleatorio de poli(óxido de etileno-óxido de propileno), politetrametilenglicol, un polímero de adición de óxido de etileno de bisfenoles, un polímero de adición de óxido de propileno de bisfenoles, un polímero de adición de tetrahidrofurano de bisfenoles, o compuestos bloqueados en el extremo de éstos. El plastificante a base de epoxi significa generalmente epoxitriglicérido compuesto de un epoxiestearato de alquilo y aceite de soja, y también se puede usar la denominada resina epoxi. También se puede usar el otro plastificante. También es posible usar útilmente, como plastificante, los obtenidos por copolimerización en bloque o por injerto del plastificante anterior con ácido poliláctico.

Entre los plastificantes descritos antes, se prefiere particularmente usar como plastificante en la presente invención, al menos un tipo elegido entre un plastificante a base de poliéster y un plastificante a base de polialquilenglicol. También es posible usar preferentemente un copolímero de ácido poliláctico y un plastificante a base de poliéster alifático, o un copolímero de ácido poliláctico y un plastificante a base de polialquilenglicol. Los plastificantes utilizados en la presente invención se pueden usar solos, o dos o más tipos de estos plastificantes se pueden usar en combinación. La cantidad de mezcla del plastificante se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,01 a 30 partes en peso, más preferentemente de 0,1 a 20 partes en peso, aún más preferentemente de 0,5 a 10 partes en peso, y muy preferentemente de 1 a 5 partes en peso, basada en 100 partes en peso del poliéster de la presente invención.

Con el fin de impartir piroretardancia al poliéster de la presente invención, se puede añadir un piroretardante. Es posible usar como piroretardante, piroretardantes no basados en halógenos que no tienen átomos de halógeno, como un

pirorretardante a base de fósforo, un pirorretardante a base de nitrógeno e hidróxido de magnesio; y pirorretardantes a base de halógeno tipificados por un pirorretardante a base de bromo. Este pirorretardante se puede usar solo o se pueden usar varios pirorretardantes en combinación. La cantidad aditiva del pirorretardante es preferentemente de 1 a 150 partes en peso, más preferentemente de 3 a 100 partes en peso, aún más preferentemente de 5 a 70 partes en peso, y muy preferentemente de 5 a 50 partes en peso, basada en 100 partes en peso del poliéster. Cuando la cantidad aditiva en menos de 1 parte en peso, la pirorretardancia puede ser inferior. Cuando la cantidad aditiva es más de 150 partes en peso, la fluidez disminuye y también se puede deteriorar la pirorretardancia.

Los ejemplos de pirorretardante a base de fósforo incluyen compuestos a base de ácido polifosfórico como fósforo rojo, polifosfato de amonio y polifosfato de melamina; compuestos aromáticos a base de fosfato; y compuesto aromático a base de bisfosfato. Los ejemplos de pirorretardante a base de nitrógeno incluyen una sal de un compuesto a base de triazina con ácido cianúrico o ácido isocianúrico. La sal con ácido cianúrico o ácido isocianúrico es un aducto de ácido cianúrico o ácido isocianúrico con el compuesto a base de triazina, y generalmente es un aducto con una composición de 1:1 (relación molar) y opcionalmente 1:2 (relación molar). Entre los compuestos a base de triazina, se prefieren particularmente melamina, benzoguanamina y acetoguanamina. No existe una limitación particular respecto al hidróxido de magnesio, y se prefiere el hidróxido de magnesio que tiene un diámetro de partícula de 0,1 a 20 pm, un área superficial específica de 3 a 75 m²/g y una forma esférica, una forma de aguja o una forma tabular pequeña. Los ejemplos de pirorretardante a base de bromo incluyen compuestos de bromo orgánicos a base de monómeros como hexabromobenceno, pentabromotolueno, hexabromobifenilo, decabromobifenilo, hexabromociclohexano, éter decabromodifenilo, éter octabromodifenilo, éter hexabromodifenilo, bis(pentabromofenoxi)etano, etilen-bis(tetrabromoftalimida) y tetrabromobisfenol A; y los compuestos de bromo a base de polímeros como policarbonato bromado y un compuesto epoxi bromado. Entre estos compuestos, se pueden usar preferentemente etilenbis(tetrabromoftalimida), polímero epoxi bromado, poliestireno bromado, poliestireno bromado reticulado, éter de polifenileno bromado y policarbonato bromado, y se pueden usar muy preferentemente poliestireno bromado, poliestireno bromado reticulado, éter de polifenileno bromado y policarbonato bromado.

Se prefiere añadir un pirorretardante auxiliar que se usa para mejorar sinérgicamente la pirorretardancia mediante el uso en combinación con el pirorretardante a base de bromo mencionado previamente. Ejemplos de ellos incluyen trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, tetraóxido de antimonio, tridecaóxido de hexaantimonio, ácido antimónico cristalino, antimoniato de sodio, antimoniato de litio, antimoniato de bario, fosfato de antimonio, borato de zinc, estannato de zinc, molibdato de zinc básico, molibdato de zinc y calcio, óxido de molibdeno e hidróxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de hierro, fósforo rojo, grafito expandible y negro de carbón. Entre estos compuestos, se prefieren más el trióxido de antimonio y el pentóxido de antimonio. La cantidad de mezcla del auxiliar pirorretardante es preferentemente de 0,2 a 30 partes en peso basada en 100 partes en peso del poliéster de la presente invención, desde el punto de vista de la pirorretardancia.

Se puede agregar otro polímero distinto del poliéster para formar una aleación de polímeros. Los ejemplos del otro polímero distinto del poliéster incluyen una resina de polietileno, una resina de polipropileno, una resina de polimetilpenteno, una resina olefínica cíclica, una resina acrílica como metacrilato de polimetilo, una resina de acrilonitrilo-butanodieno-estireno (ABS), una resina de acrilonitrilo-estireno (AS), una resina a base de celulosa como acetato de celulosa, una resina de poliamida, una resina de poliacetato, una resina de policarbonato, una resina de éter de polifenileno, una resina de polialilato, una resina de polisulfona, una resina de sulfuro de polifenileno, una resina de polietersulfona, una resina de poliéter éter cetona, una resina de poliimida y una resina de polieterimida. La cantidad aditiva del otro polímero que no es el poliéster es preferentemente de 1 a 1000 partes en peso, y más preferentemente de 5 a 500 partes en peso, basada en 100 partes en peso del poliéster.

Ejemplos

La presente invención se describirá en más detalles por medio de los ejemplos.

[Ejemplo de referencia 1]

En un recipiente de reacción equipado con un agitador y un reflujo, se cargaron 100 partes de una solución acuosa de ácido L-láctico al 90% y la temperatura se ajustó a 150 °C. La presión se redujo gradualmente hasta 800 Pa y la solución se hizo reaccionar durante 3,5 horas mientras se eliminaba agua, y después se agregaron 0,08 parte de acetato de estaño (II) y 0,22 parte de ácido metanosulfónico como catalizadores y se llevó a cabo la reacción de polimerización a una temperatura de 170 °C bajo una presión de 400 Pa durante 6 horas para obtener ácido poli-L-láctico (PLA-1) con un punto de fusión de 151 °C y un Mw de 23 000.

[Ejemplo de referencia 2]

El PLA-1 obtenido en el Ejemplo de referencia 1 se sometió a tratamiento de cristalización bajo nitrógeno a 110 °C durante 1 hora y después se sometió a polimerización en fase sólida bajo una presión de 50 Pa a 140 °C durante 3 horas, a 150 °C durante 3 horas, y después a 160 °C durante 9 horas para obtener ácido poli-L-láctico (PLA-2) con un punto de fusión de 165 °C y un Mw de 85 000.

[Ejemplo de referencia 3]

5 El PLA-1 obtenido en el Ejemplo de referencia 1 se sometió a tratamiento de cristalización bajo nitrógeno a 110 °C durante 1 hora y después se sometió a polimerización en fase sólida bajo una presión de 50 Pa a 140 °C durante 3 horas, a 150 °C durante 3 horas, y después a 160 °C durante 12 horas para obtener ácido poli-L-láctico (PLA-3) con un punto de fusión de 169 °C y un Mw de 105 000.

10 En un recipiente de reacción equipado con un agitador y un reflujo, se cargaron 100 partes de una solución acuosa de ácido L-láctico al 90% y la temperatura se ajustó a 150 °C. La presión se redujo gradualmente hasta 800 Pa y la solución se hizo reaccionar durante 3,5 horas mientras se eliminaba agua, y después se agregaron 0,04 parte de acetato de estaño (II) y 0,10 parte de ácido metanosulfónico como catalizadores y se llevó a cabo la reacción de polimerización a una temperatura de 170 °C bajo una presión de 400 Pa durante 6 horas para obtener ácido poli-L-láctico (PLA-4) con un punto de fusión de 145 °C y un Mw de 11 000.

15

[Ejemplo de referencia 5]

20 En un recipiente de reacción equipado con un agitador y un reflujo, se cargaron 100 partes de una solución acuosa de ácido L-láctico al 90% y la temperatura se ajustó a 150 °C. La presión se redujo gradualmente hasta 800 Pa y la solución se hizo reaccionar durante 3,5 horas mientras se eliminaba agua, y después se agregaron 0,04 parte de acetato de estaño (II) y 0,06 parte de ácido metanosulfónico como catalizadores y se llevó a cabo la reacción de polimerización a una temperatura de 170 °C bajo una presión de 400 Pa durante 5 horas para obtener ácido poli-L-láctico (PLA-5) con un punto de fusión de 139 °C y un Mw de 4800.

25 [Ejemplo de referencia 6]

30 En un recipiente de reacción equipado con un agitador y un reflujo, se cargaron 50 partes de una solución acuosa de ácido L-láctico al 90% y la temperatura se ajustó a 150 °C. La presión se redujo gradualmente y la solución se hizo reaccionar durante 3,5 horas mientras se destilaba agua. A continuación, la presión se ajustó a presión normal bajo atmósfera de nitrógeno y se agregó 0,05 parte de acetato de estaño (II) como catalizador, y después se llevó a cabo una reacción de polimerización durante 7 horas mientras se reducía gradualmente la presión hasta 13 Pa a 170 °C para obtener ácido poli-L-láctico (PLA-6). El PLA-6 tuvo un peso molecular promedio en peso de 18 000 y un punto de fusión de 149 °C.

35 [Ejemplo de referencia 7]

40 El PLA-6 obtenido en el Ejemplo de referencia 6 se sometió a tratamiento de cristalización en atmósfera de nitrógeno a 110 °C durante 1 hora y después se sometió a polimerización en fase sólida bajo una presión de 60 Pa a 140 °C durante 3 horas, a 150 °C durante 3 horas, y después a 160 °C durante 6 horas para obtener ácido poli-L-láctico (PLA-7). El PLA-7 tuvo un peso molecular promedio en peso de 52 000 y un punto de fusión de 160 °C.

45 El PLA-6 obtenido en el Ejemplo de referencia 6 se sometió a tratamiento de cristalización en atmósfera de nitrógeno a 110 °C durante 1 hora y después se sometió a polimerización en fase sólida bajo una presión de 60 Pa a 140 °C durante 3 horas, a 150 °C durante 3 horas, y después a 160 °C durante 9 horas para obtener ácido poli-L-láctico (PLA-8). El PLA-8 tuvo un peso molecular promedio en peso de 84 000 y un punto de fusión de 170 °C.

[Ejemplo de referencia 9]

50 En un recipiente de reacción equipado con un agitador y un reflujo, se cargaron 50 partes de una solución acuosa de ácido L-láctico al 90% y la temperatura se ajustó a 150 °C. La presión se redujo gradualmente y la solución se hizo reaccionar durante 3,5 horas mientras se destilaba agua. A continuación, la presión se ajustó a presión normal bajo atmósfera de nitrógeno y se agregó 0,05 parte de acetato de estaño (II) como catalizador, y después se llevó a cabo una reacción de polimerización durante 7 horas mientras se reducía gradualmente la presión hasta 13 Pa a 170 °C para obtener ácido poli-D-láctico (PDA-1). El PDA-1 tuvo un peso molecular promedio en peso de 15 000 y un punto de fusión de 148 °C.

55

60 El PDA-1 obtenido en el Ejemplo de referencia 9 se sometió a tratamiento de cristalización en atmósfera de nitrógeno a 110 °C durante 1 hora y después se sometió a polimerización en fase sólida bajo una presión de 60 Pa a 140 °C durante 3 horas, a 150 °C durante 3 horas, y después a 160 °C durante 6 horas para obtener ácido poli-D-láctico (PDA-2). El PDA-2 tuvo un peso molecular promedio en peso de 49 000 y un punto de fusión de 158 °C.

60

[Ejemplo de referencia 11]

65 El PDA-1 obtenido en el Ejemplo de referencia 9 se sometió a tratamiento de cristalización en atmósfera de nitrógeno a 110 °C durante 1 hora y después se sometió a polimerización en fase sólida bajo una presión de 60 Pa a 140 °C

durante 3 horas, a 150 °C durante 3 horas, y después a 160 °C durante 9 horas para obtener ácido poli-D-láctico (PDA-3). El PDA-3 tuvo un peso molecular promedio en peso de 81 000 y un punto de fusión de 167 °C.

(1) Viscosidad en estado fundido en línea

5 En una extrusora, una viscosidad del estado fundido en línea es el valor medido después de introducir un polímero a la temperatura, bajo la velocidad de cizallamiento y a la presión descritas en cada tabla, en un reómetro en línea dispuesto en la.

10 (2) Viscosidad en estado fundido

15 Utilizando los gránulos obtenidos por granulación empleando un cortador sumergido en agua a través del paso de cristalización y usando un Reómetro MCR501 fabricado por Anton Paar, la temperatura y la velocidad de cizallamiento se fijaron a los valores descritos en cada tabla y después se midió cada viscosidad en estado fundido mediante una placa paralela con un diámetro de 25 mm a una distancia de separación de 1 mm usando un método de rotación. La velocidad de flujo a una temperatura predeterminada bajo una velocidad de cizallamiento predeterminada se confirmó por 3 minutos y el valor se consideró como una viscosidad en estado fundido.

20 (3) Turbidez del polímero

20 La turbidez del polímero es un estado de turbidez de un polímero, observado visualmente desde un puerto de ventilación de una extrusora de acuerdo con los criterios siguientes. La mayor turbidez muestra que la cristalización avanza.

- 25 A: blanco opaco, la superficie del tornillo no se observa totalmente
 B: turbidez blanca, la superficie del tornillo se observa débilmente
 C: transparente, se observa claramente la superficie del tornillo de una extrusora.

30 (4) Cristalinidad

30 Después de congelar una estructura cristalina mediante enfriamiento de un polímero cristalizado a través del paso de cristalización mientras se mantenía la fluidez en un baño de hielo, se realizó la medición de difracción de rayos X gran angular y se midió la cristalinidad mediante una relación de áreas entre una región de halo de la porción amorfa y una región de pico de difracción de la porción cristalina. Con respecto a un artículo moldeado por inyección, las muestras para medición se cortaron del artículo moldeado y después la medición se hizo directamente.

(5) Medición de la calorimetría diferencial de barrido

40 Después de congelar una estructura cristalina mediante enfriamiento de un polímero cristalizado a través del paso de cristalización mientras se mantenía la fluidez en un baño de hielo, se realizó un análisis de calorimetría diferencial de barrido de aproximadamente 5 mg de una muestra en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C/minuto utilizando Q200 fabricado por TA Instruments en una primera corrida en la cual la temperatura del poliéster se aumentó dentro de un intervalo de 30 °C a 200 °C cuando el poliéster era ácido poli-L-láctico o ácido poli-D-láctico, o la temperatura del poliéster se elevó dentro un intervalo de 30 °C a 280 °C cuando el poliéster era tereftalato de polietileno o tereftalato/isoftalato de polietileno. Utilizando el entalpía de cristalización obtenida (AHc) al aumentar la temperatura y la entalpía de fusión cristalina (AHm), se determinó un grado de cristalización mediante la fórmula (1) siguiente. Con respecto a un artículo moldeado por inyección, las muestras para medición se cortaron del artículo moldeado y después la medición se hizo directamente.

$$[(AHm - AHc) / AHm] \times 100 \quad (1)$$

50 donde AHm indica la entalpía de fusión cristalina de un artículo moldeado, y AHc indica una entalpía de cristalización al aumentar la temperatura de un artículo moldeado.

(6) Peso molecular promedio en peso (Mw)

55 El peso molecular promedio en peso de la presente invención es el valor del peso molecular promedio en peso calculado a partir de la distribución del peso molecular equivalente del estándar de metacrilato de polimetilo que se obtiene midiendo por cromatografía de difusión en gel (GPC). La GPC se midió utilizando un refractómetro diferencial WATERS410 fabricado por WATERS como detector, cromatógrafo líquido de alto rendimiento MODELO 510 como bomba, y Shodex GPC HFIP-806M y Shodex GPC HFIP-LG conectados en serie como columna. En condiciones de medición de una velocidad de flujo de 0,5 mL/min y usando hexafluoroisopropanol como solvente, se inyectó 0,1 mL de una solución que tenía una concentración de la muestra de 1 mg/mL.

(7) Proporción de formación de estéreo complejo (Sc) en una mezcla de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico

Usando un calorímetro diferencial de barrido, se aumentó la temperatura de una muestra de 30 °C a 240 °C a una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C/minuto, y se hizo la medición. En la medición de la primera corrida, el calor basado en la fusión cristalina de un cristal de ácido poli-L-láctico solo y de un cristal de ácido poli-L-láctico solo, que aparece a una temperatura de 150 °C o superior e inferior a 190 °C, se denominó AH1, y el calor basado en la fusión cristalina de un cristal de un estéreo complejo, que aparece a una temperatura de 190 °C e inferior a 250 °C, se denominó AHh. La proporción de formación de estéreo complejo (Sc) se calculó mediante la ecuación (3) siguiente.

$$Sc = AHh / (AH1 + AHh) \times 100 \quad (3)$$

(8) Proporción de formación de estéreo complejo (Sc) del polímero después de someter una mezcla de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico a polimerización en fase sólida

La proporción de formación de estéreo complejo (Sc) se calculó mediante la ecuación (3) anterior. En este caso, en una segunda corrida en la cual la temperatura del polímero se aumentó dentro de un intervalo de 30 °C a 240 °C a una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C/minuto y, además, la temperatura del polímero se disminuyó dentro de un intervalo de 240 °C a 30 °C a una velocidad de disminución de la temperatura de 20 °C/minuto, y después la temperatura del polímero se aumentó dentro de un intervalo de 30 °C a 240 °C a una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C/minuto en la medición que utiliza un calorímetro diferencial de barrido, el calor basado en la fusión cristalina de un cristal de ácido poli-L-láctico solo y un cristal de ácido poli-D-láctico solo, que aparece a una temperatura de 150 °C o superior e inferior a 190 °C, se denominó AH1, y el calor basado en la fusión cristalina de un cristal de estéreo complejo, que aparece una temperatura de 190 °C o superior e inferior a 250 °C, se denominó AHh, y así se calculó la proporción de formación del estéreo complejo.

(Ejemplos 1 a 22, Ejemplos comparativos 1 a 2)

Como se describe en las Tablas 1 y 2, se suministró una resina de poliéster a una extrusora de doble tornillo (L/D = 45,5) modelo TEX30 fabricada por The Japan Steel Works, Ltd. y se llevó a cabo la cristalización de la presente invención. La porción de plastificación fijada a la temperatura descrita en las Tablas 1 y 2 se proporcionó en la porción en la que L/D = 10 desde un puerto de suministro de resina de la extrusora. También, la porción cristalizada fijada a la temperatura descrita en las Tablas 1 y 2 se proporcionó en una etapa posterior a la porción de plastificación. Se formó un tornillo capaz de aplicar un cizallamiento proporcionando un bloque de amasado con una longitud de L/D = 4 en dos posiciones, usando varios discos de amasado en combinación como elemento de tornillo de la porción de cristalización. Usando la ecuación siguiente, se calculó el valor de la velocidad de cizallamiento de una porción del bloque de amasado.

(Velocidad de cizallamiento) = $n \times (\text{diámetro del tornillo}) \times (\text{velocidad rotacional del tornillo}) / (\text{separación entre el tornillo y lo extrusora})$

Primero, se expulsó un polímero en un baño de hielo a través de la matriz de una extrusora y se tomaron muestras para la medición de la viscosidad en el estado fundido y la cristalinidad. A continuación, se montó un cortador sumergido en agua a la matriz de la extrusora y el polímero expulsado a través de la matriz se granuló. La viscosidad en el estado fundido, y la cristalinidad de las muestras obtenidas son las que se muestran en las Tablas 1 y 2. Todas las muestras de los Ejemplos comparativos 1 a 2 mostraron una baja cristalinidad y una baja viscosidad en el estado fundido, y por lo tanto fue difícil cortar usando un cortador sumergido en agua. Por el contrario, las muestras de los Ejemplos 1 a 18 y de los Ejemplos comparativos 21 a 22 mostraron una alta viscosidad en el estado fundido y fueron cortadas fácilmente con un cortador sumergido en agua, y por lo tanto es evidente que tienen una excelente capacidad de procesamiento. Las muestras de los Ejemplos 19 y 20 se pudieron cortar. Sin embargo, algunos gránulos se fusionaron entre sí y hubo irregularidad en el tamaño del gránulo.

Tabla 1

			Ejemplos												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Poliéster alifático o tereftalato de polialquileno			A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	
Condiciones	Porción de plastificación y fijación de temperatura	°C	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	190	
	Porción de cristalización y fijación de temperatura	°C	160	155	150	145	140	130	110	145	145	145	145	130	
	Velocidad rotacional del tornillo	rpm	200	200	200	200	200	200	200	100	300	200	200	200	
	Velocidad de cizallamiento	1/segundo	150	150	150	150	150	150	150	75	225	150	150	150	
	Cantidad suministrada de materia prima	kg/h	20	20	20	20	20	20	20	20	20	10	40	20	
	Tiempo de retención	segundo	61	60	60	60	59	60	60	60	60	55	120	32	60
	Temperatura de la resina	°C	161	154	151	146	140	130	112	145	148	146	145	142	
Viscosidad en el estado fundido en línea (Medición de la temperatura)	Pa · s (°C)	40 (160) ■	88 (155)	162 (150)	240 (145)	350 (140)	550 (130)	650 (110)	185 (145)	225 (145)	255 (145)	238 (145)	850 (135)		
Viscosidad en el estado fundido (Medición de la temperatura)	Pa · s (°C)	45 (160)	95 (155)	155 (150)	230 (145)	370 (140)	520 (130)	640 (110)	180- (145)	240 (145)	210 (145)	220 (145)	880 (135)		
Turbidez del polímero	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
Cristalinidad	%	32	33	35	36	35	36	35	33	35	35	36	34		
Grado de cristalización (DSC)	%	95	98	100	100	100	100	100	98	100	100	100	100		

Tabla 2

			Ejemplos										Ejemplos comparativos	
			13	14	15	16	17	18	19	20	Ejemplo comparativo 21	Ejemplo comparativo 22	1	2
Poliéster alifático o tereftalato de polialquileno			A-2	A-3	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5	A-6	A-7	A-1	A-1
Condiciones	Porción de plastificación fijación de temperatura	°C	190	190 ■	190	190	170	170	150	150	250	280	180	180
	Porción de cristalización fijación de temperatura	°C	155	145	155	155	145	130	120	120	210	255	180	150
	Velocidad rotacional del tornillo	rpm	200	200	250	200	200	200	250	250	200	200	200	10
	Velocidad de cizallamiento	1/segundo	150	190	190	150	150	150	190	190	150	150	150	8
	Cantidad suministrada de materia prima	kg/h	20	20	20	20	20	20	10	20	20	20	20	5
	Tiempo de retención	segundo	60	60	60	55	60	60	115	55	60	61	61	200
	Temperatura de la resina	°C	157	159	160	168	146	130	118	120	212	256	181	150
Viscosidad en el estado fundido en línea (Medición de la temperatura)	Pa • s (°C)	240 (155)	980 (150)	305 (155)	520 (155)	190 (145)	380 (130)	78 (120)	30 (120)	350 (210)	420 (255)	0,5 (180)	5 (150)	
Viscosidad en el estado fundido (Medición de la temperatura)	Pa • s (°C)	220 (155)	950 (150)	420 (155)	550 (155)	180 (145)	375 (130)	68 (120)	32 (120)	290 (210)	400 (255)	0,3 (180)	2 (150)	
Turbidez del polímero	-	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	C	B	
Cristalinidad	%	33	32	30	27	36	35	30 ■	29	40	33	2	8	
Grado de cristalización (DSC)	%	100	89	85	78	100	100	100	100	95	90	3	15	

Utilizando una secadora tipo calentamiento por fluido de gránulo (Torusdisc, fabricada por HOSOKAWA MICRON CORPORATION), se sometió a una resina de poliéster (A-1) a un tratamiento de cristalización a 130 °C. Sin embargo, cuando la temperatura del gránulo alcanzó los 60 °C, se produjo fusión entre los gránulos y el tratamiento no se pudo continuar.

(Ejemplo comparativo 4)

De la misma manera que en el Ejemplo comparativo 3, se sometió una resina de poliéster (A-5) a un tratamiento de cristalización a 130 °C. Para obtener gránulos con una cristalinidad del 35% y una tasa de cristalización de 90%, se requirió un tiempo de tratamiento de 60 minutos.

(Ejemplos 23 a 26, Ejemplos comparativos 5 a 6)

Como se describe en la Tabla 3, se suministró una resina de poliéster a una extrusora de doble tornillo (L/D = 45,5) modelo TEX30 fabricada por The Japan Steel Works, Ltd. y se llevó a cabo la cristalización de la presente invención. La porción de plastificación fijada a una temperatura de 180 °C se proporcionó en la porción en la que L/D = 10 desde un puerto de suministro de resina de la extrusora. También, la porción cristalizada fijada a la temperatura descrita en la Tabla 3 se proporcionó en una etapa posterior a la porción de plastificación. En los Ejemplos, se formó un tornillo capaz de aplicar una presión por introducción de un anillo sellado en un elemento de tornillo de la porción de cristalización. En los Ejemplos comparativos 5 a 6, un elemento de tornillo de la porción de cristalización también estuvo compuesto por un elemento de vuelo completo convencional. Usando un manómetro montado en la extrusora, se midió la presión en el tratamiento.

Primero, se expulsó un polímero en un baño de hielo a través de la matriz de una extrusora y se tomaron muestras para la medición de la viscosidad en el estado fundido y la cristalinidad. A continuación, se montó un cortador sumergido en agua a la matriz de la extrusora y el polímero expulsado a través de la matriz se granuló. La viscosidad en el estado fundido, y la cristalinidad de las muestras obtenidas son las que se muestran en la Tabla 3. Todas las muestras de los Ejemplos comparativos 5 a 6 mostraron una baja cristalinidad y una baja viscosidad en el estado fundido, y por lo tanto fue difícil cortar usando un cortador sumergido en agua. Por el contrario, las muestras de los Ejemplos se cortaron fácilmente.

Tabla 3

			Ejemplos				Ejemplos comparativos	
			23	24	25	26	5	6
Poliéster alifático o tereftalato de polialquileno			A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
Condiciones	Porción de plastificación fijación de temperatura	°C	180	180	180	180	180	180
	Porción de cristalización fijación de temperatura	°C	160	150	140	130	180	150
	Velocidad rotacional del tornillo	rpm	200	200	200	200	200	200
	Velocidad de cizallamiento	1/segundo	2,4	4,2 -	6,8	8	0	0,2
	Cantidad suministrada de materia prima	kg/h	20	20	20	20	20	20
	Tiempo de retención	segundo	85	84	85	85	34	34
	Temperatura de la resina	°C	160	151	140	130	182	150
Viscosidad en el estado fundido en línea (Medición de la temperatura)		Pa · s (°C)	45 (160)	155 (150)	365 (140)	530 (130)	0,4 (180)	3 (150)
Viscosidad en el estado fundido (Medición de la temperatura)		Pa · s (°C)	38 (160)	150 (150)	370 (140)	495 (130)	1,2 (180)	4 (150)
Turbidez del polímero		-	A	A	A	A	C	C
Cristalinidad		%	33	34	36	36	2	5
Grado de cristalización (DSC)		%	95	100	100	100	2	8

(Ejemplos 27 a 52, Ejemplos comparativos 7 a 8 y 10 a 11)

Los gránulos obtenidos en los Ejemplos 1 a 26 y los Ejemplos comparativos 1 a 2 y 5 a 6 se colocaron en una secadora al vacío, se sometieron a polimerización en fase sólida a 140 °C bajo una presión de 13,3 Pa durante 4 horas, se sometieron a polimerización en fase sólida durante 4 horas elevando la temperatura a 150 °C, y después se sometieron a polimerización en fase sólida durante 10 horas elevando la temperatura a 160 °C.

5 (Ejemplo comparativo 9)

10 Los gránulos no cristalizados producidos en el Ejemplo comparativo 1 se sometieron a un tratamiento de cristalización por calor dejándolos estar durante 1 hora en una estufa de aire caliente a 110 °C, se colocaron en una secadora al vacío, se sometieron a polimerización en fase sólida a 140 °C bajo una presión de 13,3 Pa durante 4 horas, se sometieron a polimerización en fase sólida durante 4 horas elevando la temperatura a 150 °C, y después se sometieron a polimerización en fase sólida durante 10 horas elevando la temperatura a 160 °C.

15 Como se muestra en las Tablas 4 a 6, en todas las muestras de los Ejemplos 27 a 52, se observó un marcado aumento del alto peso molecular después de la polimerización en fase sólida y el punto de fusión aumentó. Por el contrario, no se pudo obtener un polímero con el peso molecular suficiente en los Ejemplos comparativos 7 a 11. Es evidente que las muestras de los Ejemplos son excelentes.

Tabla 4

		Ejemplos											
		27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Poliéster alifático o tereftalato de polialquileno		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Peso molecular promedio en peso después de la polimerización en fase sólida	x10 ⁿ	16,4	17,6	19,2	20,1	19,8	19,5	19,6	17,9	18,8	16,8	19,2	21,9
Punto de fusión después de la polimerización en fase sólida	°C	175	175	179	181	180	180	181	177	178	176	179	181

Tabla 5

		Ejemplos										Ejemplos comparativos		
		39	40	41	42	43	44	45	46	Ejemplo comparativo 47	Ejemplo comparativo 48	7	8	9
Poliéster alifático o tereftalato de polialquileno		Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo comparativo 21	Ejemplo comparativo 22	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	
Peso molecular promedio en peso después de la polimerización en fase sólida	x10 ⁴	22,3	19,3	18,9	17,8	19,7	19,4	14,2	13,4	3,5	3,4	5,3	7,2	11,8
Punto de fusión después de la polimerización en fase sólida	°C	182	180	179	179	178	179	173	172	270	251	167	171	169

Tabla 6

		Ejemplos				Ejemplos comparativos	
		49	50	Ejemplo comparativo 51	Ejemplo comparativo 52	10	11
Poliéster alifático o tereftalato de polialquileno		Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo comparativo 21	Ejemplo comparativo 22	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Peso molecular promedio en peso después de la polimerización en fase sólida	x10 ⁴	17,8	18,9	20,0	20,1	5,8	6,5
Punto de fusión después de la polimerización en fase sólida	°C	178	180	180	181	168	170

(Ejemplos 53 a 67, Ejemplos comparativos 12 a 13)

Como en el paso del tratamiento del ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, según se describe en las Tablas 7 y 8, el ácido poli-L-láctico se suministró a una extrusora de doble tornillo (L/D = 45,5) modelo TEX30 fabricada por The Japan Steel Works, Ltd., y se llevó a cabo un tratamiento de cristalización de la presente invención. La extrusora de doble tornillo se proporcionó con la porción de plastificación fijada a una temperatura de 180 °C en la porción en la que L/D = 10 desde un puerto de suministro de resina. También, la porción cristalizada fijada a la temperatura descrita en las Tablas 7 y 8 se proporcionó en una etapa posterior a la porción de plastificación. Se formó un tornillo capaz de aplicar un cizallamiento proporcionando un disco de amasado como elemento de tornillo de la porción de cristalización.

Por otra parte, se sometió el ácido poli-D-láctico a un tratamiento de cristalización por calor en atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la temperatura y el tiempo de tratamiento son los descritos en las Tablas 7 y 8.

Primero, se expulsó ácido poli-L-láctico en un baño de hielo a través de la matriz de una extrusora y se tomaron muestras para la medición de la tasa de cristalización. Con respecto a las muestras de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico después de haber sido sometidos al tratamiento de cristalización por calor, la tasa de cristalización y (AHm - AHc) se muestra respectivamente en las Tablas 7 y 8. En los Ejemplos 53 a 66, tanto el ácido poli-L-láctico como el ácido poli-D-láctico mostraron un alto grado de cristalización y elevada (AHm - AHc) y fueron excelentes en sus características de cristalización. Por el contrario, en el Ejemplo 67 y el Ejemplo comparativo 12, sólo el ácido poli-D-láctico mostró un alto grado de cristalización y elevada (AHm - AHc). En el Ejemplo comparativo 13, tanto el ácido poli-L-láctico como el ácido poli-D-láctico mostraron un bajo grado de cristalización y baja (AHm - AHc).

Posteriormente, como en el paso de mezcla de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, el ácido poli-D-láctico tratado térmicamente se añadió al ácido poli-L-láctico cristalizado por cizallamiento mediante una extrusora de doble tornillo desde un alimentador lateral dispuesto en la porción en la que L/D = 30 desde un puerto de suministro de resina, seguido de mezcla. Se formó un tornillo capaz de aplicar un cizallamiento proporcionando un disco de amasado como elemento de tornillo de la porción de mezcla, y se realizó una mezcla bajo aplicación de un cizallamiento. El ajuste de la temperatura tras la mezcla, la turbidez del polímero y la cristalinidad se muestran en las Tablas 7 y 8. El grado de cristalización y la proporción de formación de estereocomplejo (Sc) de la mezcla después de mezclar también se describen en las Tablas 7 y 8.

Como es evidente a partir de los resultados de las Tablas 7 y 8, en los Ejemplos 53 a 65, se observó un aumento del punto de fusión de la mezcla en el momento de la mezcla y después de la misma, y las propiedades de cristalización como cristalinidad y grado de cristalización fueron excelentes. En cada Ejemplo, la proporción de formación de estereocomplejo fue de 80% o menos. En los Ejemplos 66 a 67, aunque la mezcla cristalizó durante la mezcla y después de la misma, las propiedades de cristalización son bajas. También, la proporción de formación de estereocomplejo fue alta. En los Ejemplos comparativos 12 a 13, se observó un aumento del punto de fusión de la mezcla y la proporción de formación de estereocomplejo fue de 80% o más. Sin embargo, cualquiera de las propiedades de cristalización como cristalinidad y grado de cristalización mostró un valor bajo.

Tabla 7

Tratamiento de cristalización del polímero paso antes de la mezcla										
Polímero alifático	Método de tratamiento	Porción de plastificación ajuste de temperatura °C	Porción de cristalización ajuste de temperatura °C	Velocidad rotacional del tornillo rpm	Velocidad de cizalla 1/segundo	Materia prima cantidad suministrada kg/hour	Tiempo de tratamiento sec	Temperatura de la resina °C	Visc. η_{sp}/c dl/g	Grado de cristalización %
Ejemplo 53	A-8 Cizalla	180	110	200	150	20	40	130	55	100
	A-11 Calentamiento		110				3600	110	54	100
Ejemplo 54	A-8 Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11 Calentamiento		110				3600	110	54	100
Ejemplo 55	A-8 Cizalla	180	100	200	150	20	38	150	50	94
	A-11 Calentamiento		110				3600	110	54	100
Ejemplo 56	A-8 Cizalla	180	160	200	150	20	39	159	48	93
	A-11 Calentamiento		110				3600	110	54	100
Ejemplo 57	A-8 Cizalla	180	140	50	38	20	39	139	49	90
	A-11 Calentamiento		110				3600	110	54	100
Ejemplo 58	A-8 Cizalla	180	140	100	75	20	41	140	52	96
	A-11 Calentamiento		110				3600	110	54	100
Ejemplo 59	A-8 Cizalla	180	140	300	225	20	35	143	55	100
	A-11 Calentamiento		110				3600	110	54	100
Ejemplo 60	A-8 Cizalla	180	140	200	150	20	41	140	54	100
	A-11 Calentamiento		110				3600	110	54	100

Tabla 7 (continuación)

Paso de mezcla									
	1 ^a /D Relación de mezcla p/p	Temperatura de mezcla °C	Turbidez del polímero	Cristalinidad %	Peso molecular promedio en peso x 10 ⁴	Punto de fusión después de la mezcla °C	Grado de cristalización %	SC	
Ejemplo 53	50/50	140	A	35	1,6	150/208	100	39	
Ejemplo 54	50/50	140	A	36	1,7	149/206	100	43	
Ejemplo 55	50/50	140	A	32	1,5	148/207	97	52	
Ejemplo 56	50/50	140	A	30	1,5	148/205	96	54	
Ejemplo 57	50/50	140	A	32	1,7	149/214	92	62	
Ejemplo 58	50/50	140	A	33	1,6	148/210	97	51	
Ejemplo 59	50/50	140	A	36	1,5	147/205	100	40	
Ejemplo 60	50/50	130	A	35	1,7	148/206	100	43	

ES 2 685 318 T3

Tabla 8

	Tratamiento de cristalización del polímero paso antes de la mezcla										
	Poliéster alifático	Método de tratamiento	Porción de plastificación fijación de temperatura °C	Porción de cristalización fijación de temperatura °C	Velocidad rotacional del tornillo rpm	Velocidad de cizallamiento 1/segundo	Cantidad suministrada de materia prima kg/h	Tiempo de tratamientos	Temperatura de la resina °C	AHm-AHc J/g	Grado de cristalización %
Ejemplo 61	A-8	Cizallamiento	180	140	200	150	.20	40	140	54	100
	A-11	Calentamiento	-	110	-	-	-	3600	110	54	100
Ejemplo 62	A-8	Cizallamiento	180	140	200	150	20	40	140	54	100
	A-11	Calentamiento	-	110	-	-	-	3600	110	54	100
Ejemplo 63	A-8	Cizallamiento	180	140	200	150	20	40	140	55	100
	A-11	Calentamiento	-	110	-	-	-	3600	110	54	100
Ejemplo 64	A-9	Cizallamiento	190	150	200	150	20	40	152	53 •	92
	A-12	Calentamiento	-	120	-	-	-	3600	120	54	98
Ejemplo 65	A-10	Cizallamiento	190	160	200	150	20	41	163	48	87
	A-13	Calentamiento	-	125	-	-	-	3600	125	50	96
Ejemplo 66	A-8	Cizallamiento	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Calentamiento	-	110	-	-	-	3600	110	54	100
Ejemplo 67	A-8	Cizallamiento	180	150	7	5	5	160	150	14	25
	A-11	Calentamiento	-	110	-	-	-	3600	110 ■	54	100
Ejemplo comparativo 12	A-8	Cizallamiento	180	180	200	150	20	40 -	179	4	8
	A-11	Calentamiento	-	110	-	-	-	3600	110	54	100
Ejemplo comparativo 13	A-8	Sin tratamiento	-	-	-	-	-	-	-	3	5
	A-11	Sin tratamiento	-	-	-	-	-	-	-	2	4

Tabla 7 (continuación)

	Paso de mezcla							
	L/D relación de mezcla p/p	Temperatura de mezcla °C	Turbidez del polímero	Cristalinidad %	Peso molecular promedio en peso x10 ⁴	Punto de fusión después de la mezcla °C	Grado de cristalización %	Sc %
Ejemplo 61	50/50	150	A	36	1,7	149/210	100	44
Ejemplo 62	50/50	160	A	32	1,5	148/207	95	38
Ejemplo 63	70/30	140	A	38	1,7	149/208	100	18
Ejemplo 64	50/50	150	A	33	4,6	157/206	93	47
Ejemplo 65	50/50	160	A	31	7,9	168/205	88	58
Ejemplo 66	50/50	230	C	0	1,4	209	5	100
■ Ejemplo 67	50/50	150	B	7	1,6	148/208	35	84
Ejemplo comparativo 12	50/50	150	C	-0	1,4	147/211	28	87
Ejemplo comparativo 13	50/50	150	C	0	1,7	207	2	100

(Ejemplos 68 a 80, Ejemplos de referencia 12 a 13, Ejemplos comparativos 14 a 15)

5 La mezcla obtenida en los Ejemplos 53 a 67 y los Ejemplos comparativos 12 a 13 se colocó en una secadora al vacío, se sometió a polimerización en fase sólida a 140 °C bajo una presión de 13,3 Pa durante 4 horas, se sometió a polimerización en fase sólida durante 4 horas elevando la temperatura a 150 °C, y después se sometió a polimerización en fase sólida durante 10 horas elevando la temperatura a 160 °C. Como se muestra en la Tabla 9, en todos los Ejemplos 68 a 80, el peso molecular aumentó a 100 000 o más después de la polimerización en fase sólida, y se observaron un aumento en el punto de fusión y una proporción de formación de estereo complejo de 70% o más. Por el contrario, en los Ejemplos de referencia 12 a 13 y los Ejemplos comparativos 14 a 15, se observaron un aumento en el punto de fusión y una proporción de formación de estereo complejo de 70% o más. Sin embargo, el peso molecular luego de la polimerización en fase sólida no aumentó a 100 000 o más.

Tabla 9

	Paso de polimerización en fase sólida			
	Poliéster (relación L/D)	Peso molecular promedio en peso x10 ⁴	Punto de fusión después de la polimerización en fase sólida °C	Sc %
Ejemplo 68	Ejemplo 53 (50/50)	13,7	170/208	88
Ejemplo 69	Ejemplo 54 (50/50)	13,2	168/205	90
Ejemplo 70	Ejemplo 55 (50/50)	12,5	166/207	95
Ejemplo 71 "	Ejemplo 56 (50/50)	12,1	167/206	98
Ejemplo 72	Ejemplo 57 (50/50)	11,0	165/212	96
Ejemplo 73	Ejemplo 58 (50/50)	12,5	168/208	94
Ejemplo 74	Ejemplo 59 (50/50)	13,3	169/206	89
Ejemplo 75	Ejemplo 60 (50/50)	12,6	168/205	93
Ejemplo 76	Ejemplo 61 (50/50)	13,1	170/210	94
Ejemplo 77	Ejemplo 62 (50/50)	12,9	169/208	92
Ejemplo 78	Ejemplo 63 (70/30)	16",2	172/210	72
Ejemplo 79	Ejemplo 64 (50/50)	14,3	168/209	87
Ejemplo 80	Ejemplo 65 (50/50)	13,6	170/212	88
Ejemplo de referencia 13	Ejemplo 66 (50/50)	2,3	208	100

	Paso de polimerización en fase sólida			
	Poliéster (relación L/D)	Peso molecular promedio en peso x10 ⁴	Punto de fusión después de la polimerización en fase sólida °C	Sc %
Ejemplo de referencia 14	Ejemplo 67 (50/50)	3,7	164/208	98
Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 12 (50/50)	2,5	162/209	99
Ejemplo comparativo 15	Ejemplo comparativo 13 (50/50)	2,6	207	100

5 Como en el paso del tratamiento del ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, según se describe en las Tablas 10 y 11, el ácido poli-L-láctico se suministró a una extrusora de doble tornillo (L/D = 45,5) modelo TEX30 fabricada por The Japan Steel Works, Ltd., y se llevó a cabo el tratamiento de cristalización de la presente invención. La extrusora de doble tornillo se proporcionó con la porción de plastificación fijada a una temperatura de 180 °C en la porción en la que L/D = 10 desde un puerto de suministro de resina. También, la porción cristalizada fijada a la temperatura descrita en las Tablas 10 y 11 se proporcionó en una etapa posterior a la porción de plastificación. Se formó un tornillo capaz de aplicar un cizallamiento proporcionando un disco de amasado como elemento de tornillo de la porción de cristalización.

10 Análogamente al ácido poli-L-láctico, se sometió el ácido poli-D-láctico al tratamiento de cristalización de la presente invención utilizando una extrusora de doble tornillo (L/D = 45,5) modelo TEX30 fabricada por The Japan Steel Works, Ltd. La disposición de los tornillos de la extrusora de doble tornillo es la misma que en el caso del tratamiento de cristalización del ácido poli-L-láctico, y la fijación de la temperatura de la porción cristalizada es la que se describe en las Tablas 10 y 11.

15 Primero, se expulsó un polímero en un baño de hielo a través de la matriz de una extrusora y se tomaron muestras para la medición del grado de cristalización. Con respecto a las muestras de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, el grado de cristalización y (AHm - AHc) se muestran respectivamente en las Tablas 10 y 11. En los Ejemplos 81 a 98, tanto el ácido poli-L-láctico como el ácido poli-D-láctico muestran un alto grado de cristalización y elevada (AHm - AHc) y fueron excelentes en sus propiedades de cristalización. Por el contrario, en los Ejemplos 99 y 100, sólo el ácido poli-D-láctico mostró un alto grado de cristalización y elevada (AHm - AHc).

20 Como en el paso de mezcla de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, el ácido poli-D-láctico cristalizado se añadió al ácido poli-L-láctico cristalizado mediante una extrusora de doble tornillo desde un alimentador lateral dispuesto en la porción en la que L/D = 30 desde un puerto de suministro de resina, seguido de mezcla. Se formó un tornillo capaz de aplicar un cizallamiento proporcionando un disco de amasado como elemento de tornillo de la porción de mezcla, y se realizó una mezcla bajo aplicación de un cizallamiento. El ajuste de la temperatura tras la mezcla, la turbidez del polímero y la cristalinidad se muestran en las Tablas 10 y 11. El grado de cristalización y la proporción de formación de estereocomplejo (Sc) de la mezcla después de mezclar también se describen en las Tablas 10 y 11.

25 Como es evidente a partir de los resultados de las Tablas 10 y 11, en los Ejemplos 81 o 97, se observó un aumento del punto de fusión de la mezcla en el momento de la mezcla y después de la misma, y las propiedades de cristalización como cristalinidad y grado de cristalización fueron excelentes. En cada Ejemplo, la proporción de formación de estéreo complejo fue de 80% o menos. En los Ejemplos 99 y 100, aunque la mezcla se cristalizó durante la mezcla y después de la misma, las propiedades de cristalización fueron bajas. Sin embargo, la proporción de formación de estéreo complejo fue alta, como de 80% o más. En el Ejemplo 98, se observó un aumento del punto de fusión de la mezcla y la proporción de formación de estéreo complejo fue de 80% o más. Sin embargo, cualquiera de las propiedades de cristalización como cristalinidad y grado de cristalización mostró un valor bajo.

Tabla 10

Tratamiento del polímero paso antes de la mezcla											
	Políster alifático	Método de tratamiento	Porción de plastificación ajuste de temperatura °C	Porción de cristalización ajuste de temperatura °C	Velocidad rotacional del tornillo rpm	Velocidad de cizalla 1/segundo	Materia prima cantidad suministrada kg/h	Tiempo de tratamiento sec	Temperatura de la resina °C	APB-ARC %/g	Grado de cristalización %
Ejemplo 81	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	140	54	100
	A-11	Cizalla	180	130	200	150	20	40	130	55	100
Ejemplo 82	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Cizalla	180	140	200	150	20	40	140	54	100
Ejemplo 83	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Cizalla	180	150	200	150	20	38	150	55	94
Ejemplo 84	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Cizalla	180	160	200	150	20	39	155	48	93
Ejemplo 85	A-8	Cizalla	180	130	200	150	20	40	130	55	100
	A-11	Cizalla	180	130	200	150	20	40	130	55	100
Ejemplo 86	A-8	Cizalla	180	150	200	150	20	39	159	48	93
	A-11	Cizalla	180	160	200	150	20	39	159	40	93
Ejemplo 87	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Cizalla	180	140	50	38	20	39	140	48	89
Ejemplo 88	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Cizalla	180	140	100	75	20	43	140	52	96
Ejemplo 89	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Cizalla	180	140	300	225	20	36	142	55	100
Ejemplo 90	A-8	Cizalla	180	140	50	38	20	39	139	49	90
	A-11	Cizalla	180	140	50	38	20	39	* 140	48	89

Paso de mezcla									
	L/D Relación de mezcla p/p	Temperatura de mezcla °C	Turbidez del polímero	Cristalinidad %	Peso molecular promedio en peso x10 ⁴	Punto de fusión después de la mezcla °C	Grado de cristalización %	sc %	
Ejemplo 81	50/50	140	A	35	1.7	149/209	100	38	
Ejemplo 82	50/50	140	A	36	1.6	150/210	100	42	
Ejemplo 83	50/50	140	A	34	1.6	149/208	99	47	
Ejemplo 84	50/50	140	A	31	1.5	149/207	96	56	
Ejemplo 85	50/50	140	A	34	1.7	150/209	97	41	
Ejemplo 86	50/50	140	A	30	1.4	149/206	95	58	
Ejemplo 87	50/50	140	A	32	1.6	149/208	94	39	
Ejemplo 88	50/50	140	A	34	1.5	150/210	96	48	
Ejemplo 89	50/50	140	A	35	1.6	148/209	98	44	
Ejemplo 90	50/50	140	A	31	1.7	151/210	94	52	

Tabla 10 (continuación)

Tabla 11

Tratamiento del polímero paso antes de la mezcla											
	Políster alifático	Método de tratamiento	Porción de plastificación ajuste de temperatura °C	Porción de cristalización ajuste de temperatura °C	Velocidad rotacional del tornillo RPM	Velocidad de cizalla /segundo	Materia prima cantidad suministrada kg/h	Tiempo de tratamiento min	Temperatura de la resina °C	Alta-Añe g/g	Grado de cristalización %
Ejemplo 91	A-8	Cizalla	180	140	300	225	20	35	143	55	100
	A-11	Cizalla	180	140	300	225	20	36	142	55	100
Ejemplo 92	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Cizalla	180	140	200	150	20	40	140	54	100
Ejemplo 93	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Cizalla	180	140	200	150	20	40	140	54	100
Ejemplo 94	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Cizalla	180	140	200	150	20	40	140	54	100
Ejemplo 95	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Cizalla	180	140	200	150	20	40	140	54	100
Ejemplo 96	A-9	Cizalla	190	150	200	150	20	40	152	53	92
	A-12	Cizalla	190	150	200	150	20	40	151	53	93
Ejemplo 97	A-10	Cizalla	190	160	200	150	20	41	163	51	87
	A-13	Cizalla	190	160	200	150	20	40	163	52	89
Ejemplo 98	A-8	Cizalla	180	140	200	150	20	40	141	54	100
	A-11	Cizalla	180	140	200	150	20	40	140	54	100
Ejemplo 99	A-8	Cizalla	180	160	200	150	20	40	179	4	8
	A-11	Cizalla	180	140	200	150	20	40	140	54	100
Ejemplo 100	A-8	Cizalla	180	150	7	5	5	160	159	14	25
	A-11	Cizalla	180	140	200	150	20	40	149	54	100

Paso de mezcla									
	L/d Relación de mezcla p/p	Temperatura de mezcla °C	Turbidez del polímero	Cristalinidad %	Peso molecular promedio en peso x10 ⁴	Punto de fusión después de la mezcla °C	Grado de cristalización %	SC %	
Ejemplo 91	50/50	140	A	36	1,4	147/209	100	42	
Ejemplo 92	50/50	130	A	35	1,6	148/209	100	40	
Ejemplo 93	50/50	150	A	36	1,6	151/212	100	37	
Ejemplo 94	50/50	160	A	33	1,5	147/207	97	46	
Ejemplo 95	70/30	140	A	37	1,7	151/209	99	13	
Ejemplo 96	50/50	150	A	33	4,7	156/208	93	47	
Ejemplo 97	50/50	160	A	31	8,0	168/207	88-	58	
Ejemplo 98	50/50	230	C	0	1,4	148/209	5	100	
Ejemplo 99	50/50	150	B	4	■ 1,4	148/209	19	89	
Ejemplo 100	50/50	150	B	8	1,5	148/210	37	86	

(Ejemplos 101 a 117, Ejemplos de referencia 14 a 16)

5 Como en el paso de polimerización en fase sólida de una mezcla de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico, la mezcla obtenida en los Ejemplos 81 a 100 se colocó en una secadora al vacío, se sometió a polimerización en fase sólida a 140 °C bajo una presión de 13,3 Pa durante 4 horas, se sometió a polimerización en fase sólida durante 4 horas elevando la temperatura a 150 °C, y después se sometió a polimerización en fase sólida durante 10 horas elevando la temperatura a 160 °C. Como se muestra en la Tabla 12, en todos los Ejemplos 101 a 117, el peso molecular aumentó a 100 000 o más después de la polimerización en fase sólida, y se observaron un aumento en el punto de fusión y una proporción de formación de estereo complejo de 70% o más. Por el contrario, en los Ejemplos de referencia 14 a 16, se observaron un aumento en el punto de fusión y una proporción de formación de estereo complejo de 70% o más. Sin embargo, el peso molecular luego de la polimerización en fase sólida no aumentó a 100 000 o más.

Tabla 12

	Paso de polimerización en fase sólida			
	Poliéster (relación L/D)	Peso molecular promedio en peso x10 ⁴	Punto de fusión después de la polimerización en fase sólida °C	Sc %
Ejemplo 101	Ejemplo 83 (50/50)	14,1	169/210	87
Ejemplo 102	Ejemplo 84 (50/50)	13,5	170/209	91
Ejemplo 103	Ejemplo 85 (50/50)	12,1	168/208	94
Ejemplo 104	Ejemplo 86 (50/50)	11,5	169/212	96
Ejemplo 105	Ejemplo 87 (50/50)	13,7	171/209	93
Ejemplo 106	Ejemplo 88 (50/50)	11,2	169/207	95
Ejemplo 107	Ejemplo 89 (50/50)	13,5	168/210	88
Ejemplo 108	Ejemplo 90 (50/50)	12,6	167/209	91
Ejemplo 109	Ejemplo 91 (50/50)	12,7	169/208	90
Ejemplo 110	Ejemplo 92 (50/50)	11,7	170/207	94
Ejemplo 111	Ejemplo 93 (50/50)	13,0	171/211	93
Ejemplo 112	Ejemplo 94 (50/50)	12,8	168/209	90
Ejemplo 113	Ejemplo 95 (50/50)	14,6	170/211	87
Ejemplo 114	Ejemplo 96 (50/50)	11,4	166/205	95
Ejemplo 115	Ejemplo 97 (70/30)	15,6	171/211	86
Ejemplo 116	Ejemplo 98 (50/50)	13,9	169/210	87
Ejemplo 117	Ejemplo 99 (50/50)	13,4	169/209	88
Ejemplo de referencia 14	Ejemplo 100 (50/50)	2,5	161/207	100
Ejemplo de referencia 15	Ejemplo 101 (50/50)	2,8	164/209	99

	Paso de polimerización en fase sólida			
	Poliéster (relación L/D)	Peso molecular promedio en peso x10 ⁴	Punto de fusión después de la polimerización en fase sólida °C	Sc %
Ejemplo de referencia 16	Ejemplo 102 (50/50)	2,3	167/209	100

(Ejemplo 118)

5 Entre los gránulos producidos en el Ejemplo 5, se eligieron 10 gránulos al azar. En los gránulos que tenían un diámetro de aproximadamente 3 mm, una porción de la capa superficial (porción de una profundidad de 0 a 0,5 mm de una capa superficial) y una porción del centro (porción de una profundidad de 1 a 2 mm de una capa superficial) del gránulo se sometieron a corte, y después se evaluó una diferencia en la cristalinidad entre las porciones respectivas. Como resultado, una diferencia entre un promedio de cristalinidad de la capa superficial y un promedio de cristalinidad de la porción del centro fue de 5%. Con respecto a la cristalinidad de la porción del centro, se comparó una diferencia entre los gránulos respectivos. Como resultado, la diferencia entre el máximo y el mínimo fue de 3%.

(Ejemplo comparativo 16)

15 Gránulos no cristalizados producidos en el Ejemplo comparativo 1 se sometieron a un tratamiento de cristalización por calor dejándolos estar durante 1 hora en una estufa de aire caliente a 110 °C. De la misma manera que en el Ejemplo 118, se eligieron 10 gránulos al azar entre los gránulos después del tratamiento, y una porción de la capa superficial y una porción del centro se sometieron a corte, y después se evaluó la cristalinidad. Como resultado, una diferencia entre un promedio de cristalinidad de la capa superficial y un promedio de cristalinidad de la porción del centro fue de 25%. Con respecto a la cristalinidad de la porción del centro, se comparó una diferencia entre los gránulos respectivos. Como resultado, la diferencia entre el máximo y el mínimo fue de 15%.

25 Es evidente que el Ejemplo 118 cristalizado por la técnica de la presente invención tiene un estado de cristalización uniforme en comparación con el Ejemplo comparativo 16 en el que se llevó a cabo un tratamiento de cristalización por calor convencional. Se prefiere dicho estado de cristalización uniforme dado que las propiedades físicas están estabilizadas y, aún si se realiza polimerización en fase sólida, la reacción de polimerización avanza de manera uniforme.

(Ejemplo 119)

30 [Paso de polimerización]

35 En un reactor de polimerización en estado fundido continua en el que cuatro recipientes de reacción están conectados en serie a través de una bomba de alimentación, una solución acuosa de ácido L-láctico al 90% se suministró de forma continua a una velocidad de flujo de 7 kg/hora. Después de ajustar, respectivamente, la temperatura del primer al cuarto tanques a 150 °C, 160 °C, 170 °C y 175 °C y ajustar el grado de presión reducida a 150 torr, 50 torr, 20 torr y 10 torr, se suministraron de manera continua ácido metanosulfónico y acetato de estaño (II) como catalizadores en una cantidad de 0,07% en peso y 0,05 parte en peso, respectivamente, basada en el ácido láctico que se va a suministrar al segundo tanque. Mientras se eliminaba el agua, se llevó a cabo una polimerización continua ajustando simultáneamente el contenido de cada tanque de modo que el tiempo de retención total de cada tanque fuera de 15 horas. El prepolímero descargado del cuarto tanque se suministró al paso de cristalización siguiente sin solidificarlo. Se tomó una muestra de una porción del prepolímero y se evaluó. Como resultado, el punto de fusión fue de 150 °C y el Mw fue de 20 000.

45 [Paso de cristalización]

50 El prepolímero del ácido poli-L-láctico obtenido se suministró a una extrusora de doble tornillo con co-rotación (L/D = 35), equipada con un tornillo que incluía un disco de amasado, fijada a una temperatura de cilindro de 130 °C, y se llevó a cabo un tratamiento de cristalización mientras se aplicaba un cizallamiento con una velocidad de cizallamiento de 150/segundo y una presión de 4,5 MPa. La temperatura del cilindro durante la operación se controló según los resultados de la medición de un manómetro montado en una punta de la extrusora, por ejemplo, la temperatura aumentaba cuando la presión disminuía, en tanto, la temperatura disminuía cuando la presión aumentaba, y después se llevó a cabo el tratamiento de cristalización. El ácido poliláctico cristalizado expulsado través de la matriz de una extrusora se granuló por corte usando un cortador sumergido en agua.

55 [Paso de polimerización en fase sólida]

Los gránulos obtenidos en el paso anterior se secaron a 110 °C y se suministraron a un reactor de polimerización en fase sólida continua tipo torre, y se suministró nitrógeno a 160 °C desde la parte inferior del reactor de polimerización

en fase sólida y después los gránulos se dejaron caer de modo que el tiempo de retención fuera de 30 horas, y por lo tanto se llevó a cabo polimerización en fase sólida continua. Como resultado, se obtuvo una resina de ácido poli-L-láctico con un punto de fusión de 182 °C y un Mw de 213 000, y una diferencia en el punto de fusión entre gránulos fue de 1 °C o menor y una diferencia en el peso molecular fue de 6000 o menos.

5 (Ejemplo comparativo 17)

De la misma manera que en el Ejemplo 119, excepto que el paso de cristalización se llevó a cabo en las condiciones siguientes, se obtuvo una resina de ácido poli-L-láctico. Como resultado, el punto de fusión fue de 175 °C, el Mw fue de 125 000, una diferencia en el punto de fusión entre gránulos fue de 5 °C, y una diferencia en el peso molecular fue de 54 000.

[Paso de cristalización]

15 El prepolímero del ácido poli-L-láctico obtenido se dejó caer sobre una cinta en movimiento continuo y se solidificó, y después se sometió al tratamiento de cristalización soplando aire caliente a 110 °C desde las porciones superior e inferior de la cinta.

20 (Ejemplo 120)

Una resina termoplástica A-1 se plastificó una vez en una máquina de moldeo por inyección (SG75H-MIV, fabricada por Sumitomo Heavy Industries, Ltd.) fijando una temperatura del cilindro a 180 °C en un lado de la tolva. Después de fijar la temperatura del cilindro a 145 °C, la resina termoplástica se cristalizó reteniendo la masa fundida a una velocidad de rotación del tornillo de 160 rpm. A continuación, la resina termoplástica cristalizada se inyectó en un molde (a una temperatura del molde de 40 °C), se enfrió durante 20 segundos y después se retiró para producir una muestra (ASTM No. 1 dumbbell). La muestra obtenida no tenía defectos es decir estaba exenta de aparición de rebabas. Las características de la muestra se muestran en la Tabla 13.

30 (Ejemplo comparativo 18)

De la misma manera que en el Ejemplo 120, excepto que la temperatura del cilindro se fijó uniformemente a 180 °C desde el lado de la tolva al lado de la boquilla, se produjo una muestra. Los resultados se muestran en la Tabla 13. En el Ejemplo comparativo 18, se generó una gran cantidad de rebabas en el moldeo porque la viscosidad en el estado fundido era baja.

35 Fue evidente que el Ejemplo 120 es excelente en la facilidad de moldeo en comparación con el Ejemplo comparativo 18 y el artículo moldeado obtenido tiene una alta cristalinidad.

Tabla 13

		Ejemplo 120	Ejemplo comparativo 18
Poliéster alifático		A-1	A-1
Condiciones	Porción de plastificación fijación de temperatura	180	180
	Porción de cristalización fijación de temperatura	145	180
	Velocidad rotacional del tornillo	160	160
	Velocidad de cizallamiento	30	30
Aspecto del artículo moldeado		Satisfactorio	Muchas rebabas
Cristalinidad del artículo moldeado		35	2
Grado de cristalización del artículo moldeado (DSC)		100	3

40 Resinas termoplásticas utilizadas en los Ejemplos de la presente y el (Ejemplo comparativo 18)
Los Ejemplos comparativos son los siguientes:

- 45 A-1: resina del ácido poli-L-láctico del Ejemplo de referencia 1,
A-2: resina del ácido poli-L-láctico del Ejemplo de referencia 2,
A-3: resina del ácido poli-L-láctico del Ejemplo de referencia 3,
A-4: resina del ácido poli-L-láctico del Ejemplo de referencia 4,
A-5: resina del ácido poli-L-láctico del Ejemplo de referencia 5,

A-6: resina de tereftalato de polietileno con un punto de fusión de 260 °C y un peso molecular promedio en peso de 16 000.

A-7: resina de tereftalato/isoftalato de polietileno (94/6 mol%) con un punto de fusión de 243 °C y un peso molecular promedio en peso de 14 000.

5 A-8: resina del ácido poli-L-láctico del Ejemplo de referencia 6,

A-9: resina del ácido poli-L-láctico del Ejemplo de referencia 7,

A-10: resina del ácido poli-L-láctico del Ejemplo de referencia 8,

A-11: resina del ácido poli-D-láctico del Ejemplo de referencia 9,

A-12: resina del ácido poli-D-láctico del Ejemplo de referencia 10, y

10 A-13: resina del ácido poli-D-láctico del Ejemplo de referencia 11.

Aplicabilidad industrial

15 De acuerdo con la presente invención, se puede obtener un poliéster cristalizado que tenga fluidez a pesar de tener una estructura cristalina. El poliéster cristalizado de la presente invención tiene una fluidez moderada por medio de la cristalización y por lo tanto puede proporcionar un artículo moldeado con una excelente capacidad de procesamiento en estado fundido y también una alta cristalinidad. Dado que no es necesario realizar el paso de cristalización de antemano cuando se realiza la polimerización en fase sólida, la presente invención es adecuada para la producción

20 de un poliéster de alto peso molecular por polimerización en fase sólida.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un ácido poliláctico cristalizado, que comprende un paso de cristalización que consiste en aplicar un cizallamiento y/o una presión a un ácido poliláctico a una temperatura entre ($T_m - 70\text{ °C}$) y ($T_m + 20\text{ °C}$), donde T_m es un punto de fusión del ácido poliláctico, convirtiendo así el ácido poliláctico en un estado que tiene una cristalinidad de 10% o más y fluidez, donde el estado que tiene fluidez es un estado que tiene una viscosidad en el estado fundido de 1000 Pa·s o menos, donde el ácido poliláctico sometido al paso de cristalización tiene una cristalización de menos de 10%, midiéndose la cristalinidad después de congelar una estructura cristalina mediante enfriamiento de un polímero cristalizado a través del paso de cristalización mientras se mantiene la fluidez en un baño de hielo; se realizó la medición de difracción de rayos X gran angular y se midió la cristalinidad mediante una relación de áreas entre una región de halo de la porción amorfa y una región de pico de difracción de la porción cristalina, donde la viscosidad en el estado fundido se mide mediante una placa paralela que tiene un diámetro de 25 mm a una distancia de separación de 1 mm usando un método de rotación y la velocidad de flujo a una temperatura predeterminada bajo una velocidad de cizallamiento predeterminada se confirmó por 3 minutos y el valor se consideró como la viscosidad en el estado fundido.
2. El método para producir un ácido poliláctico cristalizado de acuerdo con la reivindicación 1, donde el ácido poliláctico que se va a someter al paso de cristalización tiene un peso molecular promedio en peso entre 5000 y 100 000.
3. El método para producir un ácido poliláctico cristalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde se aplica un cizallamiento de una velocidad de cizallamiento de 10 a 400/segundo y/o una presión de 0,05 a 10 MPa.
4. El método para producir un ácido poliláctico cristalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el tiempo de aplicación del cizallamiento y/o la presión es de 0,1 a 10 minutos.
5. El método para producir un ácido poliláctico cristalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además el paso en el que el ácido poliláctico que se va a someter al paso de cristalización es ácido poli-L-láctico o ácido poli-D-láctico y, cuando el ácido poliláctico es ácido poli-L-láctico después de la conversión del ácido poliláctico en un estado que tiene una cristalinidad de 10% o más y fluidez por el paso de cristalización, se mezcla el ácido poli-D-láctico y, cuando el ácido poliláctico es ácido poli-D-láctico; se mezcla el ácido poli-L-láctico.
6. Un método para producir un ácido poliláctico cristalizado, que comprende además un paso que consiste en mezclar el ácido poliláctico cristalizado obtenido por el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 con la otra resina.
7. El método para producir un ácido poliláctico cristalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además pasos de enfriamiento y solidificación, y después de granulación del ácido poliláctico cristalizado luego del paso de cristalización.
8. Un método para producir un ácido poliláctico cristalizado, que comprende además un paso que consiste en someter el ácido poliláctico cristalizado obtenido por el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 a polimerización en fase sólida.
9. Un método para producir un ácido poliláctico cristalizado, que comprende además un paso que consiste en someter el ácido poliláctico cristalizado de acuerdo con la reivindicación 5 a polimerización en fase sólida, y en el paso de mezcla del ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico, al menos uno entre el ácido poli-L-láctico y el ácido poli-D-láctico satisface la ecuación (1) siguiente:
- $$(\Delta H_m - \Delta H_c) > 20 \text{ (J/g)} \quad (1)$$
- donde
- ΔH_m : entalpía de fusión del cristal (J/g), y
- ΔH_c : entalpía de cristalización (J/g) al aumentar la temperatura.
10. El método para producir un ácido poliláctico cristalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el ácido poliláctico que se va a someter al paso de cristalización es un oligómero o un prepolímero de un ácido poliláctico.
11. Un método para producir un ácido poliláctico cristalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende un paso de polimerización que consiste en hacer reaccionar un monómero de un ácido poliláctico para producir un oligómero o un prepolímero; un paso de cristalización que consiste en aplicar un cizallamiento y/o una presión a una temperatura entre ($T_m - 70\text{ °C}$) y ($T_m + 20\text{ °C}$), donde T_m es un punto de fusión del oligómero o el

prepolímero, convirtiendo así el ácido poliláctico en un estado que tiene una cristalinidad del 10% o más y fluidez; un paso de enfriamiento y solidificación, y de granulación del ácido poliláctico cristalizado obtenido; y un paso que consiste en someter los gránulos obtenidos a una polimerización en fase sólida; en este orden, donde el oligómero o el prepolímero obtenido mediante el paso de polimerización se somete al paso de cristalización sin solidificación.

5

12. El método para producir un ácido poliláctico cristalizado de acuerdo con la reivindicación 11, donde el paso de cristalización se lleva a cabo usando una máquina de fusión, y donde la velocidad de rotación y la temperatura de la máquina de fusión en el paso de cristalización son controladas de acuerdo con una presión de una resina medida mediante un manómetro montado en al menos uno entre la máquina de fusión y el granulador utilizados en dicho paso de granulación.