



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 086 224.2**
(22) Anmeldetag: **11.11.2011**
(43) Offenlegungstag: **31.01.2013**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **20.04.2023**

(51) Int Cl.: **C08J 5/18 (2006.01)**
C08L 67/04 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
10-2011-0076017 29.07.2011 KR

(73) Patentinhaber:
**Hyundai Motor Company, Seoul, KR; Korea
University of Technology and Education Industry-
University Corporation Foundation, Cheonan,
Chungcheongnam, KR**

(74) Vertreter:
**isarpatent - Patent- und Rechtsanwälte Barth
Charles Hassa Peckmann & Partner mbB, 80801
München, DE**

(72) Erfinder:
**Hong, Chae Hwan, Ansan, Kyonggi, KR; Han, Do
Suck, Seongnam, Kyonggi, KR; Nam, Byeong Uk,
Cheonan, Chungcheongnam, KR**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Polymilchsäure-Stereokomplexfilms mit Hilfe eines
Lösemittelgiessverfahrens**

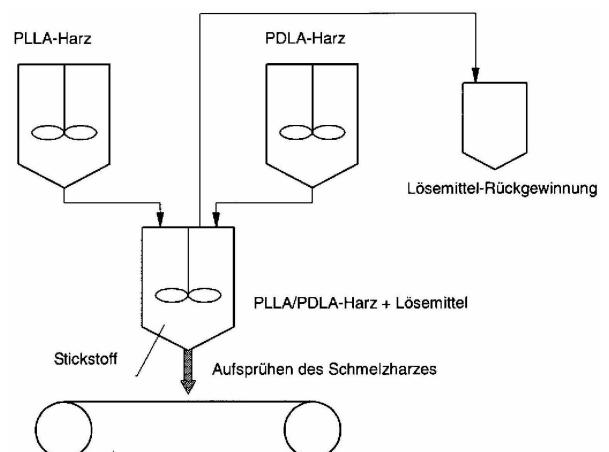
(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Polymilchsäure-Stereokomplexfilms, das folgende Schritte umfasst:

Mischen von Poly-L-Milchsäure und Poly-D-Milchsäure in einem Lösemittel; und
Verdampfen des Lösemittels bei 15-40 °C, um den Polymilchsäure-Stereokomplexfilm bereitzustellen,
wobei die Verdampfungszeit des Lösemittels gemäß Gleichung 1 berechnet wird

$$y = 0,0042 x^2 - 0,2769 x + 10 \pm 5 \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei x der Siedepunkt des Lösemittels in °C und y die Verdampfungszeit des Lösemittels in Stunden ist, und
wobei das Lösemittel Methylenchlorid, Dichlorethan, Chloroform, Dioxan, Tetrachlorethan, Pentan, Petrolether, Hexan, Heptan, Diethylether, Triethylamin, t-Butylmethylether, Cyclohexan, Aceton, Methylisobutylketon, Methylcyclohexylketon, Diethylketon, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Toluol, Dimethoxyethan, Benzol, 1-Chlorbutan, THF, HMPA, 2-Ethoxyethylether, Pyridin, Benzonitril, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, Essigsäureanhydrid, Chlorbenzol, Kohlenstoffdisulfid, 1,2-Dichlorbenzol, Nitromethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan oder Kohlenstofftetrachlorid ist,
wobei 5-10 Gewichtsteile eines Gemisches der Poly-L-Milchsäure und der Poly-D-Milchsäure zu 100 Gewichtsteilen des Lösemittels hinzugegeben werden, und

wobei das Gewichtsverhältnis der Poly-L-Milchsäure zu der Poly-D-Milchsäure im Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 0,9 liegt.



(56) Ermittelter Stand der Technik:

GB	2 445 747	A
US	2008 / 0 161 505	A1
EP	2 135 887	A1
WO	2010/ 133 560	A1
WO	2010/ 134 454	A1

TSUJI, H. ; HYON, S.-H. ; IKADA, Y.:
Stereocomplex Formation between Enantiomeric
Poly(lactic acid)s. 3. Calorimetric Studies on
Blend Films Cast From Dilute Solution. In:
Macromolecules, 24, 1991, Issue 20, S. 5651–
5656. – ISSN: 2224-5651.

Beschreibung**HINTERGRUND****(a) Technisches Gebiet**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polymilchsäure-Stereokomplexfilmes mit Hilfe eines Lösemittelgießverfahrens und einem Polymerfilm hergestellt durch dieses.

(b) Allgemeiner Stand der Technik

[0002] Auf Erdöl basierende Kunststoffe begleiten uns seit langem in unserem Alltag. Der Grund dafür sind ihre Vorteile der Massenproduzierbarkeit, des geringen Gewichts und der niedrigen Kosten. Im Gegensatz zu Holz oder anderen natürlich vorkommenden Materialien haben sie jedoch den Nachteil, dass sie nur schwer abbaubar sind und sich im Boden ansammeln. Wegen der großen Mengen an Kohlendioxid, die beim Verbrennen entstehen, sieht man außerdem in solchen Kunststoffen eine der Hauptursachen der globalen Erwärmung. Man geht davon aus, dass die Ölpreise aufgrund der Erschöpfung der verfügbaren fossilen Brennstoffe relativ hoch bleiben werden, und die Vorschriften über den Umgang mit auf Erdöl basierenden Kunststoffen werden immer strenger, um der globalen Erwärmung entgegenzuwirken.

[0003] In diesem Zusammenhang sind Harze oder biologisch abbaubare Kunststoffe, die durch Mikroorganismen (wie Bakterien, Pilze usw.) abgebaut werden können, bereits aktiv als Materialien für die Zeit nach dem Erdöl untersucht worden. Beispiele von biologisch abbaubaren Harzen beinhalten Polyhydroxycarbonsäure mit aliphatischen Carboxylestereinheiten wie zum Beispiel Polymilchsäure, Polycaprolacton und Polyhydroxybutyrat.

[0004] Unter diesen besitzt Polymilchsäure ausgezeichnete Wärmefestigkeit sowie ausgewogene Farbe und mechanische Festigkeit. Poly-L-Milchsäure (im Weiteren auch als PLLA („poly-L-lactic acid“) bezeichnet) oder Poly-D-Milchsäure (im Weiteren auch als PDLA („poly-D-lactic acid“) bezeichnet) hat einen Schmelzpunkt von etwa 170°C. Trotz des relativ hohen Schmelzpunktes haben sie im Vergleich zu den vorhandenen auf Erdöl basierenden Polyestern, wie Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat, eine schlechte Wärmebeständigkeit und sind daher für eine Reihe von Anwendungen ungeeignet. Wenn zum Beispiel Polymilchsäure zur Herstellung eines Lebensmittelbehälters verwendet wird, können keine heißen Lebensmittel in den Behälter gegeben werden. Dementsprechend ist eine bessere Wärmebeständigkeit erforderlich.

[0005] Zur Verbesserung der Wärmefestigkeit werden Verfahren wie zum Beispiel Vernetzung, Komplexbildung (Nanoverbundwerkstoffe oder Stereokomplexe), Hochkristallisierung, usw. eingesetzt. Eines davon ist ein Verfahren zur Herstellung von Stereokomplekxkristallen mit einem Schmelzpunkt, der etwa 50°C höher ist als der von Homo-Polymilchsäure (PLA („homo-poly-lactic acid“)), durch Vermischen der optischen Isomere Poly-L-Milchsäure und Poly-D-Milchsäure.

[0006] Jedoch entstehen bei diesem Verfahren neben den Stereokomplekxkristallen auch Homo-PLA-Kristalle, und es ist schwierig, durch Erwärmung einen Stereokomplex zu erhalten, der nur aus Stereokomplekxkristallen besteht. Das Vorhandensein von Homo-PLA behindert die volle Ausnutzung der hochschmelzenden Eigenschaften des Stereokomplexes. Darum besteht dringender Bedarf an einer Technik zur Herstellung eines PLA-Stereokomplexes, der keine Homo-PLA enthält.

[0007] Tsuji et al. (H. Tsuji, S.-H. Hyon, Y. Ikada; Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 3. Calorimetric Studies on Blend Films Cast from Dilute Solution; Macromolecules, 1191, 24, 5651-5656) beschreiben die Stereokomplexbildung zwischen enantiomerer Polymilchsäure.

[0008] EP 2 135 887 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Polymilchsäure-Stereokomplexpulvers.

[0009] GB 2 445 747 A beschreibt Milchsäurepolymermischungen.

[0010] US 2008/0161505 A1 bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von Polymilchsäure, die ausgezeichnete Wärmebeständigkeit aufweist.

[0011] WO 2010/133560 A1 offenbart eine thermoplastische Zusammensetzung, die auf Mehlen und Polymeren basiert.

[0012] WO 2010/134454 A1 beschreibt eine Polymilchsäureharzzusammensetzung, welche als Formmaterial und Verpackungsmaterial verwendet wird.

KURZDARSTELLUNG

[0013] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Polymilchsäurefilms bereit, der nur Stereokomplekxkristalle und keine Homo-PLA enthält.

[0014] Die vorliegende Erfindung stellt des Weiteren ein Verfahren zum stabilen und effektiven Gewinnen optimierter Stereokomplekxkristalle aus PLLA und PDLA durch einen festgelegten Siedepunkt und eine festgelegte Verdampfungszeit eines Lösemittels bereit, wodurch ein Gehalt an Stereokomplekxkristallen von 100 % möglich ist.

[0015] Weitere Merkmale und Aspekte werden im Folgenden aus der detaillierten Beschreibung, den Zeichnungen und den Ansprüchen ersichtlich.

[0016] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Polymilchsäure-Stereokomplexfilms bereit, das folgende Schritte umfasst: (i) Mischen von Poly-L-Milchsäure und Poly-D-Milchsäure in einem Lösemittel; und (ii) Verdampfen des Lösemittels bei 15-40°C, um den Polymilchsäure-Stereokomplexfilm bereitzustellen, wobei die Verdampfungszeit des Lösemittels gemäß Gleichung 1 berechnet wird

$$y = 0,0042 x^2 - 0,2769 x + 10 \pm 5 \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei x der Siedepunkt des Lösemittels in °C und y die Verdampfungszeit des Lösemittels in Stunden ist, und wobei das Lösemittel Methylenchlorid, Dichlorethan, Chloroform, Dioxan, Tetrachlorethan, Pentan, Petroleum, Hexan, Heptan, Diethylether, Triethylamin, t-Butylmethylether, Cyclohexan, Aceton, Methylisobutylketon, Methylethylketon, Diethylketon, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Toluol, Dimethoxyethan, Benzol, 1-Chlorbutan, THF, HMPA, 2-Ethoxyethylether, Pyridin, Benzonnitril, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, Essigsäureanhydrid, Chlorbenzol, Kohlenstoffdisulfid, 1,2-Dichlorbenzol, Nitromethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan oder Kohlenstofftetrachlorid ist,

wobei 5-10 Gewichtsteile eines Gemisches der Poly-L-Milchsäure und der Poly-D-Milchsäure zu 100 Gewichtsteilen des Lösemittels hinzugegeben werden, und

wobei das Gewichtsverhältnis der Poly-L-Milchsäure zu der Poly-D-Milchsäure im Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 0,9.

Figurenliste

[0017] Die oben genannten sowie weitere Gegenstände, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden nun ausführlich anhand bestimmter beispielhafter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben. Die Zeichnungen dienen lediglich der Veranschaulichung und sollen die Erfindung in keiner Weise einschränken.

Fig. 1 veranschaulicht schematisch ein Verfahren zum Herstellen eines Films durch das Lösemittelgießverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 zeigt ein Resultat des Messens des gewichtsmittleren Molekulargewichts von Poly-L-Milchsäure und Poly-D-Milchsäure durch GPC;

Fig. 3 zeigt das Resultat einer DSC-Analyse für Beispiel 1 und Vergleichsbeispiele; und

Fig. 4 zeigt eine Beziehung zwischen dem Siedepunkt und der Verdampfungszeit eines Lösemittels, wodurch ein Gehalt an Stereokomplekxkristallen von 100 % möglich ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0018] Im Weiteren wird nun ausführlich auf verschiedene Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung eingegangen, von der Beispiele in den beiliegenden Zeichnungen veranschaulicht und unten beschrieben sind. Obgleich die Erfindung in Verbindung mit beispielhaften Ausführungsformen beschrieben wird, versteht es sich, dass die vorliegende Beschreibung nicht beabsichtigt, die Erfindung auf jene beispielhaften Ausführungsformen zu beschränken.

rungsformen zu beschränken. Vielmehr ist es beabsichtigt, dass die Erfindung nicht nur die beispielhaften Ausführungsformen umfasst, sondern auch verschiedene Alternativen, Modifizierungen, Äquivalente und andere Ausführungsformen, die im Geist und dem Schutzbereich der Erfindung, wie durch die beiliegenden Ansprüche definiert, enthalten sein können.

[0019] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Polymilchsäure-Stereokomplexfilms bereit, das folgende Schritte umfasst: (i) Mischen von Poly-L-Milchsäure und Poly-D-Milchsäure in einem Lösemittel; und (ii) Verdampfen des Lösemittels, um den Polymilchsäure-Stereokomplexfilm bereitzustellen. Ein Polymilchsäurefilm wird durch Mischen der optischen Isomere Poly-L-Milchsäure und Poly-D-Milchsäure hergestellt, wodurch Stereokomplekxkristalle gebildet werden, um die Wärmebeständigkeit von Polymilchsäure zu verbessern.

[0020] Das Lösemittel wird ausgewählt, das die Gleichung 1 erfüllt.

$$y = 0,0042 x^2 - 0,2769 x + 10 \pm 5 \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei x der Siedepunkt des Lösemittels in °C und y die Lösemittelverdampfungszeit in Stunden ist.

[0021] Da die Mindestzeit, die benötigt wird, um nur die Stereokomplekxkristalle in Abhängigkeit vom Lösemittel zu züchten, theoretisch vorausberechnet werden kann, kann gemäß der vorliegenden Erfindung ein optimierter Film, der nur aus den Stereokomplekxkristallen von PLLA und PDLA besteht, auf stabile Weise hergestellt werden. Insbesondere wird die Vorausberechnung der Mindestzeit ermöglicht, und ein übermäßiger Brennstoffverbrauch für das Verdampfen kann vermieden werden.

[0022] Das Gemisch aus Poly-L-Milchsäure und Poly-D-Milchsäure wird in einer Menge von 5-10 Gewichtsteilen, basierend auf 100 Gewichtsteilen des Lösemittels, hinzugegeben. Wenn die Zugabemenge des Polymilchsäuregemisches geringer als 5 Gewichtsteile, basierend auf dem Lösemittel, ist, so dauert es relativ lange, die Stereokomplekxkristalle zu bilden. Wenn die Zugabemenge des Polymilchsäuregemisches hingegen größer als 10 Gewichtsteile ist, so wird die Polymilchsäure möglicherweise nicht ausreichend in dem Lösemittel aufgelöst, wodurch es schwierig wird, die Stereokomplekxkristalle zu bilden. Das Mischen mit dem Lösemittel kann bewerkstelligt werden, indem man entweder die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure in einem separaten Lösemittel auflöst und beide dann vermischt, oder indem man die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure auf einmal in dem Lösemittel auflöst.

[0023] Das Gewichtsverhältnis der Poly-L-Milchsäure zu der Poly-D-Milchsäure liegt im Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 0,9

[0024] Wenn die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure in ähnlichen Mengen verwendet werden, so lassen sich die Stereokomplekxkristalle einfacher auf stabile Weise bilden.

[0025] In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Lösemittel Methylenchlorid, Dichlorethan, Chloroform, Dioxan, Tetrachlorethan, Pentan, Petroether, Hexan, Heptan, Diethylether, Triethylamin, t-Butylmethylether, Cyclohexan, Aceton, Methylisobutylketon, Methylethylketon, Diethylketon, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Toluol, Dimethoxyethan, Benzol, 1-Chlorbutan, THF, HMPA, 2-Ethoxyethylether, Pyridin, Benzonnitril, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, Essigsäureanhydrid, Chlorbenzol, Kohlenstoffdisulfid, 1,2-Dichlorbenzol, Nitromethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan, Kohlenstofftetrachlorid oder ein Gemisch davon. Insbesondere ist das in der vorliegenden Erfindung verwendete Lösemittel Methylenchlorid, Dichlorethan, Chloroform, Dioxan, Tetrachlorethan oder ein Gemisch davon, aber es kann gemäß einer beispielhaften Ausführungsform jedes Lösemittel, das die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure auflösen kann und dabei die Gleichung 1 erfüllt, verwendet werden, ohne auf die oben angeführten Lösemittel beschränkt zu sein.

[0026] In bestimmten Ausführungsformen umfasst der Film 0 % Homo-PLA-Kristalle. In anderen Ausführungsformen umfasst der Film 0 % bis 1 % Homo-PLA-Kristalle.

[0027] In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der Film mindestens 99 % Stereokomplekxkristalle aus PLLA und PDLA in dem Film umfassen.

[0028] In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure in dem Lösemittel bei 0-100°C vermischt. In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure in dem Lösemittel bei 10-50°C

vermischt. In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure in dem Lösemittel bei 15-40°C vermischt.

[0029] In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure in dem Lösemittel 0,25-24 Stunden lang vermischt. In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure in dem Lösemittel 0,5-12 Stunden lang vermischt. In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure in dem Lösemittel 1-10 Stunden lang vermischt. In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure in dem Lösemittel 1-3 Stunden lang vermischt.

[0030] In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure in dem Lösemittel bei 15-40°C 1-3 Stunden lang vermischt. Unter diesen Bedingungen entsteht eine homogenere Lösung, und die Stereokomplekxkristalle lassen sich leichter bilden.

[0031] In einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verdampfung bei 15-100°C ausgeführt. In einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verdampfung bei 15-75°C ausgeführt. In einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verdampfung bei 15-50°C ausgeführt. In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verdampfung bei 15-40°C ausgeführt.

[0032] In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verdampfung 0,5-72 Stunden lang ausgeführt. In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verdampfung 1-48 Stunden lang ausgeführt. In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verdampfung 2-24 Stunden lang ausgeführt. In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verdampfung 6-24 Stunden lang ausgeführt. In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verdampfung 12-24 Stunden lang ausgeführt.

[0033] In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verdampfung bei 15-40°C 12-24 Stunden lang ausgeführt. Da die Lösemittelverdampfungszeit die Entstehung der Stereokomplekxkristalle beeinflusst, wird die Zeit in Abhängigkeit vom Lösemittel gesteuert. Um die Polymergemischlösung zu gießen, wird das Lösemittel bei 15-40°C, insbesondere bei Raumtemperatur, d. h. 20-30°C, 3-48 Stunden lang, insbesondere 12-24 Stunden lang, verdampft.

[0034] Gemäß einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung einen Polymilchsäurefilm bereit, der durch das oben beschriebenen Verfahren hergestellt wird. Der Polymilchsäurefilm gemäß der vorliegenden Erfindung ist umweltfreundlich, da er biologisch abbaubar ist, und kann dank seiner hohen Wärmebeständigkeit in verschiedenen Anwendungen eingesetzt werden. Der Film kann vakuumgetrocknet und zur Herstellung verschiedener Produkte verwendet werden.

[0035] In einer konkreten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der Polymilchsäurefilm 99 % oder mehr Stereokomplekxkristalle in dem Film (PLLA und PDLA). Insbesondere umfasst er 100 % Stereokomplekxkristalle in dem Polymilchsäurefilm. In bestimmten Ausführungsformen umfasst der Film 0 % bis 1 % Homo-PLA-Kristalle. In bestimmten Ausführungsformen umfasst der Film 0 % Homo-PLA-Kristalle.

BEISPIELE

[0036] Es werden nun die Beispiele und Experimente beschrieben. Die folgenden Beispiele und Experimente dienen nur der Veranschaulichung und sollen nicht den Schutzzumfang dieser Erfindung einschränken.

Beispiel 1

[0037] Poly-L-Milchsäure und Poly-D-Milchsäure wurden bei 60°C 24 Stunden lang getrocknet, in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 vermischt, in einer Menge von 5-10 Gewichtsteilen in Methylenchlorid, basierend auf 100 Gewichtsteilen des Lösemittels, gelöst und bei Raumtemperatur 1-3 Stunden lang gerührt, um eine Gemischlösung herzustellen.

[0038] Das Lösemittel wurde aus der entstandenen Polymerlösung durch spontane Verdampfung bei Raumtemperatur über eine Dauer von 12 Stunden gemäß dem Lösemittelgießverfahren entfernt, um einen Polymilchsäurefilm zu erhalten.

Beispiel 2

[0039] Ein Polymilchsäurefilm wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass Dichlorethan als Lösemittel verwendet wurde.

Beispiel 3

[0040] Ein Polymilchsäurefilm wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass Chloroform als Lösemittel verwendet wurde.

Beispiel 4

[0041] Ein Polymilchsäurefilm wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass Dioxan als Lösemittel verwendet wurde.

Beispiel 5

[0042] Ein Polymilchsäurefilm wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass Tetrachlorethan als Lösemittel verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 1

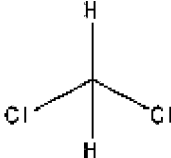
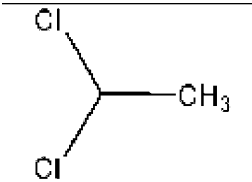
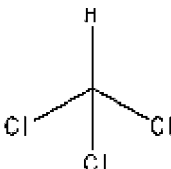
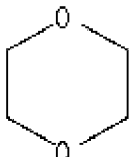
[0043] Ein Polymilchsäurefilm wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass die Lösemittelverdampfungszeit auf 24 Stunden verlängert wurde.

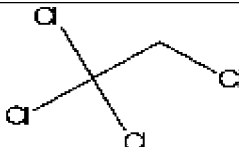
Vergleichsbeispiel 2

[0044] Ein Polymilchsäurefilm wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass die Lösemittelverdampfungszeit auf 48 Stunden verlängert wurde.

[0045] Die Strukturformeln und Siedepunkte der Lösemittel, die in den Beispielen 1-5 und den Vergleichsbeispielen 1-2 verwendet wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Lösemittel	Strukturformel	Siedepunkt (°-C)
Methylenchlorid		39,6
1,1-Dichlorethan		57,2
Chloroform		61,1
Dioxan		101,1

Lösemittel	Strukturformel	Siedepunkt (°C)
1,1,1,2-Tetrachlorethan		130,5

Testbeispiel 1: Gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w)

[0046] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Poly-L-Milchsäure und der Poly-D-Milchsäure, die in den Beispielen verwendet wurden, wurde gemessen. Das Ergebnis ist in **Fig. 2** gezeigt.

[0047] Das polystyroläquivalente Molekulargewicht wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen. Die für die Messung verwendeten Instrumente sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Detektor	RI-G1362A, Agilent Technologies
Pumpe	G1310A, Agilent Technologies
Ofen	G1316A, Agilent Technologies
GPC-Analyse	G2170AA, Agilent Technologies
Säule	79911 GF-MXA (8 mm, 7,5 × 300 mm), Agilent Technologies

[0048] Messverfahren: Die Messung des Molekulargewichts wurde bei 25°C an 20 µL einer Probe von 1 Gew.-% mit einem Elutionsmitteldurchfluss von 1,0 mL/min durchgeführt.

[0049] Das Ergebnis ist in **Fig. 2** gezeigt.

Testbeispiel 2: Messung der thermischen Eigenschaften und des Gehalts an Stereokomplexbkristallen

(1) Thermische Eigenschaften

[0050] Die in den Beispielen 1-5 und den Vergleichsbeispielen 1-2 hergestellten Filme wurden nach dem Trocknen in Vakuum bei 140°C getestet. Ein Dynamisches Differenzkalorimeter (Pyris Diamond DSC, Perkin Elmer) wurde für die Messung verwendet. Eine Probe mit einem Gewicht von 5-10 mg wurde in einer Aluminiumschale von 20°C auf 250°C mit einer Heizrate von 20°C/min erwärmt, während die Schmelzwärme (ΔH_m) und der Schmelzpunkt (T_m) unter Stickstoffatmosphäre gemessen wurden. Die Schmelzenthalpie jedes Kristalls wurde aus der Fläche unter dem Kristallschmelzpeak in der DSC-Kurve berechnet. Das Ergebnis ist in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Verdampfungszeit	T_g (°C)	T_m (°C)	$\Delta H_{m,H}$ (J/g)	$\Delta H_{m,SC}$ (J/g)	$\Delta H_{m,SC} / \Delta H_{m,Gesamt}$ (%)
3 Stunden		175,4/221,3	7,8	45,3	85
12 Stunden		222,4	0	63	100
1 Tag		220,5	0	66,6	100
2 Tage		219,8	0	64,1	100

(2) Gehalt an Stereokomplexbkristallen

[0051] Der Gehalt an Stereokomplexbkristallen wurde gemäß Gleichung 2 anhand der Schmelzwärme für Homokristalle ($\Delta H_{m,H}$), die bei 150-190°C auftreten, und der Schmelzwärme für Stereokomplexbkristalle ($\Delta H_{m,S}$), die bei 200-230°C auftreten, in der DSC-Analyse berechnet. Der Gehalt an Stereokomplexbkristallen für jedes Lösemittel in Abhängigkeit von der Verdampfungszeit ist in Tabelle 4 gezeigt.

$$\text{Gehalt an Stereokomplexkristallen (\%)} = \frac{\Delta H_{m,S}}{\Delta H_{m,H} + \Delta H_{m,S}} \times 100 \quad \text{Gleichung 2}$$

Tabelle 4

Lösemittelverdampfungszeit (Stunden)	4	8	12	16	20	24	48
Methylenchlorid (%)	85	100	100	100	100	100	100
Dichlorethan (%)	66	90	100	100	100	100	100
Chloroform (%)	60	81	92	100	100	100	100
Dioxan (%)	51	69	82	90	96,5	100	100
Tetrachlorethan (%)	42	57	67	74	79	84	100

[0052] Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, ist aufgezeigt worden, dass eine hinreichende Lösemittelverdampfungszeit dank einer verstärkten Mobilität der Polymerketten in der Lösung zu einer effektiven Stereokomplexbildung führt. Außerdem ist zu erkennen, dass die Verdampfungszeit, die erforderlich ist, um nur die Stereokomplexkristalle zu bilden, in Abhängigkeit vom Lösemittel unterschiedlich ist.

[0053] Somit ist zu erkennen, dass ein nur aus den Stereokomplexkristallen bestehender Polymilchsäurefilm in stabiler und effektiver Weise hergestellt werden kann, da die Lösemittelverdampfungszeit zum Erreichen eines Stereokomplexkristalls von 100 % erwartet werden kann, wenn das Lösemittel zum Gießen ausgewählt wird.

[0054] Die Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

- (i) Das Verfahren zur Herstellung eines Polymilchsäurefilms gemäß der vorliegenden Erfindung erlaubt die Herstellung eines Films, der nur aus Stereokomplexkristallen ohne Homo-PLA besteht.
- (ii) Insbesondere können optimierte Stereokomplexkristalle in stabiler und effektiver Weise hergestellt werden, indem der Siedepunkt und die Verdampfungszeit eines Lösemittels festgelegt werden, wodurch ein Gehalt an Stereokomplexkristallen von 100 % möglich ist.

[0055] Die vorliegende Erfindung wurde ausführlich anhand konkreter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben. Jedoch leuchtet dem Fachmann ein, dass verschiedene Änderungen und Modifizierungen an diesen Ausführungsformen vorgenommen werden können, ohne von den Prinzipien und dem Geist der Erfindung abzuweichen, deren Schutzzumfang in den beiliegenden Ansprüchen und ihren Äquivalenten definiert ist.

Aufnahme in den Text durch Bezugnahme

[0056] Der Inhalt aller Verweisstellen (einschließlich Literaturquellen, erteilter Patente, veröffentlichter Patentanmeldungen und gleichzeitig anhängiger Patentanmeldungen), die in dieser Anmeldung zitiert werden, werden hiermit ausdrücklich in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme in den vorliegenden Text aufgenommen.

Äquivalente

[0057] Der Fachmann erkennt viele Äquivalente der konkreten Ausführungsformen der im vorliegenden Text beschriebenen Erfindung oder ist in der Lage, solche Äquivalente lediglich anhand von Routine-Experimenten festzustellen. Es ist beabsichtigt, dass solche Äquivalente ebenfalls durch die folgenden Ansprüche erfasst werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polymilchsäure-Stereokomplexfilms, das folgende Schritte umfasst: Mischen von Poly-L-Milchsäure und Poly-D-Milchsäure in einem Lösemittel; und Verdampfen des Lösemittels bei 15-40 °C, um den Polymilchsäure-Stereokomplexfilm bereitzustellen, wobei die Verdampfungszeit des Lösemittels gemäß Gleichung 1 berechnet wird

$$y = 0,0042 x^2 - 0,2769 x + 10 \pm 5 \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei x der Siedepunkt des Lösemittels in °C und y die Verdampfungszeit des Lösemittels in Stunden ist, und wobei das Lösemittel Methylenchlorid, Dichlorethan, Chloroform, Dioxan, Tetrachlorethan, Pentan, Petroleum, Hexan, Heptan, Diethylether, Triethylamin, t-Butylmethylether, Cyclohexan, Aceton, Methylisobutylketon, Methylethylketon, Diethylketon, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Toluol, Dimethoxyethan, Benzol, 1-Chlorbutan, THF, HMPA, 2-Ethoxyethylether, Pyridin, Benzonitril, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, Essigsäureanhydrid, Chlorbenzol, Kohlenstoffdisulfid, 1,2-Dichlorbenzol, Nitromethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan oder Kohlenstofftetrachlorid ist, wobei 5-10 Gewichtsteile eines Gemisches der Poly-L-Milchsäure und der Poly-D-Milchsäure zu 100 Gewichtsteilen des Lösemittels hinzugegeben werden, und wobei das Gewichtsverhältnis der Poly-L-Milchsäure zu der Poly-D-Milchsäure im Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 0,9 liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Film 99 % oder mehr Stereokomplekxkristalle in dem Film umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Poly-L-Milchsäure und die Poly-D-Milchsäure in dem Lösemittel bei 15-40°C 1-3 Stunden lang vermischt werden.

4. Polymilchsäurefilm, der durch das Verfahren von Anspruch 1 hergestellt wird.

5. Polymilchsäurefilm nach Anspruch 4, wobei der Film 99 % oder mehr Stereokomplekxkristalle in dem Film umfasst.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

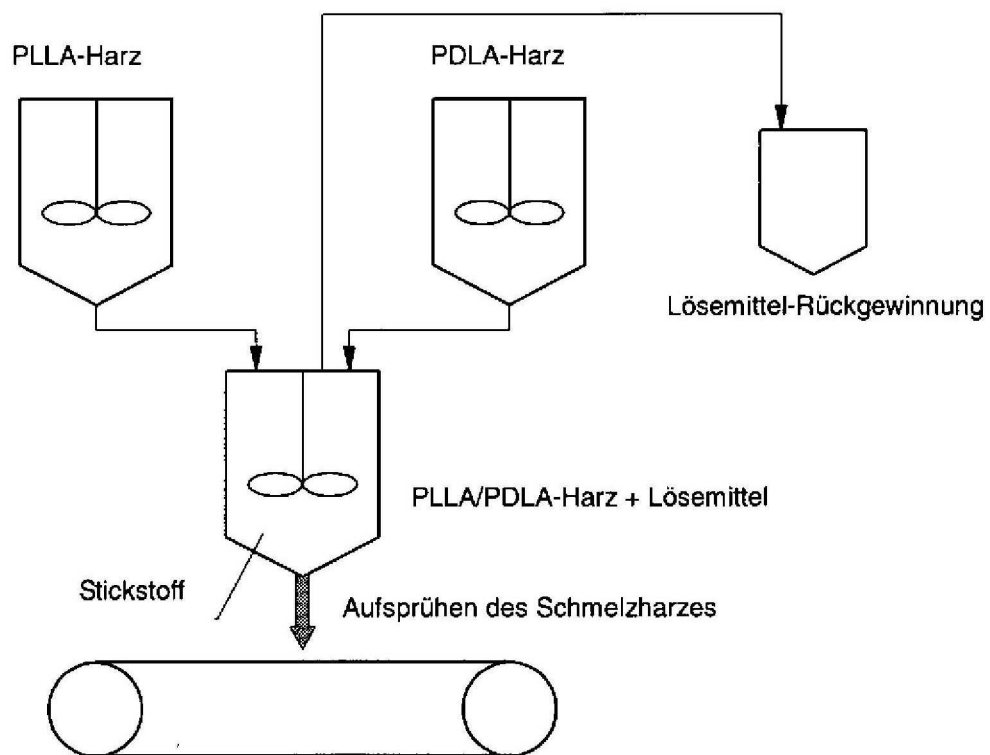


FIG. 1

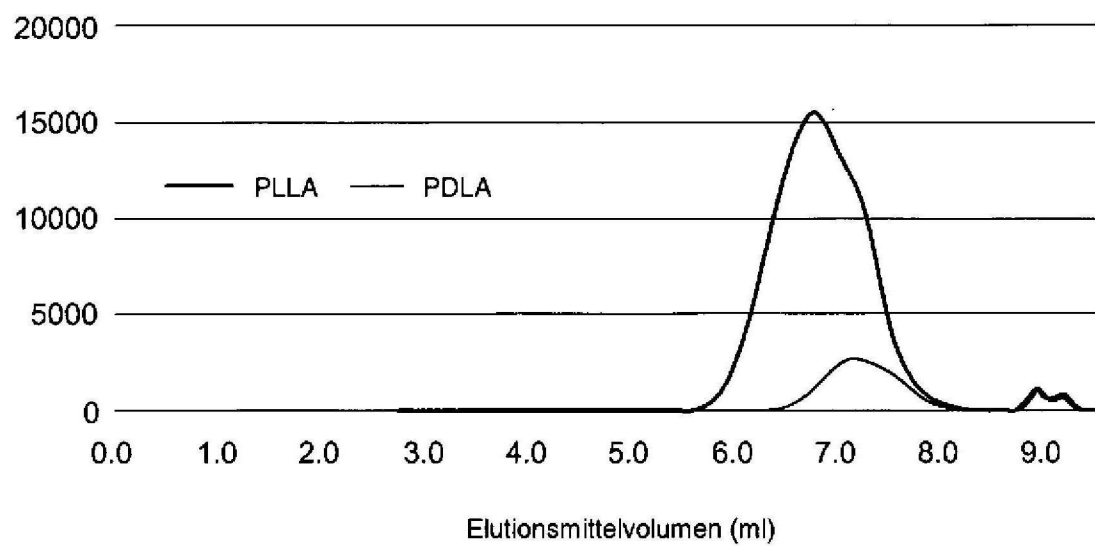


FIG. 2

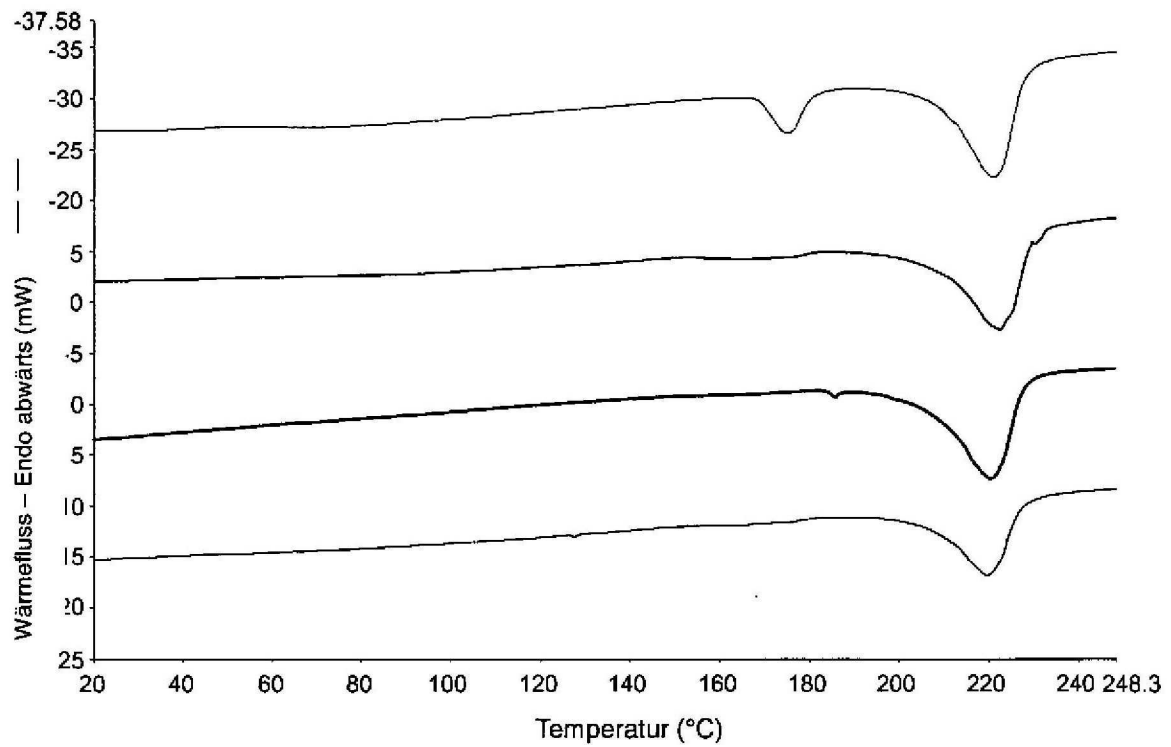


FIG. 3

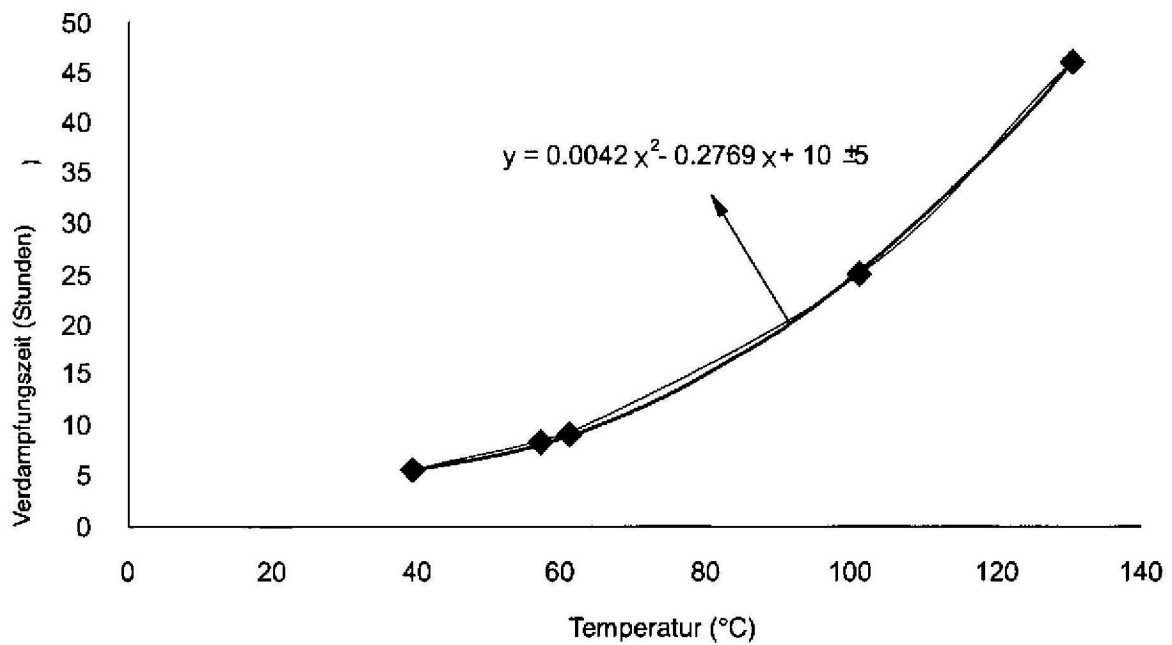


FIG. 4