

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 146**

51 Int. Cl.:
C07D 319/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09806436 .3**
- 96 Fecha de presentación: **13.08.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2313389**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2011**

54 Título: **Procedimiento de obtención de lactida**

30 Prioridad:
14.08.2008 BE 200800450

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.10.2012

73 Titular/es:
FUTERRO S.A. (100.0%)
Place d'Escaaffles, 23
7760 Escaaffles, BE

72 Inventor/es:
MARIAGE, PIERRE-ANTOINE;
HOTTOIS, DELPHINE y
COSZACH, PHILIPPE

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 389 146 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 de obtención de lactida

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de lactida con la ayuda de un disolvente de la familia de los éteres a partir de una mezcla que se presenta en forma líquida que comprende lactida, meso-lactida y otras impurezas.

El desarrollo de los bioplásticos está actualmente en pleno auge. La utilización de bioplásticos tales como, por ejemplo, polilactida (PLA) en el campo de los envases se está desarrollando activamente.

10 La PLA es un poliéster alifático basado en ácido láctico, estando obtenido este último mediante la fermentación de azúcares y/o almidón. La polilactida procede por tanto de recursos vegetales renovables y es biodegradable mediante compostaje.

La producción de PLA puede realizarse partiendo del dímero cíclico del ácido láctico denominado lactida.

15 Las dos formas ópticamente activas del ácido láctico (L-AL) y (D-AL) pueden dar una lactida (LD o cíclico dimérico) en 3 formas estereoisoméricas: con 2 moléculas de ácido D-láctico (D,D-lactida o D-LD), con 2 moléculas de ácido L-láctico (L,L-lactida o L-LD) o con una molécula de cada (meso-lactida o meso-LD). Se encuentra también la mezcla racémica ((D,L)-lactida), caracterizada por una temperatura de fusión (Tf= 126°C) superior a la de L-LD o D-LD (Tf = 97°C) y superior a la de meso-LD (Tf= 50°C).

Actualmente, los dos grandes procedimientos de producción de lactida se distinguen esencialmente por el grado medio de polimerización (GP) de los oligómeros de la etapa de condensación.

20 El primero consiste en extraer el agua de una solución de ácido láctico hasta obtener oligómeros con $8 \leq GP \leq 25$. A continuación, se despolimerizan estos oligómeros (reacción de transferencia intramolecular) con un catalizador ácido de Lewis, bien a presión reducida a una temperatura más o menos elevada o bien bajo corriente de nitrógeno. Este procedimiento se realiza en condiciones drásticas que influyen en la pureza óptica de la lactida (porcentaje elevado de racemización).

25 El segundo procedimiento utiliza un oligómero con $1,5 \leq GP \leq 2,5$ producido en fase vapor a temperatura elevada o en fase líquida en presencia de un codisolvente que forma un azeótropo con agua. Los principales inconvenientes son la presencia de un disolvente a menudo aromático y de alto punto de ebullición, una temperatura de reacción superior a 180°C, la falta de selectividad y una cantidad no despreciable de impurezas.

Generalmente, la lactida obtenida mediante las diversas rutas de síntesis debe purificarse con el fin de obtener una pureza suficiente antes de proceder a su polimerización mediante apertura de ciclo.

30 Estas etapas de síntesis y purificación conllevan por tanto la formación de una cantidad económicamente importante de subproductos que contienen L-lactida, D-lactida, meso-lactida, la mezcla racémica ((D,L)-lactida), ácido láctico, otros oligómeros de ácido láctico, productos de la degradación térmica de ácido láctico y otras impurezas más específicas de los procedimientos de síntesis de lactida tales como, por ejemplo, el ácido 2-etilhexanoico procedente de la degradación del octanoato de estaño que puede utilizarse como catalizador para la síntesis de lactida.

35

Estos subproductos pueden:

- hidrolizarse de manera que se recupere el ácido láctico presente, pudiendo reciclarse la solución posteriormente a la síntesis de lactida. Esto requiere repetir el proceso completo, lo que no es ventajoso desde el punto de vista del rendimiento energético y por tanto no es económico;

40 - extraerse con agua. Al no ser soluble la lactida, precipita y puede recuperarse después de filtración y secado. Esto se da a conocer en el documento EP 1.276.735. Sin embargo, la lactida forma un complejo con agua que se degrada progresivamente hasta un dímero de ácido láctico. Esto conlleva por una parte una importante pérdida de rendimiento y por otra parte genera una pureza insuficiente de la lactida después del secado (contaminación con ácido lactoiláctico). Además, los oligómeros de ácido láctico de tamaño superior a 2 unidades son igualmente poco solubles en agua y, como líquidos, sus filtrabilidades siguen siendo bajas debido a sus viscosidades;

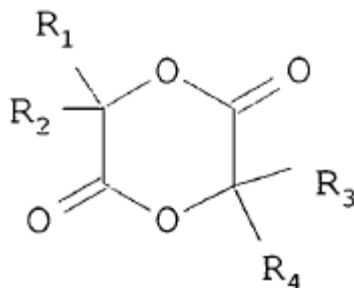
45

50 - extraerse con disolventes orgánicos más o menos apolares tales como tolueno, acetato de etilo o mezclas de estos. Sin embargo, en la extracción, la cantidad de impurezas solubilizadas es función de la polaridad y de la relación de disolvente/subproducto. Cuando la parte de impurezas en el subproducto aumenta, es preciso utilizar un disolvente de polaridad superior y/o una fracción mayor de disolvente para evitar superar el umbral de saturación de la fase de extracción. Al aumentar la polaridad y/o la cantidad de la fase de extracción, aumenta la cantidad de lactida que se solubiliza y la pérdida es mayor. En consecuencia, cuanto más pobre en lactida es el subproducto (y por tanto rico en impurezas), más aumenta la pérdida de lactida por este tipo de disolvente y menor es el rendimiento.

La presente invención resuelve estos inconvenientes al permitir obtener lactida partiendo de subproductos con un rendimiento industrialmente aceptable.

La figura 1 describe de manera esquemática un modo de ejecución de la invención.

Se entiende por lactida el diéster cíclico de ácido láctico representado por la fórmula general siguiente:



5

en la que $R_1=R_3=H$ y $R_2=R_4=CH_3$.

En la presente invención, se entiende por lactida una de las dos formas estereoisoméricas (L-LD o D-LD) y no la meso-LD.

10 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de obtención de lactida, más particularmente de L-lactida o de D-lactida, a partir de una mezcla que se presenta en forma líquida y comprende lactida, meso-lactida y otras impurezas con la ayuda de un disolvente de la familia de los éteres.

15 El documento US 5.214.159 da a conocer un procedimiento para la producción de meso-lactida partiendo de una mezcla de meso-lactida y D,L-lactida. La mezcla se precipita en forma cristalina con un alcohol. Los cristales de meso-lactida y D,L-lactida obtenidos se recrystalizan a continuación con alcohol y se disuelven entonces en un éter alifático. La D,L-lactida cristaliza en éter. Las aguas madre restantes, consistentes en una mezcla de meso-lactida y D,L-lactida a una relación de aproximadamente 60/40, se concentran por evaporación y se somete el residuo a destilación. Este documento no da a conocer la precipitación de lactida con éter a partir de una lactida impura presente en forma líquida.

20 Carothers *et al.* dan a conocer en el Journal of American Chemistry Society, volumen 54, 1932, páginas 761-772, la purificación de lactida mediante cristalización con éter. Este documento no da a conocer la precipitación de lactida con éter partiendo de una lactida impura presente en forma líquida.

El documento EP 0.588.222 da a conocer un procedimiento para separar la lactida de la meso-lactida mediante lavado con éter de una lactida impura presente en forma sólida. Este documento no da a conocer la precipitación de lactida con éter partiendo de una lactida impura presente en forma líquida.

25 El documento US 5.463.086 da a conocer en el ejemplo comparativo 4 un procedimiento para separar L-lactida de meso-lactida mediante la disolución de lactida bruta (2,19 g) en dietiléter (41,43 g) seguido de cristalización. Este documento no da a conocer la precipitación de lactida con éter partiendo de una lactida impura en forma líquida y de éter presentes en las proporciones de la presente invención.

30 El documento US 5.319.107 da a conocer en los ejemplos 1 y 2 la disolución de un residuo de lactida, ácido láctico y oligómeros en dietiléter seguido de cristalización de la lactida mediante incubación de la solución a 4°C. Se obtuvo una lactida de una pureza superior al 90%, hasta superior al 95%, con un rendimiento del 13%. Este documento no da a conocer la precipitación de lactida a partir de una lactida impura presente en forma líquida.

35 La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de lactida partiendo de una mezcla que se presenta en forma líquida y comprende lactida, meso-lactida y otras impurezas, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

(a) adición a la mezcla de un éter, caracterizado porque dicha mezcla y el éter se presentan los dos en forma líquida a la temperatura de la mezcla y porque el éter se añade a la mezcla a una relación en masa de éter/mezcla que va de 0,5:1 a 10:1,

(b) enfriamiento opcional de la mezcla y del éter al término de la etapa (a),

40 (c) precipitación de la lactida purificada en una fase líquida,

(d) separación de la mezcla procedente de la etapa (c) y obtención de una torta húmeda rica en lactida y una fase líquida.

El procedimiento de la invención permite la obtención tanto de D-lactida como de L-lactida.

La mezcla utilizada en la presente invención puede proceder de cualquier síntesis de lactida conocida por el experto en la materia, partiendo de ácido láctico y/o de sus sales y/o de sus ésteres, o proceder de residuos de procedimientos de purificación de lactida como, por ejemplo, la destilación o cristalización en medio fundido.

5 En la presente invención, se entiende por "otras impurezas": ácido láctico, otros oligómeros de ácido láctico, productos de la degradación térmica de ácido láctico, ésteres de ácido láctico y sus oligómeros respectivos, productos de la degradación térmica de ésteres de ácido láctico, sales de ácido láctico y sus oligómeros respectivos, productos de la degradación térmica de sales de ácido láctico, agua, alcohol y residuos de catalizador tales como, por ejemplo, ácido 2-etilhexanoico.

10 La mezcla de partida típica comprende entre 30 y 80% de L-lactida, preferiblemente entre 40 y 70%, entre 0 y 2% de agua, preferiblemente entre 0 y 1%, entre 5 y 50% de ácido láctico y otros oligómeros de ácido láctico (L_nA con n inferior o igual a 5), entre 0 y 30% de meso-lactida y entre 0 y 30% de residuos de catalizador tales como ácido 2-etilhexanoico y/o productos de la degradación térmica de ácido láctico.

15 Esta mezcla puede proceder de la purificación mediante cristalización en estado fundido de una lactida impura (también denominada lactida bruta). La cristalización en estado fundido de lactida impura conduce por una parte a la formación de una lactida purificada en forma cristalina que tiene un contenido rico en lactida, generalmente superior al 99%, preferiblemente superior al 99,5%, y un contenido pobre en meso-lactida, generalmente inferior al 1%, preferiblemente inferior al 0,5%, y por otra parte a la formación de una fracción residual líquida denominada también residuo o drenaje que comprende una mezcla de lactida, meso-lactida y otras impurezas en
20 proporciones tales como las descritas en el párrafo anterior.

En la presente invención, el éter y la mezcla que comprende lactida, meso-lactida y otras impurezas están los dos en forma líquida a una temperatura de la mezcla comprendida entre 50 y 90°C, preferiblemente comprendida entre 55 y 80°C. En cuanto el éter se añade a la mezcla, la lactida precipita instantáneamente en el éter.

25 Según un modo de realización de la invención, cuando la mezcla de partida contiene una cantidad de meso-lactida no despreciable, por ejemplo una cantidad superior al 10%, se añade el éter a la mezcla a una temperatura superior a la temperatura de precipitación de la meso-lactida en el éter, con el fin de evitar la precipitación de la meso-lactida, e inferior a la temperatura de ebullición del éter.

30 Después de la adición del éter, puede agitarse la mezcla y se mantiene a la temperatura de precipitación de la meso-lactida en el éter, preferiblemente por encima, para evitar la precipitación de éste, hasta la precipitación completa de la lactida. La fase líquida comprende meso-lactida y otras impurezas.

35 En función del éter utilizado, puede resultar necesario enfriar a entre 0°C y la temperatura ambiente la mezcla a la que se ha añadido éter para precipitar la lactida. La mezcla, constituida por una lactida precipitada en una fase líquida, se separa a continuación a una temperatura suficientemente baja, preferiblemente entre 15 y 30°C, para permitir una recuperación cuantitativa de la lactida pero no demasiado baja con el fin de permitir una eliminación sencilla de otras impurezas que se presentan en forma no sólida.

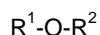
40 Cuando la lactida precipita en la fase líquida, se separa la mezcla. Preferiblemente, la separación se hace en caliente, es decir, a una temperatura superior a la temperatura de precipitación de la meso-lactida en el éter, con el fin de eliminar al máximo la meso-lactida en la fase líquida. La separación puede hacerse mediante cualquier técnica conocida por el especialista en la materia para separaciones sólido/líquido tal como, por ejemplo, filtración, centrifugación o filtración con succión. Se obtienen así una torta húmeda rica en lactida y una fase líquida.

45 La torta húmeda obtenida después de la separación se seca preferiblemente a continuación a una temperatura de producto inferior a la temperatura de fusión de la lactida. Si la torta húmeda contiene meso-lactida residual, la temperatura de secado es preferiblemente inferior a la temperatura de fusión de la meso-lactida. El secado puede hacerse, por ejemplo, a vacío.

El procedimiento de la invención permite la obtención de una lactida purificada que tiene un contenido de lactida comprendido entre 80 y 99,5% en peso.

50 El grado de pureza de la lactida puede mejorarse mediante varios tratamientos sucesivos con éter de la torta rica en lactida. La torta rica en lactida puede calentarse hasta que se vuelva líquida y tratarse con una nueva adición de éter o lavarse tal cual, es decir, sin pasar al estado fundido, con una nueva adición de éter.

Preferiblemente, el éter utilizado en el procedimiento de la invención es un éter de fórmula general



en la que R^1 y R^2 representan, independientemente uno del otro, un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcanol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo arilo, un

grupo arilalquilo, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 6 átomos de carbono, o en el que R¹ y R² forman una estructura cíclica que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

De preferencia, se utilizan los éteres que tienen en total 6 átomos de carbono en la fórmula general descrita anteriormente de manera que se facilite la extracción de estos.

5 Pueden utilizarse en el procedimiento de la invención éteres tales como dipropiléter, diisopropiléter, dibutiléter, dipropiléter, dietiléter, metil-*terc*-butiléter, etilpropiléter, etil-*terc*-butiléter, tetrahidrofurano, furano, éter monometílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter etilvinílico, éter dibencílico y metilamiléter. Preferiblemente, se utilizan dipropiléter, diisopropiléter, dietiléter y tetrahidrofurano.

10 Se añade el éter a la mezcla a una relación de masa de éter/mezcla que va de 0,5:1 a 10:1, preferiblemente a una relación de masa de éter/mezcla que va de 1:1 a 5:1. El procedimiento de la invención permite la obtención de una lactida purificada partiendo de una lactida impura en forma líquida mediante tratamiento de esta última con una cantidad limitada de éter, volviendo así al procedimiento particularmente aplicable industrialmente, al contrario que los procedimientos conocidos que hacen mención a una disolución de lactida impura en éter. Estos procedimientos requieren la utilización de grandes cantidades de éter, lo que los vuelve difícilmente explotables desde el punto de vista industrial. La utilización de grandes cantidades de éter necesaria para la disolución de una lactida impura se ejemplifica posteriormente en la solicitud.

15 La fase líquida obtenida al término de la etapa (d), compuesta por éter, meso-lactida y otras impurezas tales como se definen anteriormente, puede conducirse, según un modo de realización, a una columna de extracción o a una sucesión de mezcladores decantadores donde se pone en contacto con una fase acuosa u otra con vistas a recuperar la meso-lactida y las otras impurezas (etapa e).

La fase de éter después de o sin pasar por una etapa de regeneración/limpieza del disolvente (procedimiento de ácido cítrico de Bateman) puede recuperarse para realizar una nueva extracción de la mezcla inicial (etapa f).

20 La fase acuosa que comprende lactida residual, meso-lactida, así como otras impurezas puede reciclarse, si es necesario, después de la purificación (resinas, carbón, filtración, ...) posteriormente a la síntesis de lactida (etapa g).

30 Según otro modo de realización de la invención, la fase líquida compuesta por éter, meso-lactida y otras impurezas obtenida al término de la etapa (d) del procedimiento de la invención puede conducirse a una columna de destilación con empaquetamiento en el que se destila el éter por la cabeza de la columna, mientras que la fase cargada de meso-lactida y otras impurezas sale por la base de la columna (etapa e'). Esta última puede hidrolizarse con agua para regenerar, por ejemplo, el ácido láctico (etapa f), que podrá utilizarse posteriormente, después de la purificación. El éter recuperado puede utilizarse a continuación para realizar una nueva extracción (etapa g').

35 Cualquiera que sea el modo de realización descrito anteriormente, una mejora del procedimiento consiste, previamente a la etapa (e) y (e'), en enfriar la fase líquida compuesta por éter cargado de impurezas procedente de la etapa (d) a menos de 30°C hasta la precipitación de la lactida y meso-lactida residuales (etapa i) y filtrar de nuevo de manera que se recoja una nueva torta (etapa ii).

40 La lactida procedente del procedimiento de la invención puede purificarse posteriormente mediante un procedimiento de cristalización en medio fundido con el fin de obtener una lactida de una pureza suficiente, por ejemplo, para la síntesis de PLA mediante apertura de ciclo. En este caso, la torta húmeda rica en lactida obtenida al término de la etapa (d) del procedimiento de la invención o la torta seca obtenida después del secado de la torta húmeda puede fundirse y reciclarse en forma de fracción principal o fracción intermedia de un procedimiento de purificación mediante cristalización en medio fundido. Esta opción permite considerar desde un punto de vista económico la explotación industrial de un procedimiento de purificación de lactida mediante cristalización en medio fundido sin utilización de una prepurificación mediante destilación de la lactida impura obtenida al término de su síntesis.

Una pureza suficiente implica un contenido de entre 99,0 y 99,9% de lactida, preferiblemente entre 99,5 y 99,9%, un contenido de entre 0 y 0,5% de meso-lactida, preferiblemente entre 0 y 0,2% y un contenido entre de 0 y 100 ppm de agua, preferiblemente entre 0 y 50 ppm.

50 En la cristalización en medio fundido, la lactida, que puede proceder del procedimiento de la invención, se funde y experimenta un enfriamiento controlado que inicia su cristalización (a veces es necesario un sembrado de cristales) sobre una pared y/o directamente en el medio fundido. Las impurezas se concentran así en la fase líquida.

55 Después de la fase de cristalización, se elimina la fase líquida o bien por gravedad o bien mediante cualquier técnica conocida por el especialista en la materia para separaciones sólido/líquido como, por ejemplo, filtración, filtración a vacío, filtración a presión o centrifugación.

Para que se pueda eliminar la película de impurezas recubierta en la superficie de los cristales, se requieren tecnologías más avanzadas como la refundición parcial de cristales cuyo líquido obtenido se elimina por gravedad o la utilización de una columna de lavado con transporte forzado o no tal como, por ejemplo, las mencionadas en "Melt Crystallization-Fundamentals Equipment and Applications" editado por Jouchim Ulrich, Herke Glade, Shaker Verlag, 2003 y en "Melt Crystallization Technology", G.F. Arkenbout, Technomic Publishing Company Inc., 1995.

Los cristales así purificados (la operación puede repetirse hasta alcanzar la pureza requerida) pueden refundirse a continuación y valorarse como intermedio de reacción para la síntesis de PLA mediante apertura de ciclo. La fase líquida eliminada comprende un concentrado de impurezas, pero igualmente una cantidad no despreciable de lactida y meso-lactida. El tratamiento de esta fase líquida según el procedimiento de la invención permite extraer una gran parte de la lactida y meso-lactida presentes.

Ejemplos

En todos los ejemplos siguientes, el residuo o drenaje proviene de la purificación mediante cristalización en medio fundido de una lactida impura y los contenidos de los diversos constituyentes se han determinado mediante cromatografía en fase gaseosa después de la sililación de los compuestos carboxilados.

Ejemplo 1

Se trató el residuo o drenaje con éter diisopropílico. Con este fin, se calentaron previamente 100 g de drenaje a 85°C de manera que se obtuviese un drenaje presentado en forma líquida. Se añadieron a continuación 100 g de éter diisopropílico y se mezclaron con el drenaje. Se llevó la mezcla a 55°C durante 1 h con agitación y se filtró después en Buchner a 55°C para evitar que la meso-lactida precipitara. Se recuperó el drenaje en forma de torta de filtración y el éter diisopropílico en forma de filtrado.

Se secó el drenaje precipitado a vacío a temperatura ambiente y se determinaron los contenidos de los diversos constituyentes. Los resultados se recuperan en la Tabla 1.

La extracción con éter diisopropílico permite aumentar el contenido de L-lactida de 61,9 a 88,9%. El rendimiento de recuperación de L-lactida es de un 64,2%. La mayoría de la meso-lactida, ácido 2-etilhexanoico y oligómeros de ácido láctico se encuentran en el filtrado. El complejo lactida+agua se descompone en dímero de ácido láctico y pasa igualmente a la fase de éter diisopropílico. Esta extracción con éter diisopropílico permite una separación muy buena de la lactida de los otros elementos.

TABLA 1	Drenaje inicial	Lactida purificada después del secado	Filtrado
Constituyentes	% en masa	% en masa	% en masa
Ácido láctico	1,7	0,6	3,6
Meso-lactida	12,3	2,8	22,2
Dímero de ácido láctico	2,6	2,2	9,8
L-lactida	61,9	88,9	29,4
Ácido 2-etilhexanoico	11,8	3,3	24,6
Lactida + agua	5,4	0,2	0,1
Trímero de ácido láctico	1,7	0,8	5,5
Tetrámero de ácido láctico	1,4	0,6	2,6
Pentámero de ácido láctico	1,2	0,6	2,2
% de enriquecimiento	+27%		
% de rendimiento de L-lactida (L-LD de salida/L-LD de entrada)	+64,2%		

Se condujo a continuación la totalidad del filtrado (125,5 g) cargado de ácido láctico en continuo a una columna de destilación con empaquetamiento. La temperatura de la columna era de 118°C en la base y de 72°C en la cabeza. Se recuperó el éter diisopropílico de la cabeza de la columna, mientras que la fase que contenía meso-

lactida y otras impurezas se recogió en la base de la columna. Se recogieron 43 g a partir de 125,5 g de filtrado. Se hidrolizó a continuación con agua esta fase que contenía ácido láctico a 80°C durante 2 horas para reciclar posteriormente a la síntesis de lactida.

El éter diisopropílico puede recuperarse a continuación para realizar una nueva extracción de drenaje.

5 **Ejemplo 2**

En este ejemplo, se lavó con éter diisopropílico la lactida purificada y secada obtenida en el ejemplo 1. Para hacer esto, se mezcló la lactida purificada a temperatura ambiente con éter diisopropílico en cantidades equivalentes durante 1 hora. Se filtró la mezcla a temperatura ambiente. Se recuperó la lactida que precipitó en la mezcla en forma de torta y se secó según condiciones idénticas a las del ejemplo 1.

10 Se determinaron los contenidos de los diversos constituyentes. Los resultados se recuperan en la Tabla 2.

TABLA 2	Lactida purificada	Lactida purificada después del secado	Filtrado
Constituyentes	% en masa	% en masa	% en masa
Ácido láctico	0,6	0,1	2,1
Meso-lactida	2,8	2,8	4,6
Dímero de ácido láctico	2,2	0,5	12,8
L-lactida	88,9	95,6	61,5
Ácido 2-etilhexanoico	3,3	0,3	10,7
Lactida + agua	0,2	0,1	0
Trímero de ácido láctico	0,8	0,1	4,5
Tetrámero de ácido láctico	0,6	0,3	2
Pentámero de ácido láctico	0,6	0,2	1,8
% de enriquecimiento	+6,7%		
% de rendimiento de L-lactida (L-LD de salida/L-LD de entrada)	+67,92%		

Ejemplos 3 a 6

En estos ejemplos, se trató el residuo o drenaje con éter diisopropílico a diferentes concentraciones.

15 Con este fin, se calentó previamente el drenaje a 85°C de manera que se obtuviese un drenaje en forma líquida. Se mezclaron 175 g de drenaje líquido respectivamente con 87,5 g, 175 g, 350 g y 875 g de éter diisopropílico a temperatura ambiente. A partir del mezclado, se observó una precipitación selectiva de la lactida presente en el drenaje. Se enfrió progresivamente la mezcla hasta 4°C durante 1 h con agitación y se filtró después a temperatura ambiente en Buchner. Se recuperó el drenaje precipitado en forma de torta de filtración y el éter diisopropílico cargado de impurezas en forma de filtrado.

20 Se secó a continuación el drenaje precipitado a vacío a temperatura ambiente y se determinaron los contenidos de los diversos constituyentes. Se recuperan los resultados en la Tabla 3.

TABLA 3	Drenaje	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
		IPE/drenaje 0,5/1	IPE/drenaje 1/1	IPE/drenaje 2/1	IPE/drenaje 5/1
Constituyentes	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa
Ácido láctico	2,1	0,9	0,3	0,3	0,4

TABLA 3	Drenaje	Ejemplo 3 IPE/drenaje 0,5/1	Ejemplo 4 IPE/drenaje 1/1	Ejemplo 5 IPE/drenaje 2/1	Ejemplo 6 IPE/drenaje 5/1
Meso-lactida	12,8	11,4	12,7	10,9	4,9
Dímero de ácido láctico	3,9	0,2	0,2	0,2	0,2
L-lactida	60,7	83,1	86,5	88,2	93,2
Ácido 2-etilhexanoico	12,7	1,8	0,3	0,4	0,6
Lactida + agua	4,4	0,4	0	0	0,7
Trímero de ácido láctico	1,5	0,9	0	0	0
Tetrámero de ácido láctico	1,1	0,7	0	0	0
Pentámero de ácido láctico	0,8	0,6	0	0	0
% de enriquecimiento		22,4	25,8	27,5	32,5
Rendimiento de L-LD		67,21	72,55	79,26	84,36

Ejemplo 7

En este ejemplo, se fundieron anteriormente 200 g de drenaje a 85°C y se mezclaron entonces con 200 g de éter diisopropílico a 60°C. Después de la precipitación de la lactida, se filtró la mezcla en caliente en Buchner con el fin de recuperar el éter en forma de filtrado (filtrado inicial). Este filtrado cuya composición se menciona en la Tabla 4 se enfrió a temperatura ambiente durante 1 hora y entonces se filtró a su vez a temperatura ambiente en Buchner (filtrado después del tratamiento). Se determinaron los contenidos de los diversos constituyentes de este filtrado. Se secó la torta obtenida después de esta última filtración a vacío a temperatura ambiente (lactida purificada después del secado) y se determinaron los contenidos de los diversos constituyentes (Tabla 4).

TABLA 4	Filtrado inicial	Lactida purificada después del secado	Filtrado después del tratamiento
Constituyentes	% en masa	% en masa	% en masa
Ácido láctico	5,3	0,2	7,9
Meso-lactida	14	6,2	15,9
Dímero de ácido láctico	15	0,3	29,1
L-lactida	29,4	91,8	0,5
Ácido 2-etilhexanoico	19,6	0,6	28,7
Lactida + agua	0	0,1	0
Trímero de ácido láctico	10,6	0,2	11,3
Tetrámero de ácido láctico	3,4	0,3	3,6
Pentámero de ácido láctico	2,7	0,3	3
% de enriquecimiento	+62,4%		
Rendimiento de L-lactida (L-LD de salida/L-LD de entrada)	+11,05%		

Ejemplo 8

Se fundió un drenaje a 85°C y se trató entonces respectivamente con una cantidad equivalente de éter diisopropílico (IPE), tetrahidrofurano (THF) y 1,2-dimetoxietano.

Se realizó la extracción con IPE en las mismas condiciones que las mencionadas en el ejemplo 1.

- 5 Para la extracción con THF, después de mezclar el drenaje con una cantidad equivalente de éter, se puso la mezcla a -20°C durante 1 hora para iniciar la precipitación de lactida y se filtró a continuación. Se secó a continuación la torta de filtración a vacío a temperatura ambiente.

El 1,2-dimetoxietano no permite la extracción de lactida partiendo del drenaje inicial a falta de cristalización de la L-lactida tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura.

- 10 Se recuperan los resultados de las extracciones con IPE y THF en la Tabla 5.

TABLA 5	Drenaje inicial	Lactida purificada después de secado (IPE)	Lactida purificada después de secado (THF)
Constituyentes	% en masa	% en masa	% en masa
Ácido láctico	4,5	0,5	0,1
Meso-lactida	9,4	2,1	1,3
Dímero de ácido láctico	8,6	5,5	0,2
L-lactida	52,0	89,2	98,1
Ácido 2-etilhexanoico	15,8	1,4	0,2
Lactida + agua	3,8	0,2	0,0
Trímero de ácido láctico	4,6	0,7	0,1
Tetrámero de ácido láctico	1,1	0,3	0,0
Pentámero de ácido láctico	0,2	0,1	0,0

Ejemplos 9-10

Se trató un drenaje con éter diisopropílico según 2 procedimientos diferentes: el lavado (ejemplo 9 comparativo) y la extracción (ejemplo 10 según la invención).

- 15 Para la extracción, se fundieron 100 g de drenaje a 85°C y se mezclaron entonces con 100 g de éter diisopropílico a temperatura ambiente. Se enfrió progresivamente la mezcla hasta 4°C durante 1 hora con agitación y se filtró entonces a temperatura ambiente en Buchner. Se secó el drenaje precipitado a vacío a temperatura ambiente y se determinaron los contenidos de los diversos constituyentes. Se recuperan los resultados en la Tabla 6.

- 20 Para el lavado, se añadieron 100 g de éter diisopropílico a 100 g de drenaje sólido a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente y entonces se filtró. Se recuperó el drenaje precipitado en forma de torta de filtración. Se secó la torta de filtración a vacío a temperatura ambiente. Se recuperan los resultados en la Tabla 6.

TABLA 6	Lactida impura	Ejemplo 9 Lactida purificada después de lavado (comparativo)	Ejemplo 10 Lactida purificada después de extracción (invención)
Constituyentes	% en masa	% en masa	% en masa
Ácido láctico	2,5	0,5	0,1

TABLA 6	Lactida impura	Ejemplo 9 Lactida purificada después de lavado (comparativo)	Ejemplo 10 Lactida purificada después de extracción (invección)
Meso-lactida	19,4	10,4	12,6
Dímero de ácido láctico	2,1	1,4	0,2
L-lactida	67,7	85,5	87
Ácido 2-etilhexanoico	5,3	0,7	0
Lactida + agua	2,7	0,2	0,1
Trímero de ácido láctico	0,3	0,7	0
Tetrámero de ácido láctico	0	0,5	0
Pentámero de ácido láctico	0	0,1	0
% de rendimiento de L-LD		71,36	85,46

El rendimiento de recuperación de lactida es mayor en el tratamiento por extracción que por lavado. El lavado con éter del drenaje no es suficiente para la purificación de la lactida. Esta última contiene todavía impurezas carboxílicas (oligómeros de ácido láctico) que impiden la polimerización de la lactida. Además, es de aspecto amarillento, al contrario que la lactida después de extracción que es blanca.

5

Ejemplo 11

En este ejemplo, se mezcló un drenaje en forma sólida a temperatura ambiente con diferentes cantidades de éter diisopropílico. Para hacer esto, se mezclaron 100 de drenaje respectivamente con 100 g, 200 g, 500 g, 1000 g, 2000 g, 3000 g y 4000 g de éter diisopropílico. Se lleva a continuación la mezcla a 60°C.

10 No se ha observado ninguna disolución del drenaje en éter diisopropílico excepto en los ensayos en que el drenaje estaba en presencia de 30 y 40 veces más de disolvente. Después de un tiempo de calentamiento de 6 h para los dos ensayos, se observó una disolución parcial del drenaje en el primer caso y se observó una disolución completa del drenaje en el segundo caso.

15 Para los demás casos, se constató claramente la precipitación selectiva de lactida, que se filtró a continuación en Buchner y se secó a vacío a temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de lactida partiendo de una mezcla que comprende lactida, meso-lactida y otras impurezas, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:
 - 5 (a) adición a la mezcla de un éter, **caracterizado porque** dicha mezcla y el éter se presentan los dos en forma líquida a la temperatura de la mezcla y porque el éter se añade a la mezcla a una relación en masa de éter/mezcla que va de 0,5:1 a 10:1,
 - (b) enfriamiento opcional de la mezcla y del éter al término de la etapa (a),
 - (c) precipitación de una lactida purificada en una fase líquida,
 - 10 (d) separación de la mezcla procedente de la etapa (c) y obtención de una torta húmeda rica en lactida y una fase líquida.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la relación en masa de éter/mezcla varía entre 1:1 y 5:1.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la torta húmeda procedente de la etapa (d) se seca a una temperatura de producto inferior a la temperatura de fusión de la lactida, de manera que se obtenga una torta seca rica en lactida.

15
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el secado de la torta húmeda se hace a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la meso-lactida.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, que comprende una etapa adicional consistente en lavar la torta húmeda o la torta seca rica en lactida con el éter.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, que comprende una etapa adicional consistente en fundir la torta húmeda o la torta seca rica en lactida y reciclarla en forma de fracción principal o fracción intermedia de un procedimiento de purificación mediante cristalización en medio fundido.

20
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la etapa (d) se realiza a una temperatura superior a la temperatura de precipitación de la meso-lactida en el éter.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque:**
 - 25 (e) se conduce la fase líquida compuesta por éter cargado de meso-lactida y otras impurezas, procedente de la etapa d) después de recuperar la torta rica en lactida, a una columna de extracción o una sucesión de mezcladores decantadores donde se pone en contacto con una fase acuosa en que se recupera la meso-lactida y las otras impurezas,
 - 30 (f) se recupera la fase de éter después de o sin pasar por una etapa de regeneración/limpieza del disolvente para realizar una nueva extracción de la mezcla inicial y
 - (g) se recicla la fase acuosa que comprende lactida residual, meso-lactida y otras impurezas, eventualmente después de la purificación, posteriormente a la síntesis de lactida.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque:**
 - 35 (i) se enfría la fase líquida compuesta por éter cargado de impurezas procedente de la etapa d) por debajo de 30°C hasta la precipitación de la lactida y meso-lactida residuales, y
 - (ii) se filtran la lactida y meso-lactida residuales de manera que se recoja una nueva torta y una fase líquida,
 - 40 (e) se conduce la fase líquida que comprende éter procedente de la etapa (ii), después de recuperar la torta rica en lactida, a una columna de extracción o una sucesión de mezcladores decantadores donde se pone en contacto con una fase acuosa en que se recupera la meso-lactida y las otras impurezas,
 - (f) se recupera la fase de éter después de o sin pasar por una etapa de regeneración/limpieza del disolvente para realizar una nueva extracción de la mezcla inicial y
 - 45 (g) se recicla la fase acuosa que comprende lactida residual, meso-lactida y otras impurezas, eventualmente después de la purificación, posteriormente a la síntesis de lactida.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque:**

(e') se conduce la fase líquida compuesta por éter cargado de meso-lactida y otras impurezas procedente de la etapa d), después de recuperar la torta rica en lactida, a una columna de destilación con empaquetamiento en la que el éter se destila en la cabeza de columna mientras que la fase cargada de meso-lactida y otras impurezas sale por la base de la columna,

- 5 (f') se hidroliza con agua la fase cargada de meso-lactida y otras impurezas procedente de la etapa (e'),
(g') se recupera el éter procedente de la etapa (e').

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque**

(i) se enfría a menos de 30°C la fase líquida compuesta por éter cargado de impurezas, procedente de la etapa d), hasta la precipitación de la lactida y meso-láctida residuales, y

- 10 (ii) se filtran la lactida y meso-lactida residuales de manera que se recoja una nueva torta y una nueva fase líquida,

(e') se conduce la fase líquida que comprende el éter procedente de la etapa (ii), después de recuperar la torta rica en lactida, a una columna de destilación con empaquetamiento en la que se destila el éter en la cabeza de la columna, mientras que la fase cargada de meso-lactida y otras impurezas sale por la

- 15 base de la columna,

(f) se hidroliza con agua la fase cargada de meso-lactida y otras impurezas procedente de la etapa (e'),

(g') se recupera el éter procedente de la etapa (e').

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el éter es de fórmula general

- 20
$$R^1-O-R^2$$

en la que R¹ y R² representan, independientemente uno del otro, un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

un grupo alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

un grupo arilo,

- 25 un grupo arilalquilo,

un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 6 átomos de carbono, o en el que R¹ y R² forman una estructura cíclica que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

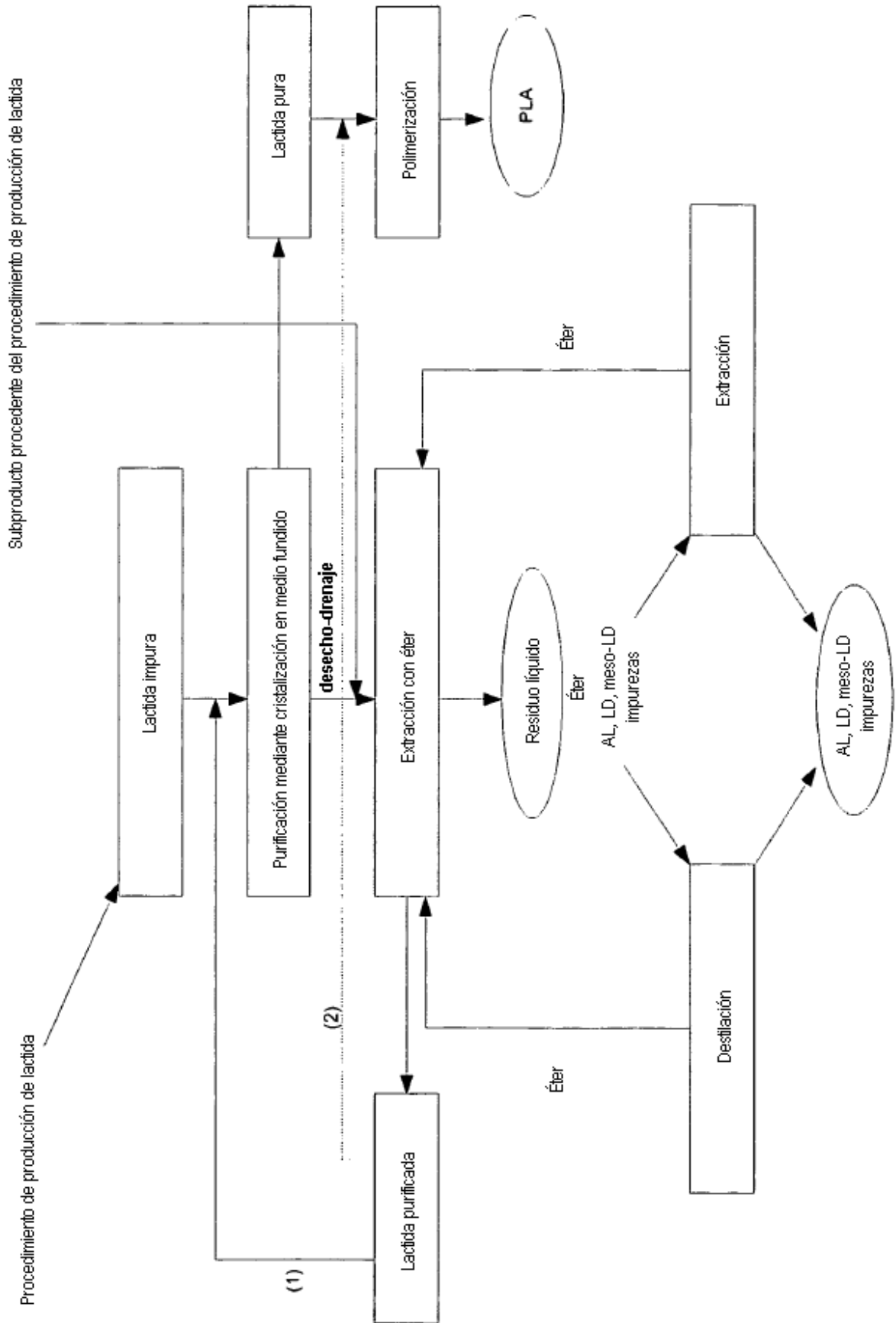


Fig. 1