



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 336 341**

51 Int. Cl.:

**D01F 6/62** (2006.01)

**A01K 91/00** (2006.01)

**D02G 3/44** (2006.01)

**D01F 8/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05726650 .4**

96 Fecha de presentación : **17.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1734159**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2006**

54

Título: **Filamento de resina de ácido poliglicólico y procesos para producirlo.**

30

Prioridad: **18.03.2004 JP 2004-78854**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.04.2010**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.04.2010**

73

Titular/es: **KUREHA CORPORATION**  
**3-3-2, Nihonbashi-Hamacho**  
**Chuo-ku, Tokyo 103-8552, JP**

72

Inventor/es: **Hashimoto, Satoshi;**  
**Yamane, Kazuyuki;**  
**Wakabayashi, Juichi y**  
**Matsui, Hirokazu**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 336 341 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).

# ES 2 336 341 T3

## DESCRIPCIÓN

Filamento de resina de ácido poliglicólico y procesos para producirlo.

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un filamento de resina de ácido poliglicólico que tiene excelentes propiedades mecánicas, tales como resistencia a tracción y resistencia a nudos elevadas, en combinación con una excelente biodegradabilidad, y a un proceso para la producción del mismo.

### 10 **Técnica anterior**

Hasta ahora, en vista de las propiedades mecánicas que necesitan, como materiales de filamento usados para materiales industriales, materiales agrícolas, materiales de pesca, etc., particularmente como redes de pesca y sedales de pesca, se han usado resinas sintéticas, tales como poliamida, poliéster, poliolefina, cloruro de polivinilideno y fluoruro de polivinilideno. Sin embargo, los filamentos de resina sintética compuestos por dichas resinas sintéticas apenas se descomponen en entornos naturales, de manera que si se tiran o se dejan como están, permanecen de manera semi-permanente en la naturaleza, planteando de esta manera a las industrias un grave problema ambiental. Particularmente, se producen problemas cada vez mayores con las redes de pesca y sedales cortados desechados que se acumulan en los fondos de los mares o lagos, con los que se enredan los pájaros y animales acuáticos causándoles la muerte o lesiones. Por consiguiente, en este sentido es muy deseable una mejora desde el punto de vista de la conservación del medio ambiente y protección de la naturaleza.

Por esta razón, en los últimos años, se han realizado frecuentemente trabajos de desarrollo relacionados con filamentos biodegradables, para usar como materiales de pesca, tales como sedales, redes de pesca, redes para piscicultura, o los usados como materiales agrícolas y materiales industriales que se degradan biológicamente tras su uso real (documentos de patente 1 y 2 que se indican a continuación).

Además, los filamentos biodegradables también se usan como materiales poliméricos para el uso médico, tales como suturas biológicamente absorbibles para cirugía física y pieles artificiales (documentos de patente 3 y 4 que se indican a continuación).

Sin embargo, ninguno de los filamentos biodegradables disponibles hasta ahora tiene elevada resistencia mecánica y elevada biodegradabilidad. Particularmente, en cuanto a los filamentos para sedales, etc., se piensa más en la resistencia a nudos, puesto que frecuentemente se usan en un estado anudado, mientras que los filamentos no biodegradables han satisfecho una resistencia a tracción de al menos 750 MPa y una resistencia a nudos de al menos 600 MPa que son los niveles mínimos de los filamentos de alta resistencia, tales como los de poliamida, poliéster y fluoruro de polivinilideno y un alargamiento a tracción del 10-50% que no es demasiado elevado o no demasiado bajo en vista de las propiedades prácticas, como sensibilidad, absorción al impacto y facilidad de manipulación.

Para satisfacer estas propiedades prácticas, se han propuesto filamentos biodegradables que tienen una estructura cubierta-núcleo que comprende una combinación de resinas diferentes para el núcleo y la cubierta (documentos de patente 2 y 5 que se indican a continuación), dado que ninguno de ellos ha satisfecho las propiedades prácticas mencionadas anteriormente. Por ejemplo, el filamento compuesto del documento de patente 2 ha presentado una resistencia a tracción hasta un máximo de aproximadamente 739 MPa (6,6 g/denier) y una resistencia a nudos hasta un máximo de 615 MPa (5,5 g/denier) y el filamento compuesto del documento de patente 5 se describe presentando una resistencia a tracción máxima de 1000 MPa pero también presentando un alargamiento a tracción demasiado grande del 70-250%.

50 Documento de patente 1: JP-B 2779972

Documento de patente 2: JP- A 10-102323

Documento de patente 3: US 3297033

55 Documento de patente 4: JP-B 58-1942

Documento de patente 5: JP-B 3474482.

### 60 **Descripción de la invención**

Por consiguiente, la presente invención pretende proporcionar un filamento biodegradable de resina de ácido poliglicólico que satisfaga las propiedades prácticas representadas por resistencia a tracción y resistencia a nudos elevadas de forma combinada y un proceso para la producción del mismo.

Más específicamente, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un filamento de resina de ácido poliglicólico que comprende una resina de ácido poliglicólico que tiene un contenido de monómero

## ES 2 336 341 T3

residual inferior al 0,5% en peso y que presenta una resistencia a tracción de al menos 750 MPa y una resistencia a nudos de al menos 600 MPa.

La presente invención proporciona adicionalmente un proceso para producir un filamento de resina de ácido poliglicólico, que comprende: el hilado por fusión de una resina de ácido poliglicólico que tiene un contenido de monómero residual inferior al 0,5% en peso, el enfriamiento rápido de la resina hilada en un baño líquido a una temperatura de como máximo 10°C y el estirado de la resina hilada en un baño líquido a una temperatura de 60-83°C.

En cuanto a la resina de ácido poliglicólico que tiene una excelente biodegradabilidad, la producción de los filamentos de la misma se realizó para proporcionar suturas quirúrgicas (por ejemplo, documentos de patente 3 y 4 anteriores). De acuerdo con el estudio de los presentes inventores, las condiciones de producción que incluyen hilado por fusión, enfriamiento con aire y estirado a aproximadamente 50-60°C, adoptadas en el mismo no son necesariamente adecuadas para la resina de ácido poliglicólico y hasta ahora la resina de ácido poliglicólico como material de partida incluía un contenido de monómero residual (glicolida) del 0,5% en peso o mayor que ha supuesto un obstáculo para el desarrollo del rendimiento de los filamentos producto ya que hasta ahora no se han aclarado las condiciones para la producción de la resina de ácido poliglicólico. A diferencia de esto, los presentes inventores, etc., han conseguido producir una resina de ácido poliglicólico que tiene un bajo contenido de monómero residual inferior al 0,5% en peso mediante una combinación de polimerización en fase sólida y tratamiento para eliminar el monómero residual (solicitud de patente japonesa 2004-078306), y usando la resina de ácido poliglicólico como material de partida y combinándola con condiciones óptimas de hilado por fusión-estirado, han conseguido producir un filamento biodegradable de resina de ácido poliglicólico.

### Mejor modo para la realización práctica de la invención

El filamento de resina de ácido poliglicólico de la presente invención comprende una resina de ácido poliglicólico que tiene un contenido de monómero residual inferior al 0,5% en peso y presenta una resistencia a tracción de al menos 750 MPa y una resistencia a nudos de al menos 600 MPa. En este documento a continuación, se describirá el filamento de resina de ácido poliglicólico de la presente invención junto con el proceso de la presente invención que es un proceso preferido para la producción del mismo.

En el proceso para producir un filamento de resina de ácido poliglicólico de acuerdo con la presente invención, como material de partida se usa una resina de ácido poliglicólico que tiene un contenido de monómero (glicolida) residual inferior al 0,5% en peso. En este documento, la resina de ácido poliglicólico (a partir de ahora algunas veces denominada como "resina de PGA") incluye homopolímero de ácido poliglicólico (que incluye un producto de polimerización de apertura de anillo de glicolida (GL) que es un éster cíclico biomolecular de ácido glicólico) formado únicamente por una unidad repetitiva de ácido glicólico representada por la fórmula:  $-(O-CH_2-CO)-$ , y también un copolímero de ácido glicólico que contiene al menos el 55% en peso de la unidad repetitiva de ácido glicólico mencionada anteriormente.

Los ejemplos de comonómeros que proporcionan copolímeros de ácido poliglicólico junto con un monómero de ácido glicólico, tal como la glicolida mencionada anteriormente, pueden incluir: monómeros cíclicos, tales como oxalato de etileno (es decir, 1,4-dioxano-2,3-diona), lactidas, lactonas (por ejemplo,  $\beta$ -propiolactona,  $\beta$ -butirolactona, pivalolactona,  $\gamma$ -butirolactona,  $\gamma$ -valerolactona,  $\beta$ -metil- $\delta$ -valerolactona y  $\epsilon$ -caprolactona), carbonatos (por ejemplo, carbonato de trimetileno), éteres (por ejemplo, 1-3-dioxano), cualquier éster (por ejemplo, dioxanona), amidas ( $\epsilon$ -caprolactama); ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido láctico, ácido 3-hidroxiopropanoico, ácido 3-hidroxi-butanoico, ácido 4-hidroxi-butanoico y ácido 6-hidroxicaproico y ésteres de alquilo de los mismos; mezclas sustancialmente equimolares de dioles alifáticos, tales como etilenglicol y 1,4-butanodiol, con ácidos alifáticos dicarboxílicos, tales como ácido succínico y ácido adípico, o ésteres de alquilo de los mismos y combinaciones de dos o más especies de las anteriores.

El contenido de la unidad repetitiva de ácido glicólico anterior en la resina de PGA es de al menos el 55% en peso, preferiblemente al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 90% en peso. Si el contenido es demasiado pequeño, se hace difícil conseguir propiedades mecánicas elevadas características del filamento de resina de PGA de la presente invención. Dentro de este alcance, la resina de PGA puede comprender dos o más especies de (co)-polímeros de ácido poliglicólico. Adicionalmente, también es posible proporcionar un filamento que tenga una estructura de un núcleo y una cubierta, respectivamente, que comprende dos (o más) especies de resinas de PGA o una resina de PGA y otra resina (preferiblemente un homo- o co-polímero del comonómero que proporciona el copolímero de ácido glicólico junto con el ácido glicólico) en una proporción de peso núcleo: cubierta de, por ejemplo, 5:95-95:5, más preferiblemente 15:85-85:15.

Como la resina de ácido poliglicólico, se usa una que tiene un contenido de monómero residual (glicolida) inferior al 0,5% en peso, preferiblemente inferior al 0,2% en peso. Si el contenido de monómero residual es del 0,5% en peso o mayor, es probable que el peso molecular de la resina disminuya en el momento del proceso de fusión, particularmente durante el proceso de fusión, incluso si los filamentos se producen mediante el proceso de la presente invención, de manera que es probable que las propiedades mecánicas, tales como resistencia a tracción y resistencia a nudos, fluctúen y se haga difícil mantener estas propiedades deseadas al exponerse para la venta en las tiendas. Toda la resina de ácido poliglicólico debería cumplir con el contenido residual mencionado anteriormente inferior al 0,5% en peso, preferiblemente el 0,2% en peso, y en el caso de un copolímero o una mezcla de resina, debería cumplir

## ES 2 336 341 T3

preferiblemente con respecto a las unidades de ácido glicólico polimerizado contenidas en su interior. El contenido de monómero residual en la resina de partida de ácido poliglicólico se transfiere sustancialmente en la misma cantidad al filamento producto mediante el proceso de producción del filamento de la presente invención.

5 La razón por la cual las propiedades físicas disminuyen notablemente si el contenido de monómero residual (glicolida) es del 0,5% en peso o mayor, aún no se ha aclarado por completo. Sin embargo, puede suponerse una primera razón de que el monómero residual (glicolida) tiene una alta reactividad y funciona como un auto-catalizador en condiciones de elevada temperatura en una extrusora para producir la transesterificación o la sustitución de largas cadenas moleculares con monómeros o polimerizados de menor grado, dando por tanto como resultado un menor peso molecular. Como una segunda razón puede suponerse que la glicolida (o ácido glicólico) como monómero residual funciona como un catalizador ácido para promover la hidrólisis, particularmente en presencia de agua, particularmente por tanto en un medio de elevada humedad a elevada temperatura.

15 La resina de PGA usada en la presente invención puede ser preferiblemente una que tenga un elevado peso molecular como se representa por una viscosidad en estado fundido de preferiblemente 50-6000 Pas, más preferiblemente de 100-5000 Pas, medida a una temperatura de 240°C y una velocidad de cizalla de 121 s<sup>-1</sup>, o un peso molecular medio en peso de preferiblemente al menos 50.000, más preferible al menos 80.000, particularmente preferiblemente 100.000 o mayor. El límite superior del peso molecular medio en peso es del orden de 500.000, preferiblemente 300.000.

20 Dicha resina de PGA adecuadamente usada en la presente invención como se ha descrito anteriormente puede producirse adecuadamente mediante un proceso descrito en la memoria descriptiva de la Solicitud de Patente Japonesa 2004-078306 mencionada anteriormente caracterizada por una combinación de polimerización en fase sólida y tratamiento de eliminación del monómero residual.

25 Se prefiere que la resina de PGA se amase en estado fundido junto con un estabilizador térmico, antes de la aplicación del proceso de producción del filamento de la presente invención.

30 Los ejemplos adecuados de estabilizador térmico pueden incluir ésteres de ácido fosfórico que tienen un esqueleto de pentaeritritol y/o ésteres de alquilo de ácido fosfórico o ácido fosfónico (particularmente ésteres de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> de ácido fosfórico o ácido fosfónico que tienen una basicidad de al menos 1,4) y el estabilizador térmico puede usarse en una cantidad de preferiblemente como máximo 3 partes en peso, más preferiblemente 0,003-1 partes en peso, por 100 partes en peso de la resina de PGA.

35 De acuerdo con el proceso de la presente invención, la resina de PGA se hila por fusión a una temperatura de extrusión de, por ejemplo, 230-290°C, preferiblemente de 240-280°C. Si la temperatura es inferior a 230°C, la extrusión de la resina se hace difícil debido a una sobrecarga del motor del tornillo de la extrusora. Por otro lado, por encima de 290°C, se dificulta el hilado debido a la descomposición térmica de la resina de PGA.

40 Después, la resina de PGA hilada por fusión de esta manera se enfría rápidamente introduciéndola en un baño líquido de agua, aceite, etc. a una temperatura inferior a 10°C. Si la temperatura de enfriamiento rápido supera los 10°C, la cristalización de la resina de PGA transcurre en un grado que no puede ignorarse y, por lo tanto, es probable que el estirado no cristalino posterior sea difícil, de manera que resulta difícil desarrollar las propiedades de resistencia y mecánicas deseadas.

45 A continuación, después del enfriamiento rápido la resina de PGA se introduce en un baño líquido de un aceite, tal como aceite de silicona, polietilenglicol o glicerina, alcohol o agua y se estira en un intervalo de temperatura de 60-83°C, preferiblemente de 70-80°C. El estirado puede efectuarse preferiblemente mientras la resina de PGA se encuentra en un estado sustancialmente no cristalino y se realiza a una elevada proporción de estirado de al menos 3 veces, particularmente 4-8 veces. Si la temperatura de estirado es inferior a 60°C, se hace difícil la proporción de estirado elevada deseada debido a un menor grado de reblandecimiento de la resina. Por otro lado, a una temperatura superior a 83°C, la cristalización de la resina de PGA no puede ignorarse, de manera que el estirado a una proporción elevada se hace difícil. Adicionalmente, si dicho estirado de proporción elevada se realiza de manera forzada, es probable que se desarrollen defectos de orientación a partir de los núcleos cristalinos formados de esta manera, de manera que resulte difícil obtener un filamento de las propiedades deseadas. Además, en el caso de usar un baño de aire, se piensa que es posible efectuar el estirado no cristalino similar si la temperatura del baño de aire se ajusta para proporcionar una temperatura similar a la resina como la proporcionada por el baño líquido de 60-83°C mencionado anteriormente.

60 Si se realiza una segunda etapa (o una tercera etapa adicional) de estirado de manera sucesiva o después de haberse enfriado para proporcionar una proporción de estirado global de 4,5 veces o mayor, particularmente 5-10 veces, pueden esperarse estirados superiores adicionales. La proporción de estirado de la segunda etapa es como máximo 1,8 veces, más preferiblemente 1,5 veces o inferior. La temperatura de estirado de la segunda etapa es menor que la temperatura de estirado de la primera etapa, pero se prefiere que la diferencia entre ellas sea como máximo de aproximadamente 40°C, más preferiblemente no mayor de aproximadamente 12°C, en vista de la resistencia a nudos resultante. Posteriormente, según se desee, puede realizarse un tratamiento de relajación en un intervalo de aproximadamente 0,99-0,8 veces.

## ES 2 336 341 T3

El filamento de resina de PGA de la presente invención obtenido de esta manera se caracteriza por una resistencia a tracción de al menos 750 MPa, preferiblemente 800 MPa o mayor y una resistencia a nudos de al menos 600 MPa, preferiblemente 650 MPa o mayor. Además, como una característica adicional preferida en vista de la sensibilidad, absorción al impacto y facilidad de manipulación para sedales de pesca o suturas quirúrgicas, el filamento de resina de PGA de la presente invención puede tener un alargamiento a tracción a rotura del 10-50%, más preferiblemente del 15-40%, particularmente preferiblemente del 20-40%. Adicionalmente se prefiere un alargamiento a tracción a rotura superior al 20% e inferior al 30%. Adicionalmente, el filamento de resina de PGA de la presente invención puede proporcionar un módulo de tracción elevado de al menos 12 GPa que es similar o incluso mayor al de un filamento de poliéster aromático (PET) conocido como filamento de alta rigidez. A pesar de dicha rigidez elevada, puede lograrse una resistencia a nudos extremadamente elevada de al menos 600 MPa únicamente a través de una combinación de determinados grados de reblandecimiento superficial y alargamiento superficial y es una propiedad extremadamente característica del filamento de resina de PGA de la presente invención que no pueden obtener los materiales de filamento convencionales. El filamento de la presente invención no sólo puede aplicarse a monofilamentos sino también a multifilamentos.

El diámetro del filamento de resina de PGA de acuerdo con la presente invención no está particularmente limitado, sino que puede estar preferiblemente en el intervalo de 30  $\mu\text{m}$ -3 mm, adicionalmente preferiblemente 50  $\mu\text{m}$ -2mm cuando se usa como un monofilamento. Por otro lado, en el caso de un multifilamento, el diámetro de cada componente del filamento puede estar preferiblemente en el intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$ -30  $\mu\text{m}$ , adicionalmente preferiblemente 0,5  $\mu\text{m}$ -20  $\mu\text{m}$ .

El filamento de resina de PGA de la presente invención puede estar compuesto por una sola capa o varias capas en las que tanto la capa de la cubierta, (material de cubierta) como la capa del núcleo (material del núcleo) pueden comprender una resina de PGA o únicamente la cubierta más grande (material de cubierta) puede comprender una resina de PGA, o adicionalmente únicamente la capa del núcleo (material del núcleo) puede comprender una resina de PGA. Preferiblemente, en el caso en el que el filamento esté compuesto por varias capas, es adecuado que todo el filamento esté formado por una resina (o resinas) degradable. La proporción de la resina de PGA en un filamento de este tipo puede ser preferiblemente al menos del 50% en peso, adicionalmente preferiblemente y adecuadamente del 60% en peso o mayor. Adicionalmente es adecuado que en cualquier caso el filamento esté íntegramente compuesto por resina (o resinas) de PGA tanto si está compuesto por una sola capa o varias capas. Además, desde el punto de vista de la resistencia a nudos para sedales de pesca, por ejemplo, es posible incorporar un plastificante dentro de la capa de cubierta (material de cubierta) y/o la capa del núcleo (material del núcleo) o aumentar el peso molecular de la capa de cubierta (material de cubierta) o la capa del núcleo (material del núcleo).

En el caso de formar un filamento compuesto, la resina combinada con la resina de PGA puede comprender adecuadamente resinas degradables, que incluyen: poliésteres alifáticos representados por copolímeros de glicolida con monómeros de otros polímeros degradables, ácido poliláctico y policaprolactona; succinatos de polialquileno representados por succinato de polibutileno; poli( $\beta$ -hidroxialcanoatos) representados por poli-3-hidroxitirato y carbonato de poliéster alifático.

### Ejemplos

En este documento a continuación, la presente invención se describirá más específicamente en base a los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. A continuación se indican los métodos de análisis y de evaluación.

#### (1) Contenido de monómero residual

Se disolvieron aproximadamente 300 mg de una muestra en aproximadamente 6 mg de DMSO (dimetil sulfóxido) calentando a 150°C durante aproximadamente 10 minutos, después se enfrió hasta temperatura ambiente y se sometió a filtración. Al filtrado, se le añadieron determinadas cantidades de clorobenzofenona y acetona como patrones internos. Después, se muestrearon y se inyectaron 2  $\mu\text{l}$  de la solución en un aparato GC para determinar el contenido de monómero residual (glicolida).

#### Condiciones del análisis GC

Aparato: Shimadzu GC-210

Columna: TC-17 (0,25 mm-dia. x 30 m)

Temperatura de la columna: Se mantiene a 150°C durante 5 minutos, después se eleva a 270°C a una proporción de 20°C/minuto y se mantiene a 270°C durante 3 minutos.

Temperatura de la cámara de evaporación: 200°C

Detector: FID (detector de ionización de llama de hidrógeno)

Temperatura: 300°C.

## ES 2 336 341 T3

### (2) Viscosidad en estado fundido

Una muestra de polímero se puso en contacto con aire seco a 120°C para reducir su contenido de humedad a 50 ppm o inferior. La medición de la viscosidad en estado fundido se realizó usando un “Capillograph IC” (fabricado por K.K. Toyo Seiki) equipado con un capilar de 1 mm de diámetro x 10 mm-l. Aproximadamente 20 g de la mezcla se introdujeron en el aparato calentado a una temperatura fija de 240°C, se mantuvieron durante 5 minutos y después se midió la viscosidad en estado fundido a una velocidad de cizalla de 121 s<sup>-1</sup>.

#### Medición del peso molecular

Para disolver una muestra de polímero en un disolvente usado para medir el peso molecular, se obtuvo un polímero en estado amorfo. Más específicamente, aproximadamente 5 g de un polímero lo suficientemente seco se intercalaron entre placas de aluminio, colocadas en una prensa térmica a 275°C durante 90 segundos de calentamiento, después se mantuvieron durante 1 minuto a una presión de 2 MPa e inmediatamente después de esto se transfirieron a una prensa con agua en circulación para enfriarlos. De esta manera, se preparó una lámina a presión amorfa transparente.

A partir de la lámina a presión preparada anteriormente se cortó una muestra de 10 mg y la muestra se disolvió en 10 mg de hexafluoroisopropanol (HFIP) que contenía 5 mM de trifluoroacetato de sodio disuelto en su interior. La solución de la muestra se filtró a través de un filtro de membrana fabricado con politetrafluoroetileno y después se inyectó en un aparato de cromatografía de permeación en gel (GPC) para medir el peso molecular. Por otro lado, la muestra se inyectó en el aparato GPC dentro de los 30 minutos después de su preparación.

#### Condiciones de medición de GPC

Aparato: “Shodex-104”, fabricado por Showa Denko K.K.

Columna: dos columnas de “HFIP-606M” conectadas en serie, y una precolumna.

Temperatura de la columna: 40°C

Líquido de elución: solución de trifluoroacetato de sodio 5 mM en HFIP,

Caudal: 0,6 ml/minuto.

Detector: detector IR (índice de refracción)

El calibrado del peso molecular se realizó usando 5 especies de polimetil metacrilato convencionales que tienen diferentes pesos moleculares.

Los filamentos obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a continuación se sometieron a estudio para evaluar las siguientes propiedades.

(4) Resistencia a tracción, resistencia a nudos, alargamiento a tracción (alargamiento a tracción a rotura), alargamiento a nudos (alargamiento a nudos a rotura) y módulo de elasticidad a tracción.

La resistencia a tracción, el alargamiento a tracción y el módulo de elasticidad a tracción se midieron respectivamente de acuerdo con JIS L1013 usando un modulómetro (“TENSILON Modelo UTM-III-100”, fabricado por Orientec K.K.) en una cámara a 23°C y 65% de H.R. en las condiciones de una longitud de ensayo de 300 mm, una velocidad de tracción de 300 mm/minuto y un número de mediciones n = 5. La resistencia y alargamiento a nudos se midieron en las mismas condiciones de tracción después de formar un nudo en un punto medio entre los mandriles de sujeción de la muestra para determinar una resistencia y un alargamiento en el momento de la rotura.

#### Degradabilidad en agua de mar

Se intercaló un filamento de muestra entre mallas de metal y se colocó en una jaula fabricada con metal, y la jaula se sumergió en agua de mar delante de un dique en el puerto de Onahama y se levantó varias veces con tiempo para medir la resistencia y alargamiento residual.

#### Ejemplo Comparativo 1

Como un material de partida se hiló por fusión una resina biodegradable basada en policaprolactona disponible en el mercado (“CELLGREEN P-H7”, fabricada por Daicel Kagaku Kogyo K.K.) mediante una extrusora de 35 mm de diámetro y una boquilla de una sola capa con 6 orificios de 2 mm de diámetro cada uno a una temperatura en la extrusora de 150°C y una temperatura en la boquilla de 140°C, se introdujo en un baño de agua de 20°C para enfriarlo rápidamente y se recogió a una velocidad de 10 m/min para formar un filamento no estirado, que se estiró sucesivamente 5,0 veces en agua caliente para obtener un monofilamento de 0,31 mm de diámetro.

## ES 2 336 341 T3

### Ejemplo Comparativo 2

Se hiló por fusión ácido poliglicólico (PGA) (fabricado por Kureha Kagaku Kogyo K.K.; monómero residual = 0,8% en peso, viscosidad en estado fundido = 2560 Pa·s) mediante una extrusora de 35 mm de diámetro y una boquilla de una sola capa con 6 orificios de 1,3 mm de diámetro cada uno y una temperatura en la extrusora de 250°C y una temperatura en la boquilla de 230°C, se introdujo en un baño de agua de 20°C para enfriarlo rápidamente después de un espacio de aire de 10 cm y se recogió a una velocidad de 8,4 m/min para formar un filamento no estirado. El filamento no estirado era cristalizado y opaco. El filamento no estirado se suministró a una velocidad de 2 m/min y se introdujo en un baño de glicerina a 80°C, para efectuar un estirado de 5,2 veces, obteniendo de esta manera un monofilamento de 0,3 mm de diámetro.

### Ejemplo 1

De manera similar se hiló por fusión PGA (fabricado por Kureha Kagaku Kogyo K.K.; monómero residual = 0,18% en peso, viscosidad en estado fundido = 2786 Pa·s) mediante la misma extrusora y boquilla que en el Ejemplo Comparativo 2 y una temperatura en la extrusora de 260°C y una temperatura en la boquilla de 230°C, se introdujo en un baño de agua a 5°C después de un espacio de aire de 6,5 cm para el enfriamiento rápido y se recogió a una velocidad de 4,5 m/min, y después se introdujo en un baño de glicerina a 80°C para efectuar un estirado de 6,0 veces, obteniendo de esta manera un monofilamento de 0,26 mm de diámetro.

### Ejemplo 2

Mediante hilado se obtuvo un monofilamento de 0,26 mm de diámetro usando el mismo material y las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, seguido del estirado de 6,25 veces en un baño de glicerina a 80°C.

### Ejemplo Comparativo 3

Se obtuvo un monofilamento de 0,26 mm de diámetro en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 con la diferencia de que para el estirado la temperatura del baño de glicerina se elevó a 85°C. El monofilamento obtenido de esta manera era completamente opaco y presentaba una resistencia a tracción baja, de manera que no se realizó la medición de resistencia a nudos ni de alargamiento a nudos.

En la siguiente Tabla 1 se muestran las propiedades físicas del monofilamento obtenido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos ambos inclusive.

TABLA 1

Ejemplo	Resistencia a tracción (MPa)	Alargamiento a tracción (%)	Resistencia a nudos (MPa)	Alargamiento a nudos (%)	Módulo de elasticidad a tracción (GPa)
Comp. 1	281	147	224	115	0,8
Comp. 2	471	15	392	10	10
Comp. 3	483	92	-	-	-
1	800	37	650	32	15
2	1030	29	700	20	17

### Ejemplo 3

El monofilamento obtenido en el Ejemplo 2 se sometió al ensayo de degradabilidad en agua de mar, por lo que la resistencia residual se redujo completamente a cero después de un intervalo de 6 meses.

## ES 2 336 341 T3

### Ejemplo Comparativo 4

Se sometió un sedal de pesca biodegradable bA disponible en el mercado (de adipato succinato de polibutileno ("FIELD MATE", fabricado por Toray K.K.; 81b., diámetro = 0,31 mm) para el ensayo de degradabilidad en agua de mar análogamente al Ejemplo 3. Los resultados se muestran incluidos en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2

Periodo transcurrido (meses)	Ejemplo 3				Ejemplo Comparativo 4			
	Resistencia a tracción		Alargamiento a tracción		Resistencia a tracción		Alargamiento a tracción	
	Resist. (MPa)	Veloc. retención (%)	Alargam. (%)	Veloc. retención (%)	Resist. (MPa)	Veloc. retención (%)	Alargam. (%)	Veloc. retención (%)
0	1030	100	29	100	270	100	38,7	100
3	261	25	8	28	258	95	36,7	95
6	0	0	0	0	204	76	30,8	79

Se entiende que el producto de la presente invención (Ejemplo 3) es superior al producto disponible en el mercado (Ejemplo Comparativo 4) respecto a la resistencia y degradabilidad inicial.

### Ejemplo 4

Se hiló por fusión PGA (fabricado por Kureha Kagaku Kogyo K.K.; monómero residual = 0,37% en peso, viscosidad en estado fundido = 3049 Pa·s) mediante la misma extrusora y boquilla que en el Ejemplo Comparativo 2 a una temperatura de la extrusora de 275°C y una temperatura de la boquilla de 265°C, se introdujo en un baño de agua de 6°C después de un espacio de aire de 15 cm para enfriamiento rápido y se recogió a una velocidad de 5 m/min, después se introdujo en un baño de glicerina a 80°C para efectuar un estirado de 6,0 veces, obteniendo de esta manera un monofilamento de 0,24 mm de diámetro.

### Ejemplo 5

El monofilamento obtenido en el Ejemplo 4 se introdujo adicionalmente en un baño de glicerina a 90°C para efectuar un segundo estirado de 1,15 veces (proporcionando una proporción de estirado total de 6,9 veces), obteniendo de esta manera un monofilamento de 0,21 mm de diámetro.

TABLA 3

Ejemplo	Resistencia a tracción (MPa)	Alargamiento a tracción (%)	Resistencia a nudos (MPa)	Alargamiento a nudos (%)	Módulo de elasticidad a tracción (GPa)
4	1190	34	930	28	16
5	1294	18	1071	14	21

El monofilamento obtenido en el Ejemplo 4 se dejó reposar a temperatura ambiente (23°C, 60% HR) y la resistencia a tracción y el alargamiento se midieron de nuevo. Como resultado, como se muestra en la siguiente Tabla 4, sustancialmente no se observaron cambios después de un intervalo de 70 días y la resistencia y alargamiento se mantuvieron superiores al 90% incluso después de un intervalo de 90 días.

# ES 2 336 341 T3

TABLA 4

Periodo transcurrido (días)	Resistencia a tracción		Alargamiento a tracción	
	Resistencia (MPa)	Velocidad de retención (%)	Alargamiento (%)	Velocidad de retención (%)
0	1190	100	34	100
70	1170	98	34	100
90	1100	92	33	97

Por tanto, se entiende que el producto de la presente invención puede mostrar biodegradabilidad (en agua de mar), manteniendo las propiedades físicas en un determinado periodo de sin contacto con el agua, por ejemplo, un periodo de exposición en un escaparate, suprimiendo el contenido de monómero residual.

## Aplicabilidad industrial

Como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un filamento de resina de ácido poliglicólico que tiene propiedades prácticas representadas por una resistencia a tracción y resistencia a nudos elevadas. Aprovechando su excelente resistencia y biodegradabilidad, el filamento de resina de ácido poliglicólico obtenido de esta manera puede usarse adecuadamente como material diverso para la industria incluidos los materiales de pesca, tales como redes de pesca y sedales de pesca y los materiales agrícolas, o suturas o filamentos de unión para cirugía.

# ES 2 336 341 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un filamento de resina de ácido poliglicólico que comprende una resina de ácido poliglicólico que tiene un contenido de monómero residual inferior al 0,5% en peso y que presenta una resistencia a tracción de al menos 750 MPa y una resistencia a nudos de al menos 600 MPa.
2. Un filamento de acuerdo con la reivindicación 1, que presenta una resistencia a nudos de al menos 650 MPa.
- 10 3. Un filamento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, que presenta una resistencia a tracción de al menos 800 MPa.
4. Un filamento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende una resina de ácido poliglicólico que tiene un contenido de monómero residual inferior al 0,2% en peso.
- 15 5. Un filamento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que presenta un alargamiento a tracción a rotura del 10-50%.
6. Un filamento de acuerdo con la reivindicación 5, que presenta un alargamiento a tracción a rotura del 15-40%.
- 20 7. Un filamento de acuerdo con la reivindicación 5, que presenta un alargamiento a tracción a rotura superior al 20% e inferior al 30%.
8. Un filamento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que presenta un módulo de elasticidad a tracción de al menos 12 GPa.
- 25 9. Un proceso para producir un filamento de resina de ácido poliglicólico, que comprende: el hilado por fusión de una resina de ácido poliglicólico que tiene un contenido de monómero residual inferior al 0,5% en peso, el enfriamiento rápido de la resina hilada en un baño líquido a como máximo 10°C y el estirado de la resina hilada en un baño líquido a una temperatura de 60-83°C.
- 30 10. Un proceso para producir un filamento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que después de dicho estirado se realiza una segunda etapa de estirado a una temperatura superior a la temperatura de dicho estirado y a una proporción de estirado de como máximo 1,8 veces.
- 35 11. Un proceso para producir un filamento de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, en el que después de dicho estirado se realiza una segunda etapa de estirado a una temperatura que es superior a la temperatura de dicho estirado de aproximadamente como máximo 40°C.
- 40 12. Un proceso para producir un filamento de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, en el que después de dicho estirado se realiza una segunda etapa de estirado a una temperatura que es superior a la temperatura de dicho estirado de aproximadamente como máximo 12°C.
- 45 13. Un proceso para producir un filamento de resina de ácido poliglicólico, que comprende: el hilado por fusión de una resina de ácido poliglicólico, el enfriamiento rápido de la resina hilada en un baño líquido a como máximo 10°C, después someter la resina hilada a una primera etapa de estirado en un baño líquido a una temperatura de 60 a 83°C, y después someter la resina hilada a una segunda etapa de estirado a una temperatura que es superior a la temperatura del primer estirado de como máximo 12°C y a una proporción de estirado de como máximo 1,8 veces, para proporcionar una proporción de estirado global de 45 veces o mayor.
- 50 14. Un proceso para producir un filamento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-13, en el que un resina de ácido poliglicólico que tiene un contenido de monómero residual inferior al 0,2% en peso se somete a hilado por fusión.
- 55 15. Un sedal de pesca que comprende un filamento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
- 60
- 65