

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 313**

51 Int. Cl.:
C08G 63/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08849723 .5**
96 Fecha de presentación: **14.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2209832**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2010**

54 Título: **Sistemas de catalizador particulado y de catalizador/estabilizador particulados para la producción de homo- y copoliésteres de ácido L-, D- o D,L-láctico de peso molecular elevado**

30 Prioridad:
14.11.2007 AT 18372007

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.08.2012

73 Titular/es:
**JUNGBUNZLAUER AUSTRIA AG
SCHWARZENBERGPLATZ 16
1010 WIEN, AT**

72 Inventor/es:
**RAFLER, Gerald;
RAFLER, Jutta;
WINDSPERGER, Andreas;
EDLAUER, Robert y
GASS, Josef**

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 386 313 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

Sistemas de catalizador particulado y de catalizador/estabilizador particulados para la producción de homo- y copoliésteres de ácido L-, D- o D,L-láctico de peso molecular elevado.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción eficiente de ácidos polilácticos de masa molar elevada y pureza óptica elevada (utilizando monómeros quirales) por catálisis selectiva.

Estado de la técnica

Los desarrollos internacionales en el mercado del plástico ponen de manifiesto que los ácidos poli-L-lácticos (PLA) tienen las mejores perspectivas dentro del mercado de los plásticos alternativos gracias a su carácter típicamente termoplástico, a la posibilidad de adaptación de las propiedades de los materiales a la aplicación específica por formulación y modificación química típica para termoplásticos, y particularmente para polímeros de heterocadena, a su base de materia prima biogena y a la biodegradabilidad del polímero. Resulta evidente que existe un amplio mercado con un gran potencial de crecimiento para este material polimérico en áreas de aplicación que requieren únicamente una estabilidad temporal y en las que la capacidad de reciclaje resulta compleja, como por ejemplo

- materiales higiénicos (pañales, productos para la incontinencia),
- medios de embalaje especiales, particularmente platos para fruta, carne y embutidos, así como pescado,
- productos médicos diversos con carácter de sentido único,
- láminas para agricultura y silvicultura, así como recipientes para plantas.

Con una masa molecular apropiada y, si es necesario, una estabilización, este plástico presenta una sostenibilidad elevada y también perspectivas realistas de convertirse en un sustituto de los materiales convencionales de poliéster en materiales de fibra sintética que se utilizan para ropa funcional de alta calidad (deportes, ropa informal), así como granulados poliméricos para el moldeo por inyección y el moldeo por extrusión para la obtención de artículos moldeados con una estabilidad prolongada.

El polímero se obtiene en un procedimiento multietapa que incluye etapas de proceso biotecnológicas y químicas, y que comprende básicamente:

- hidrolizar los sustratos que contienen almidón para obtener glucosa;
- fermentar la glucosa para obtener ácido L-láctico;
- llevar a cabo una condensación para obtener ácido poli-L-láctico de bajo peso molecular;
- llevar a cabo una despolimerización de ciclación para obtener L,L-diláctido;
- llevar a cabo una polimerización con apertura de anillo del L,L-diláctido para obtener ácido poli-L-láctico;
- estabilizar y desmonomerizar el polímero.

Este proceso multietapa para la producción de ácido poli-L-láctico se describe en numerosas patentes, particularmente en las de Cargill Inc. USA (véase, por ejemplo, patentes US nº 6.277.951, US nº 6.005.067, US nº 5.357.035, US nº 6.291.597, CA 2.128.509), Daiippon Ink & Chem, Japón (véase, por ejemplo, US nº 5.844.066, US nº 5.616.657, US nº 5.605.981, US nº 5.403.897), Mitsui Toatsu, Japón (véase, por ejemplo, US nº 6.194.473), Neste Oy, Finlandia (documento WO 98136008), Brussels Biotec (véase, por ejemplo, documento GB 2.407.572, documento WO 98/02480, documento DE 69905016, patente US nº 6.489.508, patente US nº 2004/0014991) o Shimadzu, Japón (véase, por ejemplo, patente US nº 5.770.682, patente US nº 5.866.677, documento JP 7206851).

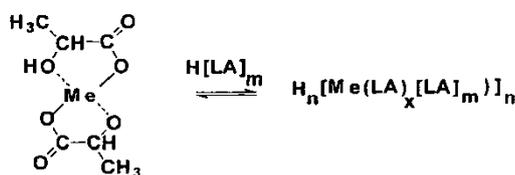
Las etapas de proceso químicas para obtener los ácidos L, D y D,L-polilácticos, es decir,

- la policondensación del ácido láctico;
- la despolimerización de ciclación del ácido poliláctico;
- la polimerización con apertura de anillo de los diésteres,

se pueden acelerar básicamente por medio de catalizadores o iniciadores, siendo necesaria la utilización de catalizadores para obtener rendimientos de espacio-tiempo rentables en el proceso, o productos de interés en el mercado de los materiales. Las reacciones se basan en diferentes mecanismos, de modo que se deben seleccionar diferentes catalizadores para la activación de las etapas de proceso individuales.

La primera etapa de proceso química, la policondensación del ácido láctico, es una policondensación convencional de tipo AB con grupos OH y COOH en el monómero, que comprende la escisión de H₂O como componente de bajo peso molecular y la activación por un mecanismo A_{Ac}2. En correspondencia con las etapas de reacción típicas para las reacciones A_{Ac}2, a una adición primaria de catalizadores electrófilos (preferentemente protones, aunque también son posibles cationes metálicos y no metálicos) al grupo carbonilo le sigue la adición de parejas de reacción nucleófilas al carbono del grupo carbonilo y la eliminación de los sustituyentes originales. Según el estado de la técnica, se utiliza una solución acuosa de ácido L-láctico con un contenido de ácido láctico mayor del 80%, tal como

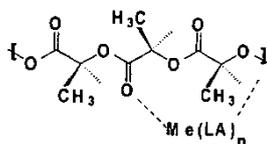
se obtiene mediante el tratamiento de caldos de fermentación, para la obtención de ácidos poli-L-lácticos de bajo peso molecular. En presencia de agua "libre", la actividad protónica del ácido láctico es suficiente para catalizar la poliesterificación. Sin embargo, debido a una activación protónica insuficiente por culpa de una baja disociación de los grupos carbonilo, los ácidos lácticos altamente concentrados o anhidros requieren catalizadores adecuados. Además, en la producción de ácidos poli-L-lácticos de masa molar más elevada, deben utilizarse catalizadores adecuados porque la concentración necesaria de grupos COOH disminuye rápidamente con el aumento de la masa molar. Al mismo tiempo, el efecto autocatalítico de los grupos COOH disminuye. Para catalizar la poliesterificación en presencia de compuestos metálicos (haluros, carboxilatos, alcóxidos), se asume la catálisis protónica por ácidos alcoxílicos o complejos ácidos de lactato formados por iones metálicos y ácido láctico según el esquema 1 (G. Railer, Praxis der Naturwissenschaften (PdN-Chis) 54 H7, 12 (2005) y G. Rafter y otros, Acta Polymerica 44, 315 (1988)). En este caso, debe tenerse en cuenta que estos catalizadores también muestran actividad en una masa fundida polimérica anhidra. En consecuencia, también se pueden utilizar productos de mayor peso molecular para la siguiente etapa de proceso, tal como ha sido demostrado por el solicitante en la solicitud de patente en trámite "Verfahren zur Herstellung zyklischer Diester von L-, D- und D,L-Milchsäure". Los ácidos D,L-lácticos sintéticos, que se pueden obtener de forma anhidra mediante este procedimiento, también se pueden policondensar eficientemente de este modo. Al mismo tiempo, estos catalizadores también se pueden utilizar para la policondensación de ésteres del ácido láctico, que también tiene lugar en un medio anhidro.



Me: metal formador de complejo, tal como Ti (IV), Sn (IV), Sb (III), Zn (II), Pb (II)
 LA: ácido láctico, grupos OH

Esquema 1. Complejos de metal/ácido láctico para la producción de ácidos polilácticos de peso molecular elevado

La despolimerización de ciclación, la segunda etapa de proceso química del procedimiento global, se basa principalmente en los conceptos termodinámicos de los equilibrios anillo/cadena de los ésteres cíclicos (lactonas) o amidas cíclicas (lactamas) (véase, por ejemplo, H.-G. Elias: Makromoleküle, 5ª ed., Huthig & Wepf (1999)). Contrariamente a la policondensación autocatalizada del ácido láctico, todos los métodos descritos utilizan catalizadores, preferentemente sales de estaño (II) y óxido de estaño (II), para acelerar la despolimerización de ciclación de los ácidos polilácticos que da lugar a diláctidos. La activación de esta reacción de eliminación se alcanza mediante la adición de catalizadores electrófilos, seguida de la adición del grupo OH terminal nucleófilo de un poliéster al carbono del carbonilo del éster y la eliminación por ciclación según el esquema 2. En este caso, inicialmente se pueden formar macrociclos, que a continuación se escinden, obteniéndose ciclos diméricos. Dado que la despolimerización se lleva a cabo, debido a la masa molar del polímero, en un sistema sustancialmente anhidro de la masa fundida del polímero, resulta dominante la catálisis por medio de cationes de Lewis de los compuestos metálicos utilizados o presentes todavía de la etapa de policondensación.

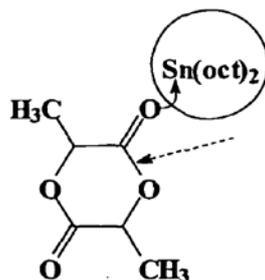


Me: Sn (II), Fe (II), Zn (II)
 LA: ácido láctico, grupos OH

Esquema 2. Mecanismos catalíticos de la despolimerización de ciclación

Muchos autores de la bibliografía científica clasifican la polimerización con apertura de anillo de los diláctidos como una reacción de formación de polímero de tipo inserción que incluye la incorporación de un monómero en la unión polímero/catalizador. En un mecanismo de poliinserción para el crecimiento de la cadena (H.-R. Kricheldorf Macromol. Symp. 163, 55 (2000) o Chemosphere 43, 49 (2001)), el diláctido se inserta en la unión polímero/metal mediante la escisión del oxígeno del grupo acilo (para un resumen sobre la polimerización de lactonas y láctidos, véase A. Löfgren y otros, J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys. C 35, 379 (1995)). Esta inserción requiere que la unión polímero/metal tenga determinada estabilidad relativa. La activación primaria se produce mediante la unión de un ácido de Lewis con el oxígeno carbonílico exógeno (esquema 3).

Sin embargo, como resultado de las reacciones paralelas de intercambio cadena-cadena inter- e intramoleculares, probablemente el mecanismo es más complejo y la poliinserción constituye únicamente un caso "idealizado".



Esquema 3. Etapa primaria de activación de la polimerización con apertura de anillo de diláctidos

5 A diferencia de la mayoría de procesos de polimerización conocidos para monómeros olefínicos o vinílicos, la rotación monomérica y la masa molar tienen lugar en paralelo en la polimerización con apertura de anillo de ésteres cíclicos y diésteres. Habitualmente, una rotación monomérica elevada se corresponde con una masa molar elevada (véase G. Rafter, J. Lang, M. Jobmann, I. Bechthold, *Macromol. Mater. Eng.* 286, 761 (2001)). Además, cabe señalar que los catalizadores que contienen estaño (II) utilizados habitualmente dan lugar a un curso de polimerización con un marcado carácter extremo que resulta difícil de manejar técnicamente con respecto a la masa molar del polímero (patente US nº 6.657.042). Esto significa que el objetivo tiene que ser una rotación elevada con tiempos de polimerización cortos a fin de permanecer cerca del máximo de masa molar y reducir la incidencia de los procesos de degradación que dependen del catalizador y la temperatura.

15 Para reducir la influencia de la despolimerización o los procesos de degradación relacionados con el proceso y el catalizador, se ha propuesto reducir la concentración de estaño (II) mediante la utilización de combinaciones de catalizadores (patente US nº 6.657.042) o, particularmente, diferentes formas de estabilización, preferentemente estabilizadores de fósforo (documentos WO 03/87191, DE 69328822, EP 0.615.532, DE 69330046).

20 Independientemente de las variaciones de proceso tecnológicas o relacionadas con los equipos, especialmente con respecto a los catalizadores utilizados, los documentos de patente anteriores describen procesos catalíticos homogéneos. Esta es una práctica general en los métodos de masa fundida en los que se forman o se hacen reaccionar polímeros. A diferencia de las reacciones en fase gaseosa o en fase líquida de baja viscosidad, los procesos catalíticos heterogéneos en masas fundidas poliméricas son difíciles de manejar técnicamente debido a las elevadas viscosidades de la masa fundida, a la falta de separabilidad del portador de catalizador, a las elevadas concentraciones de los reactivos, etc.

Objetivo de la invención

30 En el contexto del estado de la técnica descrito anteriormente para la producción de ácidos polilácticos utilizados como materiales poliméricos para embalaje o fibras sintéticas de alta calidad, en diversos productos de consumo para un uso individual o temporal, o para usos médicos extracorpóreos o intracorpóreos, el objetivo de la invención consiste en proporcionar un método económicamente eficiente para la producción de estos polímeros sostenibles, que no sólo permita la producción de todos los productos intermedios y finales específicos de proceso con rendimientos mejorados, una pureza elevada y propiedades mejoradas específicas de uso, sino que además garantice una elevada seguridad durante la ejecución de todas las etapas del proceso y la estabilidad de los parámetros de los productos intermedios y finales.

Descripción de la invención

40 Según la presente invención, esto se alcanza mediante un procedimiento para la preparación de homopolíésteres y copolíésteres de peso molecular elevado de los ácidos L, D y D,L-lácticos, que comprende las etapas de proceso i) policondensación de ácido láctico o politransesterificación de ésteres del mismo para obtener un ácido láctico polimérico, ii) despolimerización de ciclación del ácido láctico polimérico para obtener diláctidos, y iii) polimerización con apertura de anillo de los diláctidos o mezclas de los mismos con comonómeros adecuados, caracterizado porque en por lo menos una de las etapas de proceso i) a iii), se utilizan un catalizador particulado y/o un estabilizador particulado, cada uno de los cuales presenta un diámetro promedio de partícula comprendido entre 1 y 100 nm, en una mezcla de reacción heterogénea. Preferentemente, todas las etapas de proceso químicas para la producción de los ácidos L, D o D,L-polilácticos comprenden la utilización de un catalizador y/o un estabilizador de un material particulado dentro del intervalo de tamaños anterior.

55 Con respecto a los catalizadores o estabilizadores con un diámetro promedio de partícula comprendido entre 1 y 100 nm, las partículas de catalizador comprendidas dentro de este intervalo de tamaños tienen una actividad comparable a la de los catalizadores disueltos. En caso de activación en macromoléculas en fase fundida, por consiguiente, las partículas de catalizador situadas en el intervalo inferior de nanómetros tienen un comportamiento parecido a las moléculas de catalizador disueltas, particularmente cuando, según las formas de realización preferidas de la

5 presente invención, se impide la aglomeración de las nanopartículas tras la dispersión mediante medidas adecuadas, tales como la selección apropiada del medio de dispersión, el ajuste de la concentración, la modificación superficial de las partículas, etc. Además, las partículas se pueden separar de la mezcla de reacción básicamente heterogénea más fácilmente que los catalizadores o estabilizadores homogéneamente disueltos, siempre y cuando su aglomeración se haya llevado a cabo activamente.

10 Preferentemente, el catalizador o estabilizador particulados tienen un diámetro promedio de partícula comprendido entre 3 y 20 nm. Un diámetro de partícula más pequeño permite la presencia de más átomos o grupos funcionales cerca de la superficie en relación con el número total de átomos, lo que permite una catálisis más eficaz.

15 En las formas de realización preferidas de la invención, el catalizador o estabilizador particulados comprenden un óxido inorgánico particulado como material portador. Debido a su amplia disponibilidad y a su bajo coste, los óxidos inorgánicos son muy adecuados como materiales portadores para catalizadores y estabilizadores. Preferentemente, el óxido inorgánico particulado es sílice, alúmina o una mezcla de los mismos, ya que estos óxidos están fácilmente disponibles, son económicos y dan excelentes resultados cuando se utilizan con catalizadores. Por ejemplo, pueden utilizar los AEROSILS y AEROXIDS de Degussa AG.

20 Según la invención, se utilizan preferentemente materiales portadores con una hidrofilia o hidrofobia parecida a la del catalizador o estabilizador preferentemente utilizados. Esto significa que, cuando se utilizan compuestos catalizadores hidrófobos, el material portador es también preferentemente hidrófobo, y cuando se utilizan compuestos catalizadores hidrófilos, el material portador es también preferentemente hidrófilo. Esto da lugar a una mejor adhesión de los catalizadores o estabilizadores al portador. La hidrofilia o hidrofobia deseada del portador se puede ajustar mediante modificación superficial.

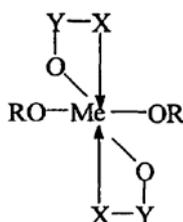
25 En las formas de realización preferidas del procedimiento según la presente invención, el catalizador particulado comprende, por lo menos, un compuesto metálico orgánico o inorgánico adsorbido al material portador, ya que dichos compuestos han demostrado tener una buena actividad catalítica en las reacciones de obtención de ácidos polilácticos. En este caso, el, por lo menos uno, compuesto metálico orgánico o inorgánico se puede seleccionar, dependiendo de la etapa de proceso, entre compuestos de titanio, circonio, estaño, cinc, plomo y antimonio.
 30 Preferentemente, se pueden utilizar compuestos de Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV), Sn (II) y Zn (II). Son materiales portadores particularmente adecuados para estos catalizadores seleccionados de acuerdo con las etapas de proceso los AEROSILS y AEROXIDS de Degussa AG, debido a sus intervalos de tamaño disponibles y a su modificación superficial hidrófila o hidrófoba. Dependiendo de las propiedades de interfase de los catalizadores específicos, los materiales portadores hidrófobos están disponibles para más catalizadores hidrófobos, tales como octanoato de Sn (II), alcóxido de Sn (IV) o Sn(phen)₄, para proporcionar una adsorción óptima del catalizador. Por
 35 otro lado, para los catalizadores hidrófilos, tales como el cloruro de Sn (II) o los quelatos de Ti (IV) o Zr (IV), se utilizan materiales portadores apropiados con propiedades superficiales hidrófilas. Estos compuestos de metal proporcionan unos rendimientos excelentes en las diferentes fases del proceso.

40 La relación de los componentes en las partículas de catalizador puede variar, como resultado de la gran superficie interior y exterior y de su distinta capacidad de adsorción en una superficie grande, según 300:1 < portador/catalizador < 1:3. Con esto, resulta posible llevar a cabo un ajuste óptimo del catalizador para las necesidades impuestas por el procedimiento o específicas del material.

45 La capacidad extrema de adsorción de los AEROSILS y AEROXIDS también permite una disposición paralela de cocatalizadores o estabilizadores, que puede ser necesaria o deseable.

50 Las partículas de catalizador o estabilizador se obtienen mediante la adsorción de un catalizador o estabilizador disuelto en un disolvente que también tiene propiedades adecuadas de dispersión para los AEROSILS y AEROXIDS. Las partículas de catalizador se pueden dosificar directamente a partir de estas dispersiones o, tras su aislamiento y secado, en forma de sólidos.

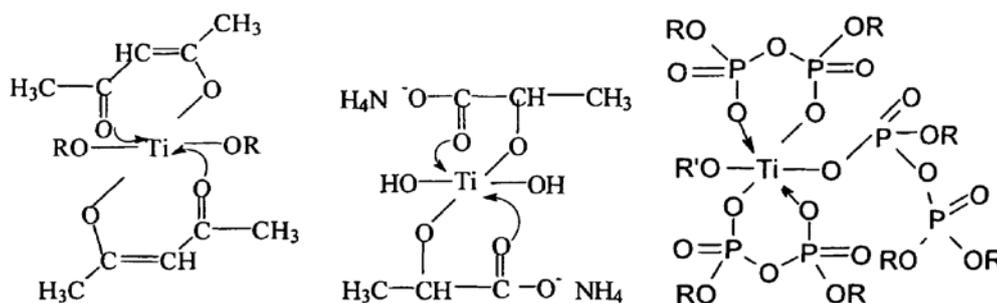
55 Preferentemente, el catalizador particulado utilizado en la etapa de proceso i), es decir, durante la policondensación de los ácidos lácticos L, D o D,L o la politransesterificación de sus ésteres, presenta, dado que es un compuesto metálico adsorbido al portador, complejos resistentes a la hidrólisis de titanio o circonio con la estructura siguiente:



en la que

Me: Ti, Zr;
 R: -H, -alquilo, -arilo, -PO(OR')₂, -HPOOR', -SO₂R';
 X: -O-, -S-; y
 Y: >CH-, >C<, >P<

5 Se ha puesto de manifiesto que estos compuestos de metal son extremadamente eficaces. Los compuestos de titanio catalíticamente activos para la producción de partículas también pueden ser un alcóxido de titanio, particularmente el tetrabutylato de titanio, o un oligotitanato, así como un quelato de titanio, tal como dihidroxi-bis-(amoniolactato)-titanato (Tyzor LA, DuPont), (esquema 4, centro), isopropil-tri(dioctilfosfato)-titanato (KR 12, Kenrich Petrochemicals), isopropil-tri(dioctilpirofosfato)-titanato (KR 38 S, Kenrich Petrochemicals) (esquema 4, derecha) y diisopropil-bis(acetilacetato)-titanato (esquema 4, izquierda).



15 Esquema 4. Quelatos de titanio para la producción de partículas de catalizador según la invención

Los complejos de titanio o circonio pueden tener otras funcionalidades sobre los ligandos seleccionados. Por ejemplo, pueden contribuir a mejorar la catálisis y, por consiguiente, proporcionar mayores rendimientos, aunque también a la fijación a un material portador, la dispersión del catalizador en un medio, etc.

20 En formas de realización alternativas preferidas de la presente invención, el catalizador particulado presenta un quelato de titanio o circonio estable frente a la hidrólisis combinado con un haluro de estaño (II) como compuesto metálico adsorbido al portador, lo que permite una mejora significativa de la actividad catalítica.

25 En la etapa de proceso ii), la despolimerización de ciclación de los ácidos L, D o D,L-polilácticos, el catalizador particulado presenta preferentemente un haluro de estaño (II) o carboxilato de estaño (II) como compuesto metálico adsorbido al portador. Estos compuestos dan lugar a un mayor rendimiento de diláctidos.

30 En la etapa de proceso iii), la polimerización con apertura de anillo de ésteres cíclicos y diésteres, el catalizador particulado presenta preferentemente unos compuestos orgánicos de estaño (II) o estaño (IV) como compuesto metálico adsorbido al soporte, ya que son catalizadores muy eficaces para las polimerizaciones con apertura de anillo. Más preferentemente, el catalizador particulado presenta un compuesto orgánico de estaño (II) o estaño (IV) en combinación con un alcóxido de titanio (IV) como compuesto metálico adsorbido al portador en esta etapa del proceso, ya que una combinación de estos compuestos orgánicos de metal da lugar a una polimerización con apertura de anillo más rápida.

35 De forma general debe apreciarse que, para un aumento de la actividad catalítica y para una simplificación tecnológica del proceso, los compuestos de titanio se pueden aplicar, en caso de propiedades de interfaz parecidas, sobre las nanopartículas de tipo AEROSIL o AEROXID junto con haluros de estaño (II), carboxilatos de estaño (II) o alcóxidos de estaño (IV), o con compuestos de estaño o antimonio. Los compuestos de estaño (II) y, en menor medida, de estaño (IV), tienen una actividad catalítica menor en las reacciones de policondensación que los compuestos de titanio, pero son catalizadores más activos en reacciones de despolimerización y polimerización. Mediante fijación, es posible utilizar combinaciones de Ti/Sn en la etapa de policondensación. En el procedimiento según la presente invención, la optimización del catalizador proporciona precondiciones óptimas para una integración del proceso tecnológica y/o relacionada con el equipo, a la vez que se mantienen las ventajas del procedimiento que resultan de la activación de una policondensación del ácido láctico. La utilización de nanopartículas de Ti/Sn también permite la preparación de ácidos polilácticos de mayor peso molecular para optimizar el proceso de despolimerización y para producir diláctidos brutos con una mayor pureza y un mayor rendimiento (véase las tablas 1-3).

40 Debido a la adsorción, los catalizadores de titanio, estaño y cinc nanoparticulados presentan, independientemente de la estructura del compuesto, una mayor estabilidad hidrolítica y térmica, de tal modo que los ácidos lácticos con un mayor contenido de agua también se pueden policondensar directamente con estos catalizadores o combinaciones de catalizadores, provocando la policondensación acelerada el efecto adicional de que se reduce la volatilidad del ácido láctico durante la deshidratación y la policondensación.

La utilización de catalizadores o combinaciones de catalizadores según la presente invención fijados sobre nanopartículas permite la obtención de ácidos polilácticos de mayor peso molecular con masas molares promedio en número de hasta 10.000 g/mol y una mayor velocidad de proceso por policondensación a temperaturas suaves, ácidos que a continuación se suministran a la etapa de despolimerización.

Tabla 1. Valores de M_n de policondensados del ácido L-láctico en función del catalizador utilizado

Condiciones de policondensación: T: 180°C; P: 1,6 kPa; t: 4 h.

Catalizador	10^4 [mol/mol]	M_n [g/mol]
Sin		550
Tyzor LA, disuelto	1,0	2300
Tyzor LA, disuelto	3,0	3500
Tyzor LA, nanoparticulado	1,0	2500
Tyzor LA, nanoparticulado	3,0	3700
Tyzor LA, nanoparticulado	6,0	5000
Tyzor LA + SnCl ₂ , nanoparticulado	4,0/3,0	6000

Los catalizadores nanoparticulados reivindicados también se pueden utilizar para activar la politransesterificación de ésteres de ácido láctico a fin de obtener ácidos polilácticos según la ecuación (1):

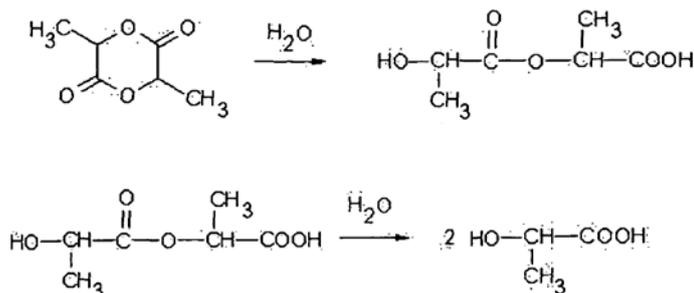


en la que R es -C₂H₅, -C₃H₇ o -C₂H₄OH.

Estos catalizadores también aceleran la policondensación de las mezclas ácido láctico/ésteres de ácido láctico. Los ésteres de ácido láctico constituyen una alternativa a los métodos clásicos de purificación de los ácidos lácticos por procesos de membrana o precipitación. Se pueden separar a partir del ácido láctico bruto por destilación tras la transesterificación.

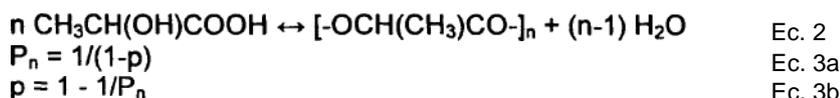
Las nanopartículas también se pueden utilizar en la etapa de despolimerización para activar la formación de diláctidos. Con este propósito, se cargan AEROSILs o AEROXIDS a partir de una solución con haluros de estaño (II) o carboxilatos de estaño (II), que, según el estado de la técnica, se utilizan como catalizadores para la polimerización con apertura de anillo, así como para la despolimerización de ciclación en prácticamente todos los métodos publicados (véase los documentos de patente US, GB y CA mencionados anteriormente), en analogía con el procedimiento utilizado para los catalizadores de policondensación nanoparticulados. Dependiendo de la tecnología elegida, las nanopartículas que contienen estaño de la masa fundida de ácido poliláctico se pueden añadir, tras la compleción de la policondensación o ya durante la etapa de policondensación, en forma de combinaciones de catalizadores de Ti/Sn. Según el estado de la técnica, se llevó a cabo la despolimerización de los ácidos polilácticos a una temperatura comprendida entre 180 y 240°C en un vacío de 133 Pa con separación del diláctido formado a través de una columna calentada. También según el estado de la técnica, el láctido bruto se puede purificar por destilación, por ejemplo por rectificación, o por cristalización a partir de la masa fundida o una solución.

Los poliésteres de peso molecular más elevado de ácidos L, D y D,L-lácticos producidos según la presente invención forman el correspondiente diláctido con un mayor rendimiento y una mayor pureza, así como con una mayor velocidad (véase las tablas 2-4). La masa molar es inversamente proporcional a la concentración de grupo final. Esto significa que, con mayores masas molares, están disponibles menos grupos terminales OH y COOH para las reacciones paralelas de la despolimerización inhibitorias de la velocidad y reductoras del rendimiento. También se reducen las reacciones inducidas por dichas reacciones paralelas no deseadas. Particularmente, el agua formada durante la esterificación puede hidrolizar los diláctidos formados previamente en la masa fundida o en los destilados, dando lugar a dímeros lineales o a ácido láctico (esquema 5).



Esquema 5. Hidrólisis por etapas de los diláctidos

La cantidad de agua inherentemente “enlazada” a los grupos terminales que está potencialmente disponible para la hidrólisis de los diláctidos está relacionada con la masa molar y el grado de polimerización, tal como se muestra en las ecuaciones (2) y (3). De acuerdo con la ecuación (2), se forman (n-1) moles de agua a partir de n moles de ácido láctico durante la policondensación. Teniendo en cuenta la relación entre el grado de polimerización promedio en número y el grado de progreso de la reacción en las ecuaciones (3a) y (3b), esto significa, por ejemplo, que 900 g (10 moles) de un ácido láctico anhidro dan lugar a 162 g de agua, correspondientemente 81 g en caso de dimerización, o a aproximadamente 146 g cuando se obtiene el decámero lineal con $M_n = 738$ g/mol. Cuando se obtiene un oligómero lineal con $M_n = 3.000$ g/mol, se tienen que eliminar aproximadamente 158 g de agua del sistema para la misma cantidad de ácido láctico. Incluso tras la transición de $P_n = 10$ a $P_n = 41,6$, siguen estando disponibles 12 g de agua para la hidrólisis de los diláctidos. Esto corresponde a un potencial de hidrólisis de 0,67 mol/mol cuando el diláctido se separa y se acondiciona.



En la patente US nº 6.277.951 se afirma que, en caso de masas molares más elevadas, se incrementa la racemización en forma de generación de meso-diláctidos. Así, el contenido de meso-diláctidos es aproximadamente del 5,3% cuando se utiliza un oligómero de partida con $M_n = 520$ g/mol. Un aumento de la masa molar del prepolímero a 2.500 g/mol produce un aumento paralelo del contenido de meso-diláctidos en el destilado a aproximadamente el 11%. Además, se indica que los cationes aumentan en forma general la formación de meso-diláctidos.

La concentración de grupos COOH y el ángulo de rotación reflejan la pureza de un láctido bruto, en el que la concentración de grupos COOH es directamente indicativa de oligómeros lineales, preferentemente lactoilo-ácido láctico. Se pueden formar por reacciones de transesterificación típicas de los ésteres con la participación de los grupos terminales, así como mediante la hidrólisis del diláctido. La actividad óptica, medida a través del ángulo de rotación, es indicativa de impurezas químicas y ópticas del diláctido.

Tabla 2. Concentración de COOH en un L,L-diláctido bruto en función del tipo de catalizador y de la masa molar del prepolímero

M_n [g/mol]	Catalizador	[COOH] [mmol/g]
550	SnCl ₂ , disuelto	1,20
800	SnCl ₂ , disuelto	0,75
3.500	SnCl ₂ , disuelto	0,21
3.700	SnCl ₂ , nanoparticulado	0,14
5.000	SnCl ₂ , nanoparticulado	0,08
6.000	SnCl ₂ , nanoparticulado	0,05

Tabla 3. Ángulo de rotación del L,L-diláctido bruto en función del tipo de catalizador y de la masa molar del prepolímero

Temperatura de despolimerización: 200°C

M_n [g/mol]	Catalizador	$[\alpha]$ [grados]
550	SnCl ₂ , disuelto	-235
800	SnCl ₂ , disuelto	-247
3.500	SnCl ₂ , disuelto	-255
3.700	SnCl ₂ , nanoparticulado	-257
5.000	SnCl ₂ , nanoparticulado	-260
6.000	SnCl ₂ , nanoparticulado	-259

En comparación, el ángulo de rotación de un L,L-diláctido purificado según el estado de la técnica es de -282°. Se pone claramente de manifiesto que un mayor peso molecular da lugar a un producto más puro.

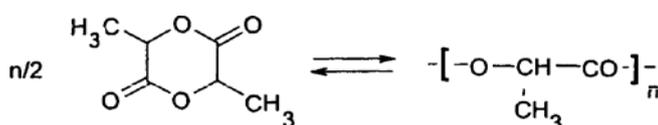
Las constantes de velocidad efectivas de la despolimerización determinadas son muy complejas, y son el resultado de la superposición de las reacciones químicas que tienen lugar en el sistema con la transferencia de masa del diláctido desde la masa fundida a la fase gaseosa, o su condensación en un sólido cristalino. Teniendo en cuenta esta dependencia del sistema, la tabla 4 muestra las velocidades relativas para el método experimental seleccionado.

Tabla 4. Velocidad de reacción relativa de la formación de diláctido (con SnCl₂, disuelto) en función del tipo de catalizador

5 Temperatura de despolimerización: 200°C
M_n del prepolímero: 3.700 g/mol

Catalizador	Velocidad relativa del proceso
SnCl ₂ , disuelto	1,0
SnCl ₂ , nanoparticulado	1,4
SnO, disuelto	0,9
Sn(oct) ₂ , nanoparticulado	1,5
Sn(C ₂ O ₄), nanoparticulado	1,4

10 Según la presente invención, la etapa de polimerización también utiliza carboxilatos de estaño fijados sobre nanopartículas de AEROSIL o AEROXID como catalizadores de polimerización. La polimerización con apertura de anillo de los diláctidos (esquema 6) se llevó a cabo de forma discontinua en condiciones de laboratorio en un equipo de vidrio con un agitador de paletas atornillado y de forma continua en una extrusora de doble husillo con un diseño de husillo ajustado específicamente a esta polimerización en masa. El transcurso de la polimerización se observó a través de la rotación monomérica y las masas molares de las muestras que se fueron tomando (tablas 6 y 7). En la
15 tabla 5, se muestra el transcurso de la polimerización en comparación con Sn(oct)₂ disuelto en una masa fundida de monómeros.



Esquema 6. Polimerización con apertura de anillo de diláctidos

20 La polimerización con apertura de anillo es un proceso que avanza muy rápidamente, en el que la rotación monomérica de equilibrio está determinada por la temperatura de polimerización y la concentración de catalizador. En condiciones técnicamente pertinentes, la rotación de equilibrio se alcanza tras unos pocos minutos. Tal como se muestra en los documentos DE 10113302 y DE 10216884, así como en la patente US nº 6.657.042, el progreso de la masa molar a lo largo del tiempo se caracteriza por un carácter claramente extremo de la función M_{n,w}/t cuando el experimento se lleva a cabo por lotes. La utilización de partículas que contienen catalizador no sólo da lugar a una
25 estabilización de dicha función extrema, sino que también permite la obtención de productos con mayor peso molecular. Esta diferencia en el progreso de la función M_{n,w}/t es particularmente ventajosa para la manejabilidad tecnológica de los procesos discontinuos. Las posibilidades de síntesis de ácidos polilácticos de peso molecular elevado son de interés general, ya que los polímeros de heterocadena de peso molecular elevado requieren menos esfuerzos de estabilización y su procesamiento termoplástico resulta menos problemático. Con plásticos de peso molecular más elevado, la inevitable reducción de la masa molar durante la deformación tiene un impacto menos drástico sobre las propiedades mecánicas del producto final.

35 Tabla 5. Rotación monomérica y masa molar promedio en número de la polimerización de L,L-diláctidos

Temperatura de polimerización: 195°C
Catalizador: Sn(oct)₂, disuelto en la masa fundida de monómeros, concentración: 1 x 10⁻⁴ mol/mol

Tiempo [min]	Rotación [%]	M _n [g/mol]
2,5	40,0	88.000
5,0	80,0	99.500
7,5		94.000
10	86,0	83.500
15	89,0	77.000
20	91,5	76.000
25	92,0	
30	95,5	73.000
40	96,0	73.000

40 Tabla 6. Rotación monomérica de la polimerización de L,L-diláctidos en función de la concentración de catalizador

Temperatura de polimerización: 195°C
Catalizador: nanopartículas de Sn(oct)₂

45

Tiempo [min]	Rotación [%] $0,5 \times 10^{-4}$ [mol/mol]	Rotación [%] $0,75 \times 10^{-4}$ [mol/mol]	Rotación [%] $1,0 \times 10^{-4}$ [mol/mol]
2,5	16,0		35,0
5,0	40,0	56,0	78,5
7,5	50,0		
10	60,0	78,0	86,0
15	72,0	84,0	90,0
20	77,0	86,0	91,5
25	81,5	89,0	95,0
30	88,5	91,5	95,5
40	89,5	94,5	96,0

Tabla 7. Desarrollo de la masa molar promedio en número durante la polimerización de L,L-diláctidos en función de la concentración de catalizador

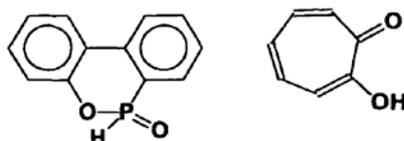
- 5 Temperatura de polimerización: 195°C
Catalizador: Nanopartículas de Sn(oct)₂

Tiempo [min]	M _n [g/mol] $0,5 \times 10^{-4}$ [mol/mol]	M _n [g/mol] $0,75 \times 10^{-4}$ [mol/mol]	M _n [g/mol] $1,0 \times 10^{-4}$ [mol/mol]
2,5	36.000	43.000	
5,0	50.000	67.000	109.500
7,5	64.500	78.000	99.000
10	62.000	74.500	93.500
15			87.000
20	60.000	71.000	86.000
25	61.500	66.500	
30	58.000	62.500	83.000
40	55.500	60.000	83.000

10 Tal como se ha expuesto con respecto a la etapa de policondensación, en el procedimiento según la presente invención, la etapa de polimerización puede comprender además la utilización de combinaciones de catalizadores que permiten una producción más suave de ácido poliláctico. Los sistemas catalíticos particularmente establecidos basados en carboxilatos de estaño (II) y alcóxidos de titanio, como por ejemplo los que se describen en el documento DE 10113302 y la patente US nº 6.657.042, se pueden combinar de forma óptima mediante una fijación conjunta sobre nanopartículas de tipo AEROSIL o AEROXID.

15 Según la presente invención, se puede utilizar un estabilizador nanoparticulado que comprende preferentemente, por lo menos, un compuesto de fósforo o un agente complejante para compuestos de estaño (II) y estaño (IV) que se adsorben a un material portador. Debido a su estructura molecular, éstos son especialmente adecuados para la adsorción sobre nanopartículas.

20 Preferentemente, el, por lo menos uno, compuesto de fósforo es un ácido fosfínico o un derivado del mismo, y el agente complejante para los compuestos de estaño (II) y estaño (IV) es la tropolona o un derivado de la misma. Debido a sus centros moleculares hidrófobos e hidrófilos dependientes de la estructura, éstos son particularmente adecuados para una adsorción estable sobre AEROSILS y, de este modo, para su utilización en forma de nanopartículas. De forma particularmente preferente, el ácido fosfínico o su derivado se seleccionan entre ácidos alquilsfosfínicos y arilsfosfínicos, siendo de la forma más preferente 10-óxido de 8,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno. Estos compuestos están disponibles comercialmente y se caracterizan por unas propiedades estabilizadoras particularmente buenas.



30 Esquema 7. Estructuras de estabilizadores nanoparticulados para ácidos polilácticos (izquierda: éster de ácido arilsfosfínico; derecha: tropolona)

35 En el procedimiento según la presente invención, el tamaño de partícula, la carga de partículas, las propiedades de interfaz de las partículas cargadas y la concentración de partículas permiten controlar parámetros moleculares tales como la masa molar y la distribución de masas molares, así como, en el caso de los copolímeros, la composición. De este modo, se pueden obtener fácilmente los materiales deseados. En las tablas 6 y 7 se muestran ejemplos del impacto de la concentración de catalizador en la rotación monomérica y la masa molar promedio en número.

Con el procedimiento según la invención, se pueden obtener poliésteres con una masa molar M_n mayor de 150.000 g/mol, con una polidispersidad molecular M_w/M_n comprendida entre 1,6 y 2,5. Dichos poliésteres de peso molecular elevado con una distribución uniforme de masas molares son prácticamente inaccesibles a través de los métodos convencionales.

Además, se pueden copolimerizar comonómeros estructuralmente idénticos o estructuralmente diferentes. De este modo, el procedimiento según la presente invención también permite una producción simple de homopolímeros de peso molecular elevado de los diláctidos o copolímeros estereoisoméricos con composiciones extremadamente variables. Para los L,L-diláctidos, los comonómeros estructuralmente idénticos para la copolimerización pueden ser D,D-diláctidos o meso-diláctidos, siendo comonómeros estructuralmente diferentes adecuados, por ejemplo, diglicólido, carbonato de trimetileno α -caprolactona. De este modo, se pueden obtener heteropolímeros con las propiedades deseadas.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento se puede llevar a cabo de un modo parcial o completamente discontinuo en reactores agitados o amasadoras con husillos de descarga. Esto son requisitos sencillos relacionados con el equipo para el proceso de producción. En otra forma de realización, el procedimiento completo se puede llevar a cabo de forma continua en extrusoras de doble husillo. Esto tiene la ventaja de que los polímeros se obtienen regularmente sin interrumpir el proceso de producción, lo que puede dar lugar a mayores masas molares.

Para una polimerización con apertura de anillo continua en una extrusora de doble husillo, se dosificó volumétricamente una mezcla de partículas de monómero/catalizador y se suministró a la extrusora. Además, la configuración del equipo permitía una dosificación gravimétrica de los estabilizadores, así como una desmonomerización en vacío. En vista de los parámetros moleculares deseados del poliéster (masa molar, distribución de masas molares) y la estabilización del producto final, las condiciones de extrusión de la reacción, así como el diseño específico del husillo, se pueden adaptar de forma óptima dentro de un intervalo tecnológicamente relevante. La tabla 8 muestra un perfil característico de masas molares a lo largo de una ejecución de prueba prolongada.

Tabla 8. Polimerización de L,L-diláctido en una extrusora de doble husillo

Catalizador: 3×10^{-4} mol/mol de $\text{Sn}(\text{oct})_2$ sobre AEROSIL R 106
 Perfil de temperatura: 7 zonas de calentamiento a 175-205°C

Tiempo [min]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]
30	94.000	197.500
60	103.000	215.000
90	105.000	219.000
120	107.000	220.500
150	111.500	221.000
180	110.500	221.000
210	113.000	222.000
240	107.000	220.500
300	109.500	217.500

En un segundo aspecto, la presente invención también se refiere a ácidos polilácticos obtenidos de acuerdo con el procedimiento según la presente invención.

A continuación, la presente invención se describe en los ejemplos siguientes, que se aportan a título ilustrativo y no limitativo.

Ejemplos

Ejemplo 1

Para obtener partículas de catalizador o estabilizador, las soluciones de catalizadores o estabilizadores en tolueno, acetona, isopropanol o etilenglicol se agitan enérgicamente con AEROSIL o AEROXID mediante un disco de dispersión y a continuación se evapora el disolvente o agente dispersante a presión normal o vacío. Con la sílice muy fina, mixta, o la alúmina con tamaños de partícula < 10 o < 15 nm indicadas en las tablas 9 y 10, la relación de masas de óxido con respecto a catalizador o estabilizador varía entre 1:1 y 4:1. Con la dosificación del catalizador como dispersión, la redispersión se lleva a cabo mediante la mezcla rápida con un agitador intensivo (equipo Ultra-Turrax) o en un baño de ultrasonidos.

Tabla 9. Ejemplos seleccionados de catalizadores nanoparticulados para la producción de ácidos L, D y D,L-polilácticos a partir de ácidos L, D y D,L-lácticos, respectivamente

Ejemplo de catalizador	Material portador	Catalizador	Disolvente	Etapas de proceso
1.1	AEROSIL R 106	KR 12	tolueno	i)
1.2	-"	KR 38S	tolueno	i)
1.3	-"	DAT	tolueno	i)
1.4	AEROSIL R 300	Tyzor LA	isopropanol	i)
1.5	-"	Tyzor LA	acetona	i)
1.6	AEROSIL COK 84	KR 38S	tolueno	i)
1.7	-"	KR 12	tolueno	i)
1.8	-"	Tyzor LA/SnCl ₂	isopropanol	i)
1.9	AEROXID Alu C	Tyzor LA	isopropanol	i)
1.10	AEROSIL R 300	Tyzor LA/SnCl ₂	isopropanol	i)
2.1	AEROSIL R 300	SnCl ₂	acetona	ii)
2.2	AEROSIL R 380	SnCl ₂	acetona	ii)
2.3	AEROSIL R 106	Sn(oct) ₂	tolueno	ii)
2.4	AEROXID Alu C	SnCl ₂	isopropanol	ii)
3.1	AEROSIL R 106	Sn(oct) ₂	tolueno	iii)
3.2	AEROSIL COK 84	Sn(oct) ₂	tolueno	iii)
3.3	AEROXID Alu C	Sn(oct) ₂	tolueno	iii)
3.4	AEROSIL R 106	Sn(phen) ₄	tolueno	iii)
3.5	AEROSIL COK 84	Sn(phen) ₄	tolueno	iii)
3.6	AEROSIL R 106	Sn(oct) ₂ /TTB	tolueno	iii)

- 5 i): policondensación de ácido láctico
 ii): despolimerización de ciclación
 iii): polimerización con apertura de anillo
 DAT: diisopropil-bis-(acetilacetato)-titanato (véase el esquema 4)
 TTB: tetrabutolato de titanio

10

Tabla 9. Ejemplos seleccionados de estabilizadores nanoparticulados para ácidos L, D y D,L-polilácticos

Ejemplo de estabilizador	Material portador	Estabilizador	Disolvente	Utilización
4.1	AEROSIL R 106	UKANOL DOP	tolueno	iii)
4.2	-"	tropolona	tolueno	iii)
4.3	AEROSIL R 300	UKANOL DOP	acetona	iii)
4.4	AEROSIL COK 84	tropolona	tolueno	iii)
4.5	-"	UKANOL DOP	tolueno	iii)
4.6	AEROXID Alu C	tropolona	tolueno	iii)
4.7	-"	UKANOL DOP	tolueno	iii)

UKANOL DOP: 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno

15

Ejemplo 2 (policondensación)

Se deshidratan completamente 1.060 g de un ácido L-láctico al 85% (producto experimental del solicitante) en un aparato de vidrio equipado con un agitador, un calentador externo y una columna Vigreux de temperatura controlada en vacío a 155°C a lo largo de 2 h, controlándose el vacío de tal modo que no se arrastra ácido láctico con el destilado. Tras la fase de deshidratación, la temperatura se eleva a 185°C. Se lleva a cabo la policondensación durante 4 h a 13 kPa con adición del catalizador 1.4 (dihidroxi-bis-(amoniolactato)-titanio Tyzor® LA/AEROSIL 300) (5 ml de dispersión con 10⁻⁴ moles de catalizador/mol de ácido láctico). Se determinan el rendimiento, la masa molar y el contenido de [COOH] del producto de policondensación.

25

Rendimiento: 700 g
 M_n: 2.600 g/mol
 [COOH]: 0,3 mmol/g

Ejemplo 3 (policondensación)

Se someten a policondensación 900 g de un ácido L-láctico anhidro (producto experimental del solicitante) durante 3 horas en un aparato de vidrio equipado con un agitador, un calentador externo y una columna Vigreux de temperatura controlada en vacío a temperaturas de 150-210°C en presencia de 5 g del catalizador 1.2 (isopropil-tri(dioctilfosfato)-titanato) (KR 38 S, AEROSIL R 106) (3 x 10⁻⁴ moles de catalizador por mol de ácido láctico). El

35

programa de temperatura y vacío se ajusta de tal modo que no se arrastre ácido láctico a través del destilado. El producto se deshidrata completamente en vacío a 155°C a lo largo de 2 h. El vacío final seleccionado es de 1,3 kPa. Análogamente al ejemplo 2, se determinan el rendimiento, la masa molar y el contenido de [COOH] del producto de policondensación.

5

Rendimiento: 730 g
 M_n : 3.600 g/mol
 [COOH]: 0,3 mmol/g

10 Ejemplo 4 (policondensación)

Análogamente al ejemplo 2, se deshidratan completamente 1.060 g de ácido L-láctico al 85% (producto experimental del solicitante) en vacío a 155°C a lo largo de 2 h y a continuación se calientan a 200°C y se someten a policondensación durante 2 h con adición del catalizador 1.8 (dihidroxi-bis-(amoniolactato)-titanio Tyzor® LA/SnCl₂/AEROSIL COK 84) (15 ml de dispersión con 2×10^{-4} moles de Tyzor® LA/ 3×10^{-4} moles de SnCl₂/mol de ácido láctico).

15

Rendimiento: 700 g
 M_n : 4.200 g/mol
 [COOH]: 0,1 mmol/g

20

Ejemplo 5 (policondensación)

En un tanque de 25 l de laboratorio agitado, calentado por líquido y equipado con un agitador de ancla, un calentador de camisa, una válvula de fondo y una columna de temperatura controlada, así como con un detector de la temperatura del interior y el exterior de la camisa, se deshidratan 15 kg de ácido L-láctico al 65% en vacío a una temperatura comprendida entre 120 y 160°C (programa de temperatura controlado por vapor) y a continuación se someten a policondensación durante 4 h a 190°C en presencia del catalizador 1.10 (dihidroxi-bis-(amoniolactato)-titanio Tyzor LA/SnCl₂/AEROSIL 300) (30 g de sólido con 2×10^{-4} moles de Tyzor® LA/ 3×10^{-4} moles de SnCl₂/mol de ácido láctico).

25

30

Rendimiento: 7,5 kg
 M_n : 5.800 g/mol
 [COOH]: 0,1 mmol/g

35

Ejemplo 6 (policondensación)

Análogamente al ejemplo 2, se someten a policondensación 920 g de un ácido D,L-láctico comercialmente disponible con adición del catalizador 1.10 (dihidroxi-bis-(amoniolactato)-titanio Tyzor LA/SnCl₂/AEROSIL 300) (6 ml de dispersión con 2×10^{-4} moles de Tyzor® LA/ 3×10^{-4} moles de SnCl₂/mol de ácido láctico) y se acondicionan. Análogamente al ejemplo 2, se determinan el rendimiento, la masa molar y el contenido de [COOH] del producto de policondensación.

40

Rendimiento: 700 g
 M_n : 4.800 g/mol
 [COOH]: 0,1 mmol/g

45

Ejemplo 7 (politransesterificación)

Se someten a policondensación 1.180 g de un L-lactato de etilo (producto experimental del solicitante) en un aparato de vidrio equipado con un agitador, un calentador externo y una columna Vigreux de temperatura controlada a 200°C en presencia del catalizador 1.4 (dihidroxi-bis-(amoniolactato)-titanio Tyzor® LA/AEROSIL 300) (15 ml de dispersión con 3×10^{-4} moles de catalizador/mol de ácido láctico). El etanol escindido se elimina a través de la columna y se puede reutilizar directamente para la esterificación del ácido L-láctico. Para una separación completa de los grupos éster de etilo, la reacción se completa en vacío tras la eliminación de la mayor parte del etanol formado.

50

55

Rendimiento: 700 g
 M_n : 3.500 g/mol
 [COOH]: 0,1 mmol/g

60

Ejemplo 8 (despolimerización de ciclación)

Se calientan 720 g de un ácido poli-L-láctico preparado según los ejemplos 2 a 5 y 7 en un aparato de vidrio equipado con un agitador, un calentador externo y una columna de temperatura controlada empaquetada con un refrigerante también de temperatura controlada a un vacío de 1,3-2,0 kPa en presencia del catalizador 2.1 (SnCl₂/AEROSIL 300) (5 ml de dispersión con 3×10^{-4} moles de catalizador/mol de unidad monomérica). En función

65

de la velocidad de despolimerización seleccionada, a continuación la mezcla de reacción se calienta a 165-220°C y el L,L-diláctido formado se elimina a través de la columna mientras se mantiene la temperatura del refrigerante a 100°C a fin de evitar la cristalización. La despolimerización se interrumpe tras aproximadamente un 80% de rotación a fin de evitar la desintegración de la masa fundida de polímero, que provoca la creación de productos de degradación no deseados en la misma. De este modo, el aparato se puede vaciar fácilmente o se puede cargar una nueva masa fundida de polímero y proseguir la despolimerización sin la adición de un catalizador nuevo.

Rendimiento: 570 g

10 Ejemplo 9 (despolimerización de ciclación)

Análogamente al ejemplo 8, 720 g de un ácido poli-L-láctico preparado en presencia del catalizador 1.8 (Tyzor LA/SnCl₂/AEROSIL COK 84) o 1.10 (Tyzor LA/SnCl₂/AEROSIL 300) se pueden despolimerizar sin añadir más catalizador.

Rendimiento: 560 g

15 Ejemplo 10 (purificación de diláctidos brutos)

20 En función del sustrato y de las condiciones de despolimerización seleccionadas, se obtienen los L,L-diláctidos con el contenido en grupo carboxilo y los ángulos de rotación $[\alpha]$ indicados en las tablas 2 y 3.

Para la purificación fina, los láctidos brutos se destilan en vacío o se recristalizan en acetato de etilo en presencia de CaCO₃ como aceptor de ácido a fin de separar el ácido láctico residual, los oligómeros lineales y el agua residual. De este modo, el L,L-diláctido para la polimerización en masa purificado por destilación o cristalización se caracteriza por:

25
30 T_m: 96 a 97°C
[α]: - 268 a -270°
[COOH]: 8 μmol/g

El D,L-diláctido purificado por destilación o cristalización presenta las siguientes características:

35 T_m: 126 a 127°C
[COOH]: 10 μmol/g

40 Ejemplo 11 (polimerización con apertura de anillo discontinua en un recipiente cilíndrico de vidrio)

Se funden 36 g de un L,L-diláctido preparado según los ejemplos 8 o 9, purificado según el ejemplo 11 y cuidadosamente secado, en un reactor cilíndrico de vidrio equipado con agitador de palas atornilladas de pared a pared (agitador de hélice) en atmósfera de gas inerte en un baño templado. El agitador de hélice realizado en cristal y que alcanza el fondo mezcla axialmente la masa fundida. El agitador se hace funcionar con una velocidad de rotación de 100 min⁻¹. Tras alcanzar la temperatura necesaria, se añade 1 ml de la dispersión del catalizador 3.1 (Sn(oct)₂/AEROSIL R 106 en tolueno, correspondiente a 7,5 x 10⁻⁵ moles/mol de Sn(oct)₂/mol de unidad monomérica) a la masa fundida de monómeros agitada. Para determinar el progreso de la polimerización, se pueden tomar muestras de la masa fundida a través de un acceso lateral a fin de determinar sus rotaciones monoméricas y sus masas molares. La determinación de la rotación se llevó a cabo gravimétricamente por reprecipitación de los ácidos polilácticos en cloroformo como disolvente y una mezcla de metanol/éter dietílico como agente de precipitación. Las masas molares se determinaron por GPC en CH₂Cl₂. Para la calibración, se utilizaron patrones de poliestireno.

Tras un período de polimerización de 20 min, se determinó lo siguiente:

55 Rotación monomérica: U = 94%
Masa molar: M_n = 60.000 g/mol
Polidispersidad molecular: M_n/M_w = 2,1

60 Ejemplo 12 (polimerización con apertura de anillo discontinua en un recipiente cilíndrico de vidrio)

Análogamente al ejemplo 11, se polimerizaron 36 g de un L,L-diláctido purificado en presencia de 1 ml de la dispersión del catalizador 3.6 (Sn(oct)₂/tetrabutolato de titanio/AEROSIL R 106 en tolueno, correspondiente a 1,5 x 10⁻⁴ moles de combinación de catalizador/mol de unidad monomérica) y se acondicionaron. Tras un período de polimerización de 20 min, se determinó lo siguiente:

65 Rotación monomérica: U = 96%
Masa molar: M_n = 75.000 g/mol

Polidispersidad molecular: $M_r/M_w = 2,0$

Ejemplo 13 (polimerización con apertura de anillo continua en una extrusora de doble husillo)

5 Para la polimerización en masa continua de un L,L-diláctido en forma de proceso de extrusión reactiva, se utilizó una extrusora de doble husillo corrotante y de engranaje estrecho con control de la temperatura interior y la torsión. La extrusora de doble husillo utilizada tiene una relación (L/D) de 35 y husillos con un diseño modular, de tal modo que la configuración de los mismos con respecto a los elementos de transporte, amasado y deflectores se puede ajustar óptimamente a las condiciones del proceso y a los parámetros del producto final.

10 Se mezclaron 1.000 g de un L,L-diláctido en forma de polvo cristalino, secados en una cámara de secado al vacío a 40°C sobre P_4O_{10} , íntimamente con el catalizador 3.1 ($Sn(oct)_2/AEROSIL\ 106$) en forma de nanopartículas secas (5 g, correspondientes a $1,5 \times 10^{-4}$ moles de catalizador/mol de unidad monomérica) en un mezclador de tambor de laboratorio. La dosificación de la mezcla de láctido/catalizador se llevó a cabo por medio de dosificación volumétrica a través de husillos de dosificación. El perfil de temperatura de la extrusora, ajustado por medio de las zonas de calentamiento, se encontraba entre 180 y 205°C. La masa fundida de polímero descargada se suministró a un granulador a través de una cinta transportadora con refrigeración por aire. Tras la extracción, se determinaron la rotación y la masa molar del polímero.

20 Rotación: 94,0%
 M_n : 72.000 g/mol
 M_w : 130.000 g/mol

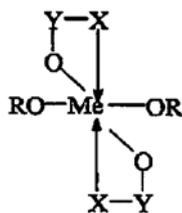
Ejemplo 14 (polimerización con apertura de anillo continua en una extrusora de doble husillo)

25 Análogamente al ejemplo 13, se suministraron 1.000 g de un L,L-diláctido a una extrusora de doble husillo por dosificación volumétrica. Complementariamente al ejemplo 13, la masa fundida de polímero se estabilizó. El catalizador 3.1 ($Sn(oct)_2/AEROSIL\ 106$) y el estabilizador 4.1 (UKANOL DOP/AEROSIL 106) se suministraron por separado, en forma de dispersiones en tolueno, por medio de microbombas de dosificación al monómero (25 ml de catalizador, correspondientes a $7,5 \times 10^{-5}$ moles/mol) o la masa fundida de polímero (25 ml de estabilizador, correspondientes a 3×10^{-4} moles/mol) en zonas de calentamiento separadas espacialmente. En este montaje experimental, la eliminación del monómero residual se alcanzó por desmonomerización en vacío directamente antes de la descarga de la masa fundida de polímero de la extrusora. Análogamente al ejemplo 13, la masa fundida de polímero sin monómeros se suministró a un granulador a través de una cinta transportadora. La rotación y la masa molar del polímero se determinaron directamente.

35 Rotación: 92.5 %
 M_n : 108.000 g/mol
 M_w : 220.000 g/mol

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de homopolíesteres y copolíesteres de los ácidos L, D y D,L-lácticos de peso molecular elevado, que comprende las etapas de proceso siguientes: i) la policondensación del ácido láctico o la politransesterificación de los ésteres del mismo para proporcionar ácido láctico polimérico, ii) la despolimerización de ciclación del ácido láctico polimérico para proporcionar láctidos, y iii) la polimerización con apertura de anillo de los láctidos o las mezclas de los mismos con comonómeros adecuados,
- 5
10
15
20
25
30
35
40
- caracterizado porque, en por lo menos una de las etapas de proceso i) a iii), se utilizan un catalizador particulado y/o un estabilizador particulado, presentando cada uno un diámetro promedio de partícula de 1 a 100 nm, en una mezcla de reacción heterogénea.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan un catalizador particulado y/o un estabilizador particulado en todas las etapas de proceso i) a iii).
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el catalizador particulado o el estabilizador particulado presentan un diámetro promedio de partícula de 3 a 20 nm.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador particulado o el estabilizador particulado comprenden un óxido inorgánico particulado como material portador.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el óxido inorgánico particulado es sílice, alúmina o una mezcla de los mismos.
6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque se utiliza un catalizador o estabilizador hidrófobo junto con un material portador hidrófobo.
7. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque se utiliza un catalizador o estabilizador hidrófilo junto con un material portador hidrófilo.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque se utiliza un catalizador particulado que comprende por lo menos un compuesto metálico orgánico o inorgánico adsorbido al material portador.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho por lo menos un compuesto metálico orgánico o inorgánico se puede seleccionar, dependiendo de la etapa de proceso, de entre los compuestos de titanio, circonio y estaño.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, caracterizado porque, en la etapa de proceso i), se utiliza un catalizador particulado que presenta, como compuesto metálico adsorbido al portador, complejos de titanio o circonio resistentes a la hidrólisis que presentan la estructura siguiente:



- 45
50
55
- en la que
- Me: Ti, Zr;
R: -H, -alquilo, -arilo, -PO(OR')₂, -HPOOR', -SO₂R';
X: -O-, -S-; y
Y: >CH-, >C<, >P<.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque los complejos de titanio o circonio presentan otras funcionalidades sobre los ligandos seleccionados.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque los complejos resistentes a la hidrólisis son complejos quelados de titanio o circonio en combinación con haluros de estaño (II).

13. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque, en la etapa de proceso ii), se utiliza un catalizador particulado que presenta, como compuesto metálico adsorbido al portador, por lo menos un compuesto seleccionado de entre haluros de estaño (II) o carboxilatos de estaño (II).
- 5 14. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque, en la etapa de proceso iii), se utiliza un catalizador particulado que presenta, como compuesto metálico adsorbido al portador, por lo menos un compuesto seleccionado de entre compuestos orgánicos de estaño (II) o estaño (IV).
- 10 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el catalizador particulado presenta, como compuesto metálico adsorbido al portador, por lo menos un compuesto orgánico de estaño (II) o de estaño (IV) en combinación con por lo menos un alcóxido de titanio (IV).
- 15 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 15, caracterizado porque se utiliza un estabilizador particulado que comprende por lo menos un compuesto de fósforo y/o un agente complejante para los compuestos de estaño (II) y estaño (IV) adsorbido a un material portador.
- 20 17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque se utiliza por lo menos un compuesto de fósforo que es un ácido fosfínico o un derivado del mismo.
- 25 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el ácido fosfínico o el derivado de ácido fosfínico se selecciona de entre los ácidos alquifosfínicos y arilfosfínicos, y los derivados de los mismos.
- 30 19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el derivado de ácido fosfínico es el 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno.
- 35 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, caracterizado porque se utiliza por lo menos un agente complejante que es la tropolona o un derivado de la misma.
- 40 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, antes o durante las etapas de proceso i) a iii), se lleva a cabo por lo menos una etapa para evitar la aglomeración del catalizador o estabilizador particulado.
- 45 22. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque, como etapa para evitar la aglomeración, se lleva a cabo un tratamiento de superficie del catalizador o estabilizador.
- 50 23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los láctidos brutos obtenidos en la etapa de proceso ii) se purifican por rectificación o cristalización de fusión o en solución antes de llevar a cabo la etapa de proceso iii).
24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en la etapa de proceso iii), se copolimerizan comonomeros estructuralmente idénticos o estructuralmente diferentes.
25. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque, como comonomeros estructuralmente idénticos para L-láctido, se copolimerizan D-láctido o meso-láctido.
26. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque se copolimerizan diglicólido, carbonato de trimetileno o ϵ -caprolactona como comonomeros estructuralmente diferentes.
27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque todas las etapas de proceso se llevan a cabo de manera continua en reactores agitados o amasadoras con husillos de descarga.
28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado porque por lo menos una etapa de proceso se lleva a cabo de manera discontinua en extrusoras de doble husillo.