



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : B29C 43/02, 55/10 // B29K 67:00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/11173</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Mai 1994 (26.05.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03225</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1993 (18.11.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 38 997.6 19. November 1992 (19.11.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : STERZEL, Hans-Josef [DE/DE]; Wasgauring 3, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYLACTIDE MOLDED BODIES BY EXTRUSION OR COMPRESSION MOLDING</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYLACTID-FORMKÖRPERN DURCH FORMPRESSEN ODER FLIESSPRESSEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process for producing polylactide molded bodies is characterised in that an amorphous polylactide semi-finished product or a compact amorphous preform is heated up to a temperature between 60 and 150 °C. The preform remains amorphous and is then extruded in a tool which is equally heated up to a temperature between 60 and 150 °C. The polylactide thus flows along multiple axes, is oriented and crystallized.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Herstellung von Polylactid-Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man ein amorphes Polylactid-Halbzeug oder einen kompakten amorphen Vorformling auf 60 bis 150 °C erwärmt, wobei der Vorformling amorph bleibt, gefolgt von einem Fließpreßvorgang in einem ebenfalls auf 60 bis 150 °C temperierten Werkzeug, wobei das Polylactid mehrachsig fließt und dadurch orientiert und kristallisiert wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowakenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Polylactid-Formkörpern durch Formpressen oder Fließpressen

5 Beschreibung

Poly-L-Lactid, Poly-D-Lactid sowie deren Copolymere sind bekannt. Es sind kompostierbare Polymere, bei deren Verrottung keine naturfremden Abbauprodukte, sondern nur Biomasse sowie Kohlen-
10 dioxid entstehen. Aufgrund dieses Verhaltens hat Polylactid ein großes Potential, besonders im Verpackungsbereich.

Polylactide können außerdem vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden: L-Lactid, D-Lactid, DL-Lactid oder
15 Mischungen davon werden aus Milchsäure erhalten und zu hochmolekularen Produkten ringöffnend und unter Erhalt des asymmetrischen Kohlenstoffatoms polymerisiert.

Die homopolymeren D- und L-Lactide weisen Schmelzpunkte um 175°C
20 auf, der Zug-E-Modul liegt bei Raumtemperatur bei 3.000 N/mm², wobei die Gewichtsmittel der Molmassen 50.000 bis 200.000 g/Mol betragen. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 50°C.

Allerdings weisen Polylactide für die übliche Spritzgießverarbeitung einen Nachteil auf: Sie kristallisieren so langsam, daß
25 Kühlzeiten bis zu mehreren Minuten erforderlich sind, um teilkristalline Formkörper mit entsprechender Formbeständigkeit oberhalb der Glasübergangstemperatur zu erhalten. Die lange Kühlzeit wird auch benötigt, um ein Kleben in der Form zu vermeiden.

30 Polylactide können - wie die meisten Polymeren - durch ein-dimensionale Orientierung zugfester gemacht werden (DE 16 42 112, DE 16 42 111, DE 14 92 427). Dabei werden Fasern extrudiert und bei Temperaturen von 60 bis 150°C bis zum zehnfachen der ursprüng-
35 lichen Länge verstreckt.

Derartige Fasern werden gewöhnlich als chirurgisches Nahtmaterial verwendet.

40 Es ist auch bekannt, extrudierte Profile (DE 39 39 363) bei 105 bis 160°C zu strecken. Auch die Herstellung von Schrauben, Stiften und Rohren höherer Längsfestigkeit durch Verstrecken von Polylactiden ist beschrieben (EP 321 176). Derart hergestellte Teile werden als biologisch abbaubare Prothesenteile eingesetzt.

45

2

Anders als bei eindimensional verstreckten und belasteten Teilen treten beim Herstellen mehrdimensional zu belastender Teile wie Folien oder Hohlkörpern ernste Probleme dadurch auf, daß die Festigkeit senkrecht zur Verstreckrichtung infolge der molekularen Orientierung leidet, so daß die Teile bei Belastung senkrecht zur Verstreckrichtung auseinanderbrechen oder aufspießen. Dieser Nachteil wird durch die erfindungsgemäßen mehrdimensionalen Fließorientierungen in vorteilhafter Weise behoben.

10 Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von komplexen Formkörpern zu finden, das Polylactid-Formteile oder Halbzeug herzustellen erlaubt mit einer Formbeständigkeit von über 50°C und unter kurzen Kühlzeiten in der Form.

15 Die Aufgabe wird gelöst, indem man Polylactide durch Formpressen oder Fließpressen verarbeitet, wobei die Masse in einem Temperaturbereich von 60 bis 150°C in mehreren Richtungen fließt und orientiert wird und spontane Kristallisation eintritt. Die Kristallisation findet also in Bruchteilen von Sekunden statt,

20 während sie ohne Anwesenheit von Fließen und Orientierung im Bereich von Minuten stattfindet.

Damit werden die erwünschten kurzen Zykluszeiten sowie die erhöhten Wärmeformbeständigkeiten erhalten. Zusätzlich findet man

25 erhöhte Steifigkeiten in Richtung von Vorzugsorientierungen sowie erhöhte Lösemittelbeständigkeiten.

Zum Formpressen oder Fließpressen werden über Extrudieren oder Spritzgießen bei Abkühlung der Schmelze auf unter 30°C amorphe

30 Vorformlinge oder amorphes Halbzeug hergestellt.

Diese amorphen Vorformlinge oder das amorphe Halbzeug wird auf Temperaturen von 60 bis 150°C innerhalb von 1 bis 3 min. erhitzt.

35 Die Temperierbedingungen werden so eingestellt, daß das Material gerade nicht kristallisiert. Die Erwärmung kann über elektrische Wärmestrahler wie auch durch Kontaktierung mit einer Heizflüssigkeit wie Wasser, Ethylenglykol, Glycerin oder hochsiedendem Petroleumbenzin oder durch einen Warmluftstrom erfolgen.

40 Sodann wird das Halbzeug in eine Form mit einer Temperatur von 60 bis 150°C, vorzugsweise der gleichen Temperatur wie der des Halbzeugs gebracht und die Form danach geschlossen. Dabei wird die Masse des Halbzeugs gerade so gewählt, daß das fertige Formteil die Form gerade ausfüllt. Dabei wird die Erhöhung der Dichte infolge Kristallisation berücksichtigt.

45

3

Während der Verformung des Halbzeugs fließt dieses in verschiedene Richtungen, wobei es entsprechend orientiert wird und bis zu Anteilen um 80 % kristallisiert. Das fertige Formteil kann der Form innerhalb weniger Sekunden entnommen werden.

5

Die erfindungsgemäße Verarbeitung von Polylactid erlaubt die Herstellung komplexer Gegenstände mit hoher Wärmeformbeständigkeit sowie hoher Lösemittelbeständigkeit innerhalb wirtschaftlicher kurzer Taktzeiten.

10

Beispiele

In den nachstehenden Beispielen wird ein Poly-L-Lactid mit einer inhärenten Viskosität von 1,59 eingesetzt, gemessen als 0,1 %ige

15 Lösung in Chloroform bei 25°C. Die amorphe Dichte des Materials, gemessen an einem abgeschreckten Spritzgießteil, Formtemperatur 20°C, beträgt 1,25 g/cm³.

Vor der Verarbeitung wurde das Material jeweils bei 120°C 15 bis
20 20 h bei einem Druck kleiner als 10 mbar vorgetrocknet.

Die Verarbeitung selbst erfolgte jeweils unter Argon-Abdeckung, um einen Molmassenabbau durch Oxidation und/oder Hydrolyse zu vermeiden. In allen Beispielen betrug die Schmelzetemperatur

25 205°C.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In der Plastifiziereinheit einer Spritzgießmaschine wird Poly-
30 lactid aufgeschmolzen und danach in eine Form zur Herstellung von Bechern, unterer Durchmesser 45 mm, oberer Durchmesser 58 mm, Höhe 56 mm, Wanddicke 1,5 mm gespritzt. Der Becher wiegt 20,4 g. Die Formoberflächentemperatur wird zwischen 90 und 130°C variiert. Die kürzeste Entformungszeit beträgt 4,1 min. bei einer Form-
35 oberflächentemperatur von 110°C. In mittlerer Höhe wird ein kristalliner Anteil von ca. 20 % gemessen als Quotient der Fläche des kristallinen Röntgenpeaks zur Gesamtfläche. Der E-Modul beträgt 2.900 N/mm².

40 Beispiel 2

In der Plastifiziereinheit einer Spritzgießmaschine wird Polylac-
tid aufgeschmolzen und danach in eine auf 20°C gekühlte Form ges-
pritzt, um nach 20 sec. Zykluszeit einen scheibenförmigen amor-
45 phen Vorformling mit 37,3 mm Durchmesser, 15 mm Höhe und 20,5 g Gewicht zu erhalten.

4

Der Vorformling wird in siedendem Wasser innerhalb von 30 sec. auf 100°C erhitzt. Sodann wird er in der Mitte eines auf 100°C temperierten Gesenks einer Presse plaziert. Anschließend wird der Stempel, ebenfalls auf 100°C temperiert, heruntergefahren, um ein **5** Formteil entsprechend dem Becher aus Beispiel 1 zu erhalten.

Nach 5 sec. wird die Presse geöffnet und der Becher ohne Kleben entnommen. Der kristalline Anteil in mittlerer Becherhöhe als Verhältnis der Fläche des kristallinen Peaks der Röntgenbeugung **10** zur Gesamtfläche beträgt ca. 45 %, der E-Modul an dieser Stelle beträgt ca. 3.900 N/mm².

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polylactid-Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man ein amorphes Polylactid-Halbzeug oder einen kompakten amorphen Vorformling auf 60 bis 150°C erwärmt, wobei der Vorformling amorph bleibt, gefolgt von einem Fließpreßvorgang in einem ebenfalls auf 60 bis 150°C temperierten Werkzeug, wobei das Polylactid mehrachsig fließt und dadurch orientiert und kristallisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Vorformling oder Halbzeug und Werkzeug die gleiche Temperatur aufweisen.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/03225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁵ : B29C 43/02, B29C 55/10 // B29K 67:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁵ : B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

. CLAIMS, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 5007939 (DELCOMMUNE ET AL.), 16 April 1991 (16.04.91)	1-2
A	WO, A1, 9011060 (ZACHARIADES), 4 October 1990 (04.10.90)	1-2
A	EP, A2, 0238076 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 23 September 1987 (23.09.87)	1-2
A	EP, A2, 0321176 (JOHNSON & JOHNSON ORTHOPAEDICS INC.), 21 June 1989 (21.06.89)	1-2

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 March 1994 (01.03.94)

Date of mailing of the international search report

07 April 1994 (07.04.94)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

28/01/94

International application No.
PCT/EP 93/03225

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 5007939	16/04/91	EP-A- 0316992 FR-A- 2623402 JP-A- 1198552	24/05/89 26/05/89 10/08/89
WO-A1- 9011060	04/10/90	US-A- 5030402	09/07/91
EP-A2- 0238076	23/09/87	DE-A- 3782261 JP-B- 5006495 JP-A- 63239019 US-A- 4820787	26/11/92 26/01/93 05/10/88 11/04/89
EP-A2- 0321176	21/06/89	AU-A- 2669388 AU-A- 7379991 CA-A- 1311887	15/06/89 13/06/91 29/12/92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03225

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: B29C 43/02, B29C 55/10 // B29K 67:00
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: B29C

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CLAIMS, WPI

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US, A, 5007939 (DELCOMMUNE ET AL.), 16 April 1991 (16.04.91)	1-2
	--	
A	WO, A1, 9011060 (ZACHARIADES), 4 Oktober 1990 (04.10.90)	1-2
	--	
A	EP, A2, 0238076 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 23 September 1987 (23.09.87)	1-2
	--	
A	EP, A2, 0321176 (JOHNSON & JOHNSON ORTHOPAEDICS INC.), 21 Juni 1989 (21.06.89)	1-2
	--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von
Feld C zu entnehmen.

Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1 März 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07 -04- 1994

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL-2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kristina Sköld

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
 28/01/94

Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP 93/03225

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 5007939	16/04/91	EP-A- 0316992 FR-A- 2623402 JP-A- 1198552	24/05/89 26/05/89 10/08/89
WO-A1- 9011060	04/10/90	US-A- 5030402	09/07/91
EP-A2- 0238076	23/09/87	DE-A- 3782261 JP-B- 5006495 JP-A- 63239019 US-A- 4820787	26/11/92 26/01/93 05/10/88 11/04/89
EP-A2- 0321176	21/06/89	AU-A- 2669388 AU-A- 7379991 CA-A- 1311887	15/06/89 13/06/91 29/12/92