



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 086**

51 Int. Cl.:
B01D 53/14 (2006.01)
C07D 319/12 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07017233 .3**
96 Fecha de presentación : **03.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2030667**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Procedimiento para purificar vapores de proceso en la preparación de polilactida.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2011

73 Titular/es: **UHDE INVENTA-FISCHER GmbH**
Holzhauser Strasse 157-159
13509 Berlin, DE

72 Inventor/es: **Hagen, Rainer;**
Mühlbauer, Udo y
Techlin, Willi

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 086 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

Procedimiento para purificar vapores de proceso en la preparación de polilactida

La presente invención se refiere a un procedimiento para procesar vapores de proceso que se forman en la preparación de polilactida; igualmente se mencionan posibilidades de uso del procedimiento.

5 En el caso de las etapas de proceso de la preparación de polilactida se trata, por ejemplo, de la policondensación directa de ácido láctico, la despolimerización térmica de polilactida en dilactida, la purificación de la dilactida mediante destilación, rectificación o cristalización, la polimerización y la desmonomerización. Los vapores de estas etapas de proceso se forman a presiones reducidas o a vacío que puede encontrarse entre 5 mbar (0,5 kPa) y 200 mbar (20 kPa). Contienen, dependiendo de la etapa de proceso, agua, ácido láctico, dilactida y ácido lactoil-láctico en diferentes composiciones. Estos componentes deben condensarse en la medida de lo posible para proteger las bombas de vacío, pero también por razones de economía del proceso, y recircularse al proceso.

10 La condensación de vapores que contienen dilactida en superficies enfriadas de condensadores presenta dificultades. Se forma un aerosol que no puede precipitarse con los medios habituales como separadores de gotas o de niebla, sino que abandona el condensador con el gas residual no condensable y así llega a las bombas de vacío que extraen y condensan este gas residual.

15 Este problema se agrava en la medida en que los vapores de las etapas de proceso de la preparación de polilactida contienen gases inertes como aire o nitrógeno. En las bombas de vacío, el aerosol de dilactida conduce en un corto periodo de tiempo a la destrucción mecánica debido al elevado desgaste de superficies metálicas como émbolos rotativos, válvulas rotativas, válvulas de bloqueo y sus carcasas. Otro problema es la conversión de la dilactida por el vapor de agua siempre contenido en el gas residual en ácido lactoil-láctico, que junto con los restos de ácido láctico también llevados todavía consigo atacan estas superficies metálicas mediante corrosión y las destruyen permanentemente.

20 Generalmente se prefiere la condensación indirecta en superficies enfriadas ya que, a diferencia de la condensación directa con líquidos fríos, no incorpora sustancias adicionales y eventualmente extrañas en el proceso y no aumenta la cantidad de condensado.

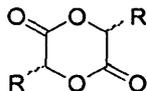
25 El documento US 5.266.706 describe un proceso para la obtención de un éster cíclico como lactida a partir de una corriente gaseosa que contiene la lactida e impurezas que contienen grupos hidroxilo como agua y ácidos hidroxicarboxílicos mediante lavado de la corriente gaseosa con un disolvente no miscible con agua como hidrocarburos apolares, hidrocarburos cicloalifáticos o hidrocarburos halogenados. A este respecto, la temperatura se ajusta en el lavado de forma que se elimine el éster cíclico y el ácido hidroxicarboxílico de la corriente gaseosa, mientras que el agua queda en la corriente gaseosa y se descarga con ésta. La mezcla bruta de éster cíclico y ácido se separa del disolvente y se purifica, extrayéndose el ácido de ésta. No obstante, en el proceso mencionado es desventajoso que la lactida purificada de este forma contenga después del procesamiento disolventes ajenos al proceso, es decir, disolventes que no se corresponden con los productos de partida contenidos en la corriente de lactida original que deben eliminarse de nuevo a continuación del procedimiento mediante complejas etapas. Esto está asociado a alta complejidad y costes.

30 Por los documentos US 2001/0043898 A1, DE 102 57 577 A1, US-A-5.266.706, así como el documento US-A-4.835.293, también se conocen dispositivos para la purificación de gases de proceso.

35 A partir de las desventajas del estado de la técnica es objetivo de la presente invención especificar un procedimiento en el que puedan condensarse y lavarse vapores de proceso de distintas etapas de la preparación de polilactida de manera que las bombas de vacío que producen el vacío necesario en las etapas de proceso individuales de la preparación de polilactida se protejan de sustancias acompañantes que atacan y destruyen estas bombas químicamente (corrosión) o mecánicamente (abrasión). A este respecto, el líquido de condensación y de lavado no arrastrará sustancias ajenas al proceso al condensado que habría que separar de nuevo antes de una recirculación al proceso de polilactida.

40 Este objetivo se alcanza con las características de la reivindicación 1. A este respecto, las reivindicaciones respectivamente dependientes representan variantes ventajosas.

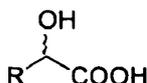
45 Por tanto, según la invención se proporciona un procedimiento para la condensación y/o el lavado de un diéster cíclico intermolecular biodegradable en forma de vapor de un ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula II



Fórmula II

en la que R se selecciona de hidrógeno o restos alifáticos lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono,

- 5 a partir de una mezcla de vapores que contiene el diéster de fórmula II, el ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula I correspondiente al diéster de fórmula II y agua, poniéndose en contacto al menos una vez una corriente de un líquido de condensación y de lavado que contiene una disolución acuosa del ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula I correspondiente al diéster de fórmula II



Fórmula I

- 10 con la mezcla de vapores, de manera que el diéster de fórmula II contenido en la mezcla de vapores se disuelve en el líquido de condensación y de lavado. La puesta en contacto de la mezcla de vapores con el líquido puede hacerse afectiva a este respecto de modo y manera discrecional. Así, por ejemplo, es posible que la mezcla de vapores se incorpore al líquido de condensación y de lavado, por ejemplo, mediante inyección o conducción, pero alternativamente a esto también es posible cuando el líquido de condensación y de lavado se pone en contacto mediante riego, pulverización o rociado de la mezcla de vapores.

A este respecto se prefiere que el líquido de condensación y de lavado se conduzca en un circuito.

- 15 Intervalos de temperatura favorables del líquido de condensación y de lavado antes de la puesta en contacto con la mezcla de vapores se encuentran a este respecto entre 10°C y 80°C, preferiblemente entre 15°C y 60°C.

- 20 Para evitar que se supere el límite de solubilidad del diéster de fórmula II en el líquido de condensación y de lavado, al líquido de condensación y de lavado se añade en porciones o continuamente una mezcla de agua y ácido hidroxicarboxílico de fórmula I. A este respecto, la cantidad de disolución acuosa de ácido hidroxicarboxílico de fórmula I que va a añadirse debe medirse de forma que no se produzca la separación por cristalización del diéster de fórmula II. Igualmente, la cantidad añadida deberá dimensionarse de forma que la viscosidad del líquido de condensación y de lavado permanezca casi constante. Por tanto, la cantidad o la tasa de la disolución que va a añadirse depende de distintos parámetros, por ejemplo, la temperatura del líquido de condensación y de lavado, así como la cantidad de diéster de fórmula II en la mezcla de vapores, de manera que la cantidad o la tasa de la disolución que va a añadirse para reducir la concentración del diéster de fórmula II en el líquido de lavado y de condensación pueda ser determinada por el experto en el caso respectivo mediante sencillos experimentos.

Preferiblemente, la concentración del diéster de fórmula II en el líquido de condensación y de lavado siempre se mantiene por debajo del 5% en peso.

- 30 Además, es favorable que después de alcanzarse una concentración de como máximo el 5% en peso, preferiblemente de como máximo el 3% en peso del diéster de fórmula II en el líquido de condensación y de lavado, se realice una extracción al menos parcial del líquido de condensación y de lavado. A este respecto, la extracción puede realizarse igualmente en porciones o continuamente.

- 35 Otra forma de realización preferida prevé que el contacto del líquido de lavado con la mezcla de vapores se realice a presiones reducidas, especialmente entre 5 mbar (0,5 kPa) y 900 mbar (90 kPa), preferiblemente entre 10 mbar (1 kPa) y 200 mbar (20 kPa).

Además, es ventajoso que el diéster de fórmula II sea dilactida y el ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula I sea ácido láctico. La invención puede aplicarse a las dos formas enantioméricas *L,L*-dilactida y *D,D*-dilactida, así como a ácido *L*-láctico y ácido *D*-láctico. Además, puede aplicarse si el diéster es *D,L*-dilactida o mesolactida.

- 40 Además, es posible que al menos una parte del diéster de fórmula II proceda de un dispositivo de purificación preconectado.

A continuación, por dilactida se entiende *L,L*-dilactida, *D,D*-dilactida, mesolactida, así como sus mezclas.

Igualmente, la mezcla de vapores puede proceder simultáneamente de distintas etapas de proceso en la polimerización de lactida, concretamente de una etapa de proceso de la preparación de polilactida, de la

policondensación de ácido láctico, de la despolimerización térmica de oligómeros de ácido láctico con una masa molar promedio entre 500 g/mol y 5000 g/mol, de la rectificación de dilactida, de la polimerización con apertura de anillo de una mezcla de reacción que contiene dilactida, de la desmonomerización a vacío de polilactida o sus copolímeros y/o a partir de varias de las etapas de proceso previamente mencionadas.

5 El procedimiento descrito en lo anterior puede realizarse especialmente con un dispositivo descrito a continuación.

Para la realización del procedimiento se proporciona un dispositivo de condensación y de lavado que comprende

a) un recipiente de caldera que contiene un líquido de condensación y de lavado, presentando el recipiente de caldera al menos una entrada y al menos una salida,

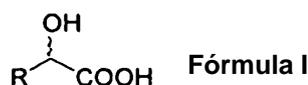
10 b) al menos una columna colocada encima mediante conexión de ajuste de forma que presenta al menos un empaquetamiento de intercambio de materia que llena al menos parcialmente, preferiblemente completamente, la sección transversal de la columna,

c) al menos una alimentación para el vapor de proceso que está dispuesta por debajo del empaquetamiento de intercambio de materia de la columna, así como

15 d) al menos una descarga para el vapor de proceso dispuesta por encima del empaquetamiento de intercambio de materia de la columna,

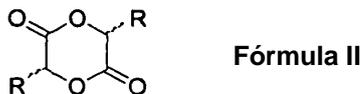
en el que la salida del recipiente de caldera está conectada a la columna por una tubería para garantizar una circulación del líquido de condensación y de lavado y la tubería de entrada de la columna está dispuesta por encima del empaquetamiento de intercambio de materia.

20 A este respecto se prefiere que el líquido de condensación y de lavado contenga una disolución acuosa de un ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula I



25 en la que R se selecciona de hidrógeno o restos alifáticos lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente ácido láctico. La concentración del ácido alfa-hidroxicarboxílico (acidez total) se encuentra a este respecto especialmente entre el 50 y el 100% en peso, preferiblemente entre el 70 y el 95% en peso.

Adicionalmente, en el líquido de condensación y de lavado todavía puede estar contenido un diéster cíclico intermolecular biodegradable de un ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula II



30 que es especialmente dilactida. La concentración del diéster de fórmula II en el líquido de condensación y de lavado asciende preferiblemente a entre el 0 y el 6% en peso, preferiblemente a entre el 1 y el 4% en peso.

35 El empaquetamiento de intercambio de materia contenido en el dispositivo de condensación y de lavado comprende a este respecto fundamentalmente todas las posibilidades de empaquetamiento para columnas conocidas por el estado de la técnica; sin embargo, el empaquetamiento de intercambio de materia se selecciona especialmente del grupo constituido por anillos como, por ejemplo, anillos Raschig y/o Pall, sillas de montar como, por ejemplo, sillas de montar Berl, esferas, Hacketten, NOR-PAC, BIO-NET, Hel-X, Top-Packs, Mellapak, Montz-Pak, Ralu-Pak, Raschig-Super-Pak y/o empaquetamientos de tejido. La superficie de los empaquetamientos de intercambio de materia usados asciende a este respecto a entre 20 m²/m³ y 500 m²/m³.

40 En otra forma de realización preferida, la al menos una columna presenta al menos un distribuidor de líquido para distribuir el líquido de condensación y de lavado introducido por la tubería que está dispuesto por encima del al menos un empaquetamiento de intercambio de materia. El distribuidor de líquido es preferiblemente un dispositivo de riego o de pulverización, un condensador de pulverización o un rociador.

En otra forma de realización, la al menos una columna y/o el recipiente de caldera presentan medios para el acondicionamiento térmico del líquido de condensación y de lavado. Adicionalmente o como alternativa a esto, igualmente puede preverse preferiblemente que la tubería para el líquido de condensación presente un intercambiador de calor.

- 5 Para la extracción del líquido de condensación y de lavado enriquecido con el diéster cíclico de fórmula II se prefiere que en el recipiente de caldera haya una posibilidad de extracción del líquido de condensación y de lavado. La extracción puede realizarse a este respecto en porciones o continuamente.

Además, puede proporcionarse un dispositivo de polimerización para la polimerización del diéster de fórmula II que comprenda un dispositivo de condensación anteriormente descrito.

- 10 A este respecto es ventajoso que el dispositivo de condensación esté preconectado, por ejemplo, a al menos un dispositivo de purificación para dilactida que funcione a vacío. Igualmente es posible que el dispositivo de condensación esté preconectado a al menos un reactor de despolimerización que funcione a vacío.

- 15 Posibilidades de uso para el procedimiento se revelan en la preparación de diésteres cíclicos intermoleculares biodegradables de un ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula II, preferiblemente dilactida, tanto *L,L*-dilactida como también *D,D*-dilactida y *D,L*-dilactida (mesolactida), así como en la preparación de polímeros de diésteres cíclicos de un ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula II, preferiblemente polilactida (PLA), tanto *L*-polilactida (PLLA) como también *D*-polilactida (DDLA) y *D-L*-polilactida (polimesolactida).

- 20 El procedimiento según la invención está dirigido no a obtener los ésteres cíclicos, la lactida, sino a purificar la corriente de vapor de todas las sustancias acompañantes condensables y abrasivas o corrosivas antes de que entre en una bomba de vacío o una serie de bombas de vacío conectadas en serie. La temperatura en el lavado se elige lo suficientemente baja para que, por una parte, se separe por condensación una proporción lo más grande posible de los componentes contenidos en la corriente de vapor, incluida el agua. Por otra parte, se elige lo suficientemente alta para que la viscosidad del líquido de lavado no sea demasiado alta, de manera que todavía sea posible una buena distribución por una capa de cuerpos de relleno o un empaquetamiento de intercambio de materia.

- 25 El procedimiento según la invención no trabaja con disolventes ajenos al proceso, sino esencialmente con el propio líquido separado por condensación que se conduce en circuito. A este respecto, la temperatura del líquido de lavado se ajusta por los refrigeradores dispuestos en el circuito y se mantiene constante.

- 30 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que la condensación directa y el lavado de corrientes de vapor que contienen dilactida de etapas de proceso de la preparación de polilactida en lechos de cuerpos de relleno o empaquetamientos de intercambio de materia que se riegan con un líquido enfriado no conducen a la formación de aerosoles durante la condensación. Como líquido de refrigeración ha demostrado ser adecuada una mezcla de agua, ácido láctico, oligómeros lineales de ácido láctico y dilactida que se recircula al proceso de preparación de polilactida y allí a una etapa de proceso adecuada y, por tanto, puede recuperarse. Para el éxito de la condensación libre de aerosoles no es decisiva la concentración de los componentes mencionados en la mezcla líquida. En principio, para este fin también es adecuada una mezcla de agua y ácido láctico. Sin embargo, es apropiado ajustar las concentraciones que se forman a vacío y temperatura prefijados del líquido de condensación y de lavado durante el funcionamiento estacionario del condensador y lavador según la invención. Por una parte, la descarga de una cantidad de líquido del circuito correspondiente a la cantidad de condensado forma parte del funcionamiento estacionario. Por otra parte, corrientes de vapor que contienen dilactida que se condensan en el proceso según la invención conducirían a un enriquecimiento de la dilactida en el circuito del líquido de condensación y de lavado. Este enriquecimiento lleva a que se supere el límite de solubilidad de la dilactida y, por tanto, a la deposición de sólidos en el líquido del circuito. Esta deposición de sólidos produce obstrucciones en el circuito y especialmente en el lecho de cuerpos de relleno o en el empaquetamiento de intercambio de materia. Además, la dilactida reacciona con el agua contenida en el líquido mediante apertura de anillo dando ácido lactoil-láctico. De esta manera aumenta la viscosidad del líquido y se dificulta la distribución por el lecho o empaquetamiento y disminuye el efecto de condensación y de lavado. Por tanto, es ventajoso alimentar continuamente o en porciones una mezcla de agua y ácido láctico al líquido de condensación y de lavado conducido al circuito cuya composición y flujo másico se eligen de forma que no se alcance el límite de solubilidad de la dilactida en el circuito y no suba la viscosidad de la mezcla líquida. Una corriente parcial del líquido del circuito correspondiente a este flujo másico se descarga adicionalmente al flujo másico del condensado, preferiblemente junto con éste, del circuito y se recircula al proceso de polilactida en un sitio adecuado.

La presente invención se explica más detalladamente mediante las figuras adjuntas, sin estar sin embargo limitada a las formas de realización especiales allí representadas.

A este respecto muestran

La Fig. 1 un dispositivo de condensación, y

la Fig. 2 una forma de realización de un dispositivo de polimerización mediante un diagrama de flujo de una conducción de procedimiento típica para la preparación de polilactida a partir de ácido láctico.

5 Un dispositivo 1 de condensación cuyo principio se muestra en la Fig. 1 contiene un tramo 6 de columna con un diámetro nominal de 200 mm. En este tramo está dispuesto un lecho 7 de cuerpos de relleno de anillos Pall con la dimensión 15 mm. La altura del lecho asciende a 500 mm. En el recipiente 2 de caldera se cargan 60 l de ácido láctico habitual en el comercio (Purac HS88) con un contenido de agua del 12% como líquido 3 de condensación y de lavado. El ácido láctico se extrae de la caldera con una bomba 15, se transporta por un intercambiador 12 de calor por una tubería 10 al tramo 6 de columna y allí se distribuye uniformemente con un distribuidor 11 de líquido por el lecho 7 de cuerpos de relleno. Por ejemplo, el distribuidor 11 de líquido puede estar configurado en forma de un rociador. El intercambiador 12 de calor acondiciona térmicamente el líquido con un agente 13 ó 14 refrigerante, aquí etilenglicol, a 30°C.

15 En el tramo 6 de columna, por encima del lecho 7 de cuerpos de relleno y la distribución 11 de líquido está dispuesta una tubuladura 9 que sirve para la descarga de los gases y vapores no condensables. Está conectada con una bomba de vacío mediante una trampa fría (no representada en la Fig. 1) que se refrigera, por ejemplo, con hielo seco hasta aproximadamente -50°C.

20 El dispositivo 1 se fija a un vacío o presión reducida de 10 mbar (1 kPa) para el drenaje. Después, la caldera se descarga hasta un rebosadero que se encuentra a la altura de la descarga 4. El dispositivo 1 de condensación es parte de una planta continua para la preparación de polilactida mediante polimerización con apertura de anillo. La manera de proceder anteriormente descrita es parte del procedimiento de arranque de esta planta. Después de que también se hayan puesto en funcionamiento las restantes etapas del proceso de la planta, al dispositivo 1 de condensación se introduce continuamente una corriente de vapor por la tubuladura 8 que procede de la despolimerización térmica de un oligómero de ácido láctico con una masa molar promedio M_n de 1.500 g/mol y de la que ya se separó por condensación la cantidad principal de dilactida mediante un condensador de superficie. La corriente de vapor contiene nitrógeno, agua, ácido láctico y dilactida residual y tiene una temperatura de 140°C.

25 Después de entrar en el dispositivo 1 de condensación circula correspondientemente al gradiente de presión en contracorriente al líquido 3 térmicamente acondicionado a 30°C por el lecho 7 de cuerpos de relleno. A este respecto, una gran parte de los componentes llevados consigo o bien son condensados o bien son lavados. Los restos no condensables abandonan junto con el nitrógeno contenido el dispositivo 1 de condensación por la salida 9 de gases y precipitan completamente en la siguiente trampa fría, extrayéndose el nitrógeno por la bomba de vacío.

30 Para determinar los flujos máxicos del vapor y de las proporciones condensadas y no condensadas, el nivel de líquido en la caldera 2 puede dejarse ascender durante 24 horas. Después se vacía la caldera hasta el estado de llenado antes de empezar la introducción de vapor (rebosadero). La cantidad de condensado recogido asciende a 5,9 kg, el contenido de agua se determina por valoración de Karl-Fischer en el 2% en peso. Al mismo tiempo se cambia la trampa fría delante de la bomba de vacío y se pesa el contenido. Se han precipitado 0,9 kg, el contenido de agua se determina en el 90%. No pudo determinarse dilactida por análisis de HPLC. La bomba de vacío no muestra pérdida de potencia que implicaría desgaste o corrosión. Dado el caso, por la alimentación 16 puede incorporarse ácido láctico acuoso fresco al circuito.

40 En la Fig. 2 se representa el proceso total continuo de la preparación de polilactida (proceso de PLA) a partir de ácido láctico. El proceso se subdivide a este respecto en las siguientes etapas parciales que se implementan con los componentes individuales explicados más detalladamente a continuación integrados en el dispositivo 100 de polimerización. El dispositivo 100 de polimerización comprende a este respecto un dispositivo 1 de condensación.

1. Concentración de ácido láctico

45 El material de partida para el proceso es ácido láctico. A este respecto, el contenido de ácido láctico debe ser superior al 80% en peso. A este respecto, la concentración de ácido láctico asciende preferiblemente a más del 90% ya que el agua debe eliminarse antes de la polimerización. La separación de agua y ácido láctico se realiza a este respecto en una columna 101 de rectificación. A este respecto, por una tubuladura 103 de aspiración se aplica un vacío que condensa el agua formada en forma de vapor y se extrae por la cabeza por otra tubuladura 104. La alimentación de ácido láctico se realiza a este respecto continuamente por otra tubuladura 102. El destilado es agua pura, el producto que se forma en la caldera es ácido láctico con una concentración de más del 99% en peso.

50 Además de la separación del agua del material original (ácido láctico), la columna 101 de rectificación sirve igualmente para la separación de los vapores de los reactores 105a y 105b de precondensación. Las corrientes de vapor están constituidas a este respecto por ácido láctico, ácido lactoil-láctico, dilactida y agua. El agua se extrae por la cabeza, el ácido láctico y sus derivados van a la caldera de la columna de rectificación y de allí junto con el ácido

láctico concentrado al primer reactor 105a de precondensación.

2. Precondensación

5 El ácido láctico concentrado se convierte en un prepolímero en una serie de dos reactores 105a y 105b mediante policondensación. La policondensación transcurre a dos presiones y temperaturas distintas para optimizar el rendimiento de reacción. En el primer reactor 105a, las condiciones se eligen de forma que se minimice la evaporación de ácido láctico y al mismo tiempo se facilite la eliminación de agua. En la segunda etapa de la policondensación la velocidad de reacción aumenta debido a una mayor temperatura, al mismo tiempo se reduce la presión para reducir más la concentración de agua en la masa fundida. La masa molar promedio (promedio en número) del prepolímero se encuentra a este respecto entre 500 y 2.000 g/mol.

3. Despolimerización ciclante

10 El prepolímero está en equilibrio químico con el dímero cíclico del ácido láctico, la dilactida. Mediante el ajuste de la presión y la temperatura en el reactor 106 de despolimerización se garantiza que la lactida se forma continuamente a partir del prepolímero y se evapora. La corriente de vapor del reactor 106 de despolimerización está constituida principalmente por lactida. El agua, el ácido láctico y sus oligómeros lineales sólo están presentes en cantidades secundarias. Los vapores se condensan parcialmente en el dispositivo 1 de condensación: el agua y la mayor proporción de ácido láctico permanecen a este respecto en forma de vapor. El condensado contiene principalmente la lactida, ácido lactoil-láctico (el dímero lineal del ácido láctico) y oligómeros lineales superiores. [La lactida está presente en dos formas estereoisómeras: la *L,L*-lactida ópticamente activa y la mesolactida, de una combinación de una unidad de ácido *L*(+)- y *D*(-)-láctico. Las unidades de *D*(-) proceden por un lado del producto de partida, por otro lado se forman mediante racemización de unidades de *L*(+) durante la prepolimerización y la despolimerización.]

4. Purificación de la lactida

25 Durante la polimerización con apertura de anillo, el peso molecular que puede alcanzarse y, por tanto, las propiedades mecánicas representativas de la polilactida dependen del grado de pureza de la lactida. Los grupos hidroxilo del ácido láctico y ácido lactoil-láctico contenidos como impureza sirven a este respecto de punto de partida para la polimerización. Cuanto mayor sea la concentración de grupos hidroxilo en la lactida, menor resulta el peso molecular del polímero que puede alcanzarse. La concentración de grupos hidroxilo en la lactida bruta es muy alta después de la despolimerización ciclante. La lactida condensada se purifica en una columna de rectificación o en una columna 108 con pared de separación hasta la concentración de grupos hidroxilo necesaria. La lactida purificada se extrae de la columna 108 como producto secundario. El destilado y el producto de caldera se introducen de nuevo en el proceso en diferentes sitios. Además del peso molecular de la polilactida, sus propiedades también se influyen fuertemente por el contenido de D (la cantidad de unidades estructurales que presentan la configuración D).

5. Polimerización con apertura de anillo

35 La polimerización con apertura de anillo se realiza en un reactor que está formado por una combinación de un tanque 109 agitado y un reactor 110 tubular. En el primer reactor 109 la lactida de baja viscosidad se polimeriza en PLA con una velocidad de reacción de aproximadamente el 50%. El catalizador y los aditivos se incorporan homogéneamente mediante mezclado en la masa fundida.

En el reactor 110 tubular continúa la reacción hasta que se alcanza un equilibrio químico entre el polímero y el monómero. La máxima conversión del monómero asciende a aproximadamente el 95%. Durante la polimerización aumenta la viscosidad a aproximadamente 10.000 Pa·s.

6. Desmonomerización

40 Para obtener una polilactida estable, la concentración de monómero de aproximadamente el 5% en peso en la masa fundida es demasiado alta. Por esto debe realizarse una desmonomerización. Esto se consigue mediante una desgasificación de la masa fundida en una prensa 111 extrusora de doble husillo. Debido al hecho de que la polimerización con apertura de anillo es una reacción de equilibrio, antes de la desmonomerización se añade un estabilizador para evitar la regeneración del monómero durante y después de la desgasificación.

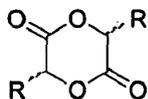
7. Granulación y cristalización

50 A continuación de la desmonomerización, la masa fundida se extrae de la prensa 111 extrusora y se convierte en un gránulo 112. A este respecto pueden realizarse tanto la granulación por extrusión como la granulación sumergida. En ambos casos, el gránulo de PLA debe cristalizarse antes del secado y el envasado. La cristalización se realiza a elevadas temperaturas y con agitación hasta que el gránulo ya no se pega más entre sí.

5 Para este fin puede usarse un dispositivo 1 de condensación descrito en lo anterior, por ejemplo, para separar vapores de dilactida de las etapas de proceso individuales en un proceso representado en la Fig. 2. Para este fin, el dispositivo de condensación se usa preferiblemente como constituyente integral de una disposición representada en la Fig. 2. Una alimentación de vapores de proceso al dispositivo 1 de condensación puede realizarse de una, varias o todas las etapas de proceso. Por tanto, la disposición del dispositivo de condensación no se limita a la disposición representada en la Fig. 2, el dispositivo 1 de condensación puede igualmente pre y/o postconectarse a otras etapas de proceso.

REIVINDICACIONES

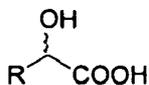
1.- Procedimiento para la condensación y/o el lavado de un diéster cíclico intermolecular biodegradable en forma de vapor de un ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula II



Fórmula II

5 en la que R se selecciona de hidrógeno o restos alifáticos lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono,

a partir de una mezcla de vapores que contiene el diéster de fórmula II, el ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula I correspondiente al diéster de fórmula II y agua mediante la puesta en contacto al menos una vez de una corriente de un líquido de condensación y de lavado (3) que contiene una disolución acuosa del ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula I correspondiente al diéster de fórmula II



Fórmula I

10

con la mezcla de vapores, disolviéndose el diéster de fórmula II contenido en la mezcla de vapores en el líquido de condensación y de lavado (3).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido de condensación y de lavado (3) se conduce en un circuito.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el líquido de condensación y de lavado (3) se ajusta antes de la puesta en contacto a una temperatura entre 10°C y 80°C, preferiblemente entre 15°C y 60°C.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque al líquido de condensación y de lavado (3) se le añade una cantidad de una mezcla de agua y ácido hidroxicarboxílico de fórmula I tal que no se sobrepase el límite de solubilidad del diéster de fórmula II en el líquido de condensación y de lavado.

20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque al líquido de condensación y de lavado (3) se le añade una cantidad de una mezcla de agua y ácido hidroxicarboxílico de fórmula I tal que la viscosidad del líquido de condensación y de lavado permanezca casi constante.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la concentración del diéster de fórmula II en el líquido de condensación y de lavado (3) se ajusta a como máximo el 5% en peso.

25 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque al líquido de condensación y de lavado (3) se le añade en porciones o continuamente disolución acuosa fresca de ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula I.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque después de alcanzarse una concentración de cómo máximo el 5% en peso, preferiblemente de cómo máximo el 3% en peso, del diéster de fórmula II en el líquido de condensación y de lavado (3) se realiza una extracción al menos parcial del líquido de condensación y de lavado (3).

30

9.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque la extracción se realiza en porciones o continuamente.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la puesta en contacto se realiza a una presión entre 5 mbar (0,5 kPa) y 900 mbar (90 kPa), preferiblemente entre 10 mbar (1 kPa) y 200 mbar (20 kPa).

35

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el diéster de fórmula II es 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona (dilactida) y el ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula I es ácido láctico.

12.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque la dilactida es *L,L*-dilactida y el ácido láctico es ácido *L*-láctico.

40 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque al menos una parte del diéster de

fórmula II procede de un dispositivo de purificación preconectado.

- 5 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque al menos una parte de la mezcla de vapores procede simultáneamente de al menos una etapa de proceso de la preparación de polilactida, de la policondensación de ácido láctico, de la despolimerización térmica de oligómeros del ácido láctico con una masa molar promedio entre 500 g/mol y 5000 g/mol, de la rectificación de dilactida, de la polimerización con apertura de anillo de una mezcla de reacción que contiene dilactida, de la desmonomerización a vacío de polilactida o sus copolímeros, de dos o más etapas de proceso de los procedimientos previamente mencionados, y/o de varios de los procedimientos previamente mencionados.
- 10 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14 para la preparación de diésteres cíclicos intermoleculares biodegradables de un ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula II, preferiblemente dilactida, con especial preferencia *L*-dilactida.
- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14 para la preparación de polímeros de diésteres cíclicos de un ácido alfa-hidroxicarboxílico de fórmula II, preferiblemente polilactida (PLA), con especial preferencia *L*-polilactida (PLLA).

15

Fig. 1

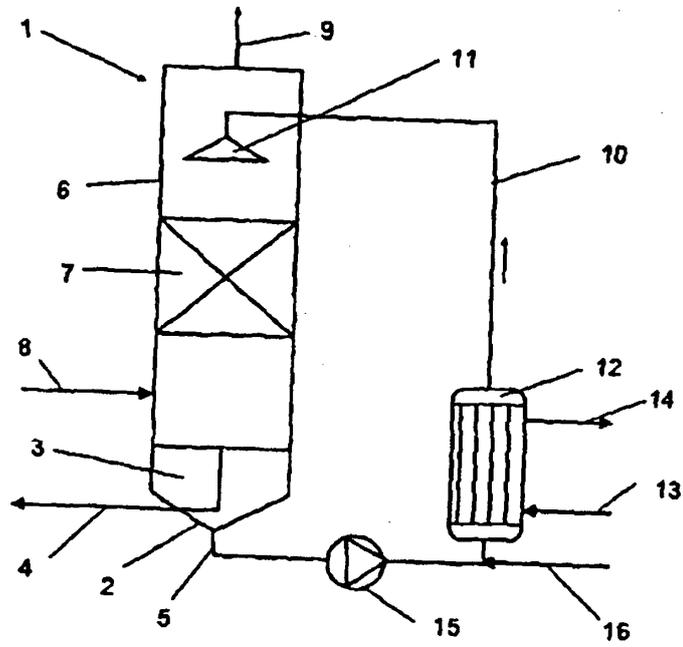


Fig. 2

