

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 440**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/24** (2006.01)

**C08G 63/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2008 E 08801698 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **26.05.2010 EP 2188047**

54 Título: **Reactor de polimerización, dispositivo de polimerización, procedimiento para la preparación de poliéster biodegradable así como usos**

30 Prioridad:

**03.09.2007 EP 07017235**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.02.2013**

73 Titular/es:

**UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (100.0%)  
HOLZHAUSER STRASSE 157-159  
13509 BERLIN, DE**

72 Inventor/es:

**HAGEN, RAINER y  
MÜHLBAUER, UDO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 395 440 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

Reactor de polimerización, dispositivo de polimerización, procedimiento para la preparación de poliéster biodegradable así como usos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polilactida.

5 Por el documento US 5.484.882 se conoce un reactor de polimerización para la preparación de copoliésteres a partir de ésteres cíclicos en combinaciones con lactonas, que comprende un recipiente agitador así como una mezcladora estática. Se sabe que los copolímeros descritos en este documento de patente a igual temperatura presentan una viscosidad de la masa fundida esencialmente más baja que un homopolímero de sólo uno de los dos componentes mencionados allí. Por tanto si se pretende preparar un homopolímero, particularmente polilactida, el reactor de polimerización descrito en el documento US 5.484.882 que presenta como etapa de polimerización principal una mezcladora estática, tiene desventajas dado que las viscosidades de la masa fundida esencialmente superiores de por ejemplo polilactida conducen a una alta pérdida de presión de 20000 kPa hasta obtener obstrucciones y/o bloqueos de una mezcladora estática de este tipo. Las obstrucciones o los bloqueos de este tipo conducen con frecuencia a pérdidas de producción de las instalaciones de este tipo que están asociadas con tiempos de parada o limpiezas caros del dispositivo de polimerización.

El siguiente estado de la técnica es el documento US 5.484.882. Allí se menciona la combinación de un recipiente agitador con una mezcladora estática. Sin embargo, la materia prima es un éster cíclico combinado con al menos una lactona. Se produce, por tanto, un copolímero. Se sabe que los copolímeros a igual temperatura tienen una viscosidad de la masa fundida esencialmente más baja que un homopolímero de sólo uno de los dos componentes. En caso de copolímeros, las viscosidades de la masa fundida pueden hallarse de 100 Pa·s a 5.600 Pa·s. Por el contrario, los homopolímeros pueden tener viscosidades de la masa fundida de hasta 25.000 Pa·s.

Partiendo de estos inconvenientes mencionados del estado de la técnica es, por consiguiente, objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de polilactida, con el que pueda prepararse polilactida de alta pureza, pudiéndose realizar el procedimiento de manera fiable, es decir sin que se produzcan los problemas mencionados en el estado de la técnica.

Este objetivo se soluciona con respecto al procedimiento con las características de la reivindicación 1. A este respecto, las reivindicaciones dependientes representan perfeccionamientos ventajosos.

Por consiguiente, según la invención se proporciona un procedimiento para la preparación de polilactida mediante polimerización por apertura de anillo de dilactida mediante las etapas:

- 30 a) alimentar dilactida en al menos un recipiente agitador y/o un reactor con circulación en bucles como primera etapa de polimerización y realizar una polimerización previa, así como
- b) transferir el prepolímero obtenido a al menos un reactor tubular como segunda etapa de polimerización,

presentando el reactor tubular piezas incorporadas no mezcladoras que homogeneizan el perfil de velocidad del fluido que fluye a través de la sección transversal del reactor tubular, y realizar una reacción de polimerización.

35 Las piezas incorporadas que homogeneizan el flujo previstas según la invención se diferencian de una mezcladora estática en que éstas no mezclan, es decir separación en flujos parciales y a continuación reagrupación axial y radial de los flujos parciales. Las piezas incorporadas previstas según la invención ejercen ahora una resistencia de flujo que está dimensionada de manera dirigida en dirección axial, de modo que se consigue un perfil casi uniforme de la velocidad de flujo a través de la sección transversal tubular. A este respecto no se reagrupan los hilos de flujo, sino que permanecen casi paralelos y sólo se aceleran o se retrasan entre sí. Un criterio preferente para la homogeneización es que, en la salida del reactor tubular, el cociente del tiempo de permanencia mínimo de un hilo de flujo y del tiempo de permanencia promedio del contenido del reactor no sea inferior a 0,5.

Por un reactor con circulación en bucles se entiende un reactor que permite un remezclado de la mezcla de reacción mediante la conducción en un bucle, de manera que se facilita el inicio de la reacción de polimerización.

45 En principio son adecuadas, por consiguiente, todas las piezas incorporadas que realizan un ajuste del perfil de flujo a través de la sección transversal del reactor tubular. Los fluidos que atraviesan un tubo presentan en el caso normal, es decir sin piezas incorporadas en el tubo, un perfil de velocidad parabólico a través de la sección transversal del tubo (perfil de flujo laminar). La reacción de polimerización y el aumento asociado con ella de la viscosidad de la masa fundida conducen por el contrario a un retraso aún más fuerte de la masa fundida en las zonas próximas a la pared y a una aceleración extrema en las zonas próximas al eje, "atravesando" apenas el material polimerizado en los alrededores del eje del tubo. Por consiguiente, las velocidades de flujo en el centro del tubo son las más grandes, mientras que el flujo del fluido en las zonas próximas a la pared del tubo se ralentiza de manera condicionada por fuerzas de rozamiento. Por consiguiente, el objetivo de la invención es realizar una normalización del perfil de flujo, es decir garantizar un perfil de flujo que está uniformado lo más posible a través de toda la sección transversal del tubo, de modo que la velocidad de flujo del fluido sea igual de grande lo más posible

en todas las partes del tubo. Debido a ello se impiden un fuerte mezclado de las masas fundidas poliméricas altamente viscosas y a este respecto las fuerzas de cizallamiento producidas que por un lado influyen negativamente en la calidad del polímero, originando por otro lado obstrucciones del reactor tubular. Como ventaja adicional en comparación con los elementos estáticos que condicionan un mezclado permanente fuerte de las masas fundidas poliméricas, puede nombrarse que por consiguiente se consigue una resistencia de flujo más baja, que repercute particularmente con aumento de la viscosidad de manera desventajosa en dispositivos del estado de la técnica. Por consiguiente, con el dispositivo usado es posible una polimerización fácilmente realizable hasta obtener masas molares promedios muy altas con calidad de producto simultáneamente excelente.

Ventajosamente se usan en el procedimiento según la invención piezas incorporadas en el tubo que se seleccionan del grupo constituido por discos perforados, intersticios anulares concéntricos, cuerpos expulsores y/o elementos tubulares. Las piezas incorporadas mencionadas impiden simultáneamente un mezclado del fluido, dado que mediante procesos de mezclado se llega una y otra vez a los problemas conocidos por el estado de la técnica. A este respecto, los discos perforados están configurados casi bidimensionalmente, es decir se extienden a través de la sección transversal del tubo, sin presentar a este respecto una extensión axial notable, y tienen orificios dispuestos preferentemente en líneas circulares concéntricas con respecto al eje del tubo con diámetros variables. Igualmente se proporciona también la posibilidad de usar intersticios anulares concéntricos como piezas incorporadas. En los intersticios anulares son concebibles según esto formas de realización dobles, por un lado una forma de realización casi bidimensional que está configurada en analogía a los discos perforados, es decir que los intersticios anulares dispuestos con respecto al reactor tubular en el lado de la pared más ancho aumentan en anchura, por otro lado sin embargo también la forma de realización en la que los intersticios anulares están configurados tridimensionalmente, es decir presentan aún otra dimensión en dirección axial del reactor tubular.

En las piezas incorporadas bidimensionales, el ajuste del perfil de flujo puede estar condicionado también por la forma de las propias piezas incorporadas. Como alternativa o adicionalmente a la variación del tamaño de los orificios o intersticios, las piezas incorporadas bidimensionales pueden troquelarse, por ejemplo, en forma de cono concéntrico, dirigiéndose la punta del cono contra la dirección del flujo del fluido. A este respecto, por forma de cono concéntrico se entiende que la punta del cono se encuentra dispuesta de manera centrada con respecto a la superficie del elemento incorporado bidimensional. Debido a ello se consigue que la parte del fluido que fluye lo más rápidamente impacte en la punta del cono y a través de la superficie del cono se desvíe hacia los lados. Mediante las fuerzas de cizallamiento que se producen a este respecto que contrarrestan el movimiento axial del fluido parcialmente, se llega a una reducción de velocidad de la parte del flujo que se encuentra en el centro del reactor tubular y por consiguiente a una normalización del perfil de velocidad.

Como alternativa a los intersticios anulares tridimensionales son concebibles también elementos tubulares, mostrando los tubos que están dispuestos más en el centro del reactor tubular, un diámetro más bajo que los tubos colocados más al borde del reactor tubular. Los elementos tubulares pueden estar configurados, a este respecto, en una forma de realización tridimensional de los discos perforados o como haz de tubos individuales. A este respecto es un criterio común que el diámetro del tubo aumenta con distancia radial creciente desde el centro. Igualmente es posible una normalización del perfil de flujo del fluido y por consiguiente un ajuste de la velocidad a través de toda la sección transversal del tubo mediante cuerpos expulsores colocados correspondientemente.

En caso de los elementos configurados tridimensionalmente, particularmente los intersticios anulares concéntricos, cuerpos expulsores y/o elementos tubulares, se prefiere cuando están configurados dependiendo de su disposición radial con respecto a la sección transversal del reactor tubular con distinta longitud en dirección axial del reactor tubular. Por consiguiente se proporciona una posibilidad adicional o alternativa de ajustar la velocidad de flujo del fluido correspondiente en el reactor a través de la sección transversal del reactor. El principio en el que se basa a este respecto es igualmente el rozamiento del fluido en los correspondientes elementos incorporados configurados tridimensionalmente. Debido a que las piezas incorporadas en el centro del reactor en dirección axial presentan una longitud mayor, se genera entre el fluido y el respectivo elemento incorporado un rozamiento mayor que en las piezas incorporadas colocadas más en el lado de la pared, que están configuradas más cortas en dirección axial del reactor tubular. Por consiguiente tiene lugar una reducción de la velocidad reforzada del fluido en el centro del reactor tubular que en las zonas periféricas. Según esto es ventajoso también cuando la distribución de las longitudes axiales de los elementos incorporados se correlacionan con el perfil de velocidad de flujo laminar, no desacelerado.

A este respecto es posible también una disposición múltiple de piezas incorporadas iguales o distintas en un reactor tubular unas detrás de otras.

Además es una característica ventajosa del reactor de polimerización que puede usarse para el procedimiento según la invención, que mediante las piezas incorporadas se garantiza que el cociente del tiempo de permanencia mínimo de la parte del fluido que atraviesa lo más rápidamente el reactor tubular y del tiempo de permanencia promedio de todo el fluido en el reactor tubular ascienda al menos a 0,5.

En otra forma de realización ventajosa del procedimiento puede usarse un reactor de polimerización que garantice que con el paso por el reactor de las masas moldeadas que van a polimerizarse no se experimente esencialmente ningún mezclado o ninguna homogeneización radial. Esto puede expresarse mediante el coeficiente de variación máximo  $V$  de 0,8, preferentemente de 0,5, definiéndose  $V$  según la siguiente ecuación

$$V = \frac{S}{c_s}$$

A este respecto,  $S$  representa la varianza de muestras al azar según

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (c_i - c_s)^2}$$

y  $c_i$  la concentración de una sustancia indicadora de una muestra al azar extraída en un punto seleccionado aleatoriamente  $i$  de la superficie de salida del reactor tubular, pudiéndose alimentar la sustancia indicadora en un punto seleccionado aleatoriamente de la superficie de entrada del reactor tubular, siendo  $c_s$  la media aritmética de las concentraciones de las muestras al azar extraídas según

$$c_s = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n c_i$$

así como significando  $n$  el número de las muestras de prueba.

Para la determinación del coeficiente de variación se determina, por consiguiente, la distribución de una sustancia indicadora que se añade en un punto arbitrario de la superficie de entrada del reactor tubular de manera casi puntual a la masa que va a polimerizarse. Los puntos de extracción de las muestras al azar se seleccionan, a este respecto, aleatoriamente sobre toda la superficie de la abertura de salida del reactor. Ciertas sustancias incubadoras típicas para polímeros son por ejemplo colorantes resistentes a la temperatura. Se disuelven con alta concentración en un disolvente adecuado con baja presión de vapor y se inyectan en forma de una marca de choque (intervalo muy corto) en la entrada del reactor en la masa fundida polimérica. La cantidad de colorante inyectado se mide de modo que las muestras extraídas a la salida del reactor tienen una concentración de colorante evaluable.

Para el análisis se disuelven las muestras en un disolvente adecuado (por ejemplo cloroformo para PLA) y se mide la concentración de colorante en un fotómetro a una longitud de onda de la luz dependiente del colorante a través de la extinción.

Mediante las piezas incorporadas mencionadas anteriormente así como el valor preferentemente resultante del coeficiente de variación se garantiza que no ocurra en gran parte un mezclado radial de las sustancias alimentadas en el reactor. Es especialmente ventajoso según esto que mediante la forma seleccionada de las piezas incorporadas no se produzcan fuerzas de cizallamiento en el reactor tubular, que se usan normalmente para el mezclado de las masas moldeadas alimentadas y por consiguiente es posible una reacción de polimerización claramente más suave, que somete a esfuerzos mecánicamente menos al material de reacción. Ciertos defectos típicos en los polímeros resultantes, tales como por ejemplo coloraciones del producto mediante concentraciones elevadas de productos de degradación, pueden impedirse por consiguiente casi completamente.

Se prefiere más que la proporción

$$\frac{L}{D \cdot \tau}$$

del reactor tubular, representando  $L$  la longitud del reactor tubular,  $D$  el diámetro del reactor tubular y  $\tau$  el tiempo de permanencia de una mezcla de reacción en el reactor tubular, sea inferior a 30/h, preferentemente < 20/h, de manera especialmente preferente < 10/h. A diferencia de esto se selecciona en caso de mezcladoras estáticas habitualmente una proporción superior a 30/h, para alcanzar las velocidades de flujo necesarias para un mezclado transversal eficaz. La condición mencionada es otro índice para que se impida el mezclado radial en el reactor tubular según la invención en gran parte.

Igualmente es ventajoso que las piezas incorporadas estén dispuestas de manera concéntrica con respecto al eje longitudinal del reactor tubular.

Particularmente es ventajoso según aquí que las piezas incorporadas estén separadas mediante un intersticio concéntrico de la pared del reactor, ascendiendo el intersticio preferentemente a entre el 1% y el 10% del radio del reactor.

- Es además ventajoso que la superficie de sección transversal libre de las piezas incorporadas presente una distribución radial. La distribución radial significa aquí que por ejemplo, en los alrededores del eje longitudinal del reactor tubular, las piezas incorporadas presentan una superficie de sección transversal libre más pequeña, que la atraviesa la mezcla de reacción, mientras que la superficie de sección transversal libre de las piezas incorporadas en la periferia, es decir en puntos más distanciados radialmente del eje longitudinal del reactor, presenta valores mayores.
- Si se subdivide la superficie de sección transversal del reactor tubular en tres anillos circulares concéntricos con una anchura de anillo circular de un tercio del radio, entonces es especialmente ventajoso cuando la proporción de la superficie de sección transversal en el anillo circular interior asciende a menos del 70%, en el anillo circular central entre el 10% y el 75% y en el anillo circular exterior a más del 20%. A diferencia de las mezcladoras estáticas cuyas piezas incorporadas presentan por regla general una geometría uniforme, es variable en caso del reactor tubular que puede usarse para el procedimiento según la invención no sólo la superficie de sección transversal libre radialmente, sino también axialmente. Esta estructura y la disposición de las piezas incorporadas está adaptada a este respecto en dirección de la disolución a la viscosidad que aumenta fuertemente debido a la reacción de polimerización en el reactor tubular. Por consiguiente se consigue una homogeneización completa del perfil de flujo.
- La primera etapa del dispositivo de polimerización es un reactor con remezclado (recipiente agitador o reactor con circulación en bucles). Un reactor con circulación en bucles es la conexión en serie de varios reactores tubulares unida a un anillo. En esta etapa se produce un prepolímero homogéneo con un grado de conversión de como máximo el 70%. A este respecto, la viscosidad aumenta desde pocos m Pa·s del monómero hasta valores entre 50 Pa·s y 500 Pa·s del prepolímero. Esta viscosidad se requiere para poder realizar la generación de presión necesaria que es necesaria para el siguiente reactor tubular. Para evitar presiones muy altas en la entrada del reactor tubular, es preferente que al menos dos reactores tubulares estén conectados uno detrás del otro y entre estos se incorpore una bomba. Con una disposición de este tipo pueden conseguirse pesos moleculares y grados de conversión muy altos.
- En otra forma de realización ventajosa está previsto, a este respecto, que la pared del reactor tubular y/o las piezas incorporadas puedan refrigerarse y/o calentarse mediante un portador del calor. Por consiguiente pueden controlarse de manera dirigida las condiciones de reacción en las que se desarrolla la respectiva polimerización. Por ejemplo es ventajoso en reacciones exotérmicas refrigerar el reactor o las piezas incorporadas, mientras que en procesos endotérmicos puede calentarse el reactor.
- Según la invención puede usarse un dispositivo de polimerización descrito a continuación para la polimerización de una dilactida.
- A este respecto es más ventajoso que al reactor está preconectado, a este respecto, el dispositivo de purificación para la purificación de la dilactida mencionada anteriormente. Este dispositivo de purificación puede ser, a este respecto, por ejemplo, una columna con pared separadora.
- En el dispositivo de purificación es igualmente ventajoso que el condensador de cabeza se realiza como desflemador, al que esté postconectado un dispositivo de condensación adicional para la condensación de la dilactida a partir de los vapores desprendidos residuales.
- Las posibilidades mencionadas anteriormente, en las que el reactor de polimerización es componente de una instalación de producción para la preparación de polilactida, garantizan por consiguiente que una preparación muy eficaz de polilactida se facilita partiendo del producto bruto ácido láctico de alta pureza.
- A este respecto es particularmente ventajoso que el procedimiento se conduzca de modo que el cociente del tiempo de permanencia mínimo de la parte del flujo que atraviesa lo más rápidamente el reactor tubular y del tiempo de permanencia promedio de todo el fluido en el reactor tubular ascienda al menos a 0,5.
- Particularmente, la conducción del procedimiento está organizada, a este respecto, de manera que la polimerización previa en la etapa a) se realiza hasta obtener una conversión máxima de la dilactida del 5% al 70% en mol, preferentemente del 30% al 60% en mol. La determinación de la conversión se realiza, a este respecto, mediante la determinación del contenido en monómeros en la salida del reactor, por ejemplo mediante cromatografía de gases.
- Tras la transferencia del prepolímero preparado de esta manera se realiza la reacción de polimerización en la etapa b) preferentemente hasta obtener una viscosidad de la masa fundida máxima de 100 Pa·s a 25.000 Pa·s, preferentemente de 500 Pa·s a 20.000 Pa·s.
- Mediante una polimerización desarrollada de esta manera pueden obtenerse tasas de conversión muy altas. Preferentemente se realiza la reacción de polimerización en la etapa b) hasta obtener una conversión de la dilactida de al menos el 90% en mol, preferentemente al menos el 92,5% en mol, de manera especialmente preferente al menos el 95% en mol.
- En otra forma de realización ventajosa se añaden mezclando estabilizadores a continuación de la etapa b).

Además es ventajoso que a continuación de la etapa b) se realice una desmonomerización mediante extracción con un disolvente y/o desgasificación a vacío.

Igualmente es ventajoso que a la dilactida se añadan mezclando estabilizadores de polimerización antes de la etapa a) y/o antes de la etapa b).

5 Igualmente, el procedimiento según la invención establece que a continuación de la etapa b) pueden añadirse mezclando al menos un aditivo, seleccionado del grupo constituido por agentes de nucleación, colorantes, sustancias de refuerzo, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes de modificación, cargas y/o antioxidantes.

10 Mediante el procedimiento según la invención se proporciona igualmente la posibilidad de añadir mezclando a continuación de la etapa b) otros polímeros a la polilactida preparada, por ejemplo al menos otro poliéster (por ejemplo PBS (poli(succinato de butileno))) y/o un poliéter (por ejemplo polietilenglicol) y por consiguiente preparar combinaciones. La cantidad del respectivo polímero añadido es variable en amplios intervalos y se ajusta por el experto según en cada caso las propiedades deseadas del producto.

15 La presente invención se explica en más detalle por medio de las figuras representadas a continuación así como los ejemplos. Las formas de realización representadas en las figuras han de entenderse, a este respecto, sin embargo únicamente a modo de ejemplo y de ningún modo limitan la invención a las combinaciones de características descritas allí.

A este respecto representan:

20 la figura 1 una forma de configuración de un reactor de polimerización que puede usarse para el procedimiento según la invención, y

la figura 2 una representación esquemática de todo el procedimiento de la polimerización de lactida, partiendo de ácido láctico, por medio de una forma de realización de un dispositivo de polimerización según la invención.

25 En la figura 1 está representado un reactor de polimerización 1 que puede usarse para el procedimiento según la invención, que comprende a este respecto un recipiente agitador 2 como primera etapa de polimerización así como un reactor tubular 5 como etapa de polimerización adicional. A este respecto se conduce el monómero dilactida a través de la tubería 3 en el recipiente agitador y allí se polimeriza previamente hasta obtener una conversión de aproximadamente el 50 - 70% del monómero. La determinación de la tasa de conversión se realiza, a este respecto, mediante la determinación del contenido en monómero residual en la salida del recipiente agitador. La determinación se realiza, a este respecto, por medio de procedimientos corrientes para el experto, tales como por ejemplo procedimientos de medición cromatográficos. Tras finalizar la polimerización previa se alimenta el contenido del recipiente agitador a través de la tubería 4 al reactor tubular 5. En el reactor tubular 5 se realiza la polimerización hasta obtener el producto acabado. Para normalizar el perfil de flujo a través de la sección transversal del reactor tubular 5, están previstas a este respecto piezas incorporadas 6 iguales o distintas en el reactor tubular 5. Por ejemplo puede tratarse en este caso de chapas perforadas 6a, cuerpos expulsores 6b o elementos tubulares 6c. En las piezas incorporadas 6b y 6c con extensión tridimensional están configuradas éstas en orientación axial con respecto al reactor tubular 5 de modo que garantizan una normalización del perfil de flujo. Por ejemplo en los elementos tubulares 6c es evidente que en este caso está prevista una configuración de distinta longitud de los elementos tubulares en dirección axial del reactor tubular 5. Mediante las fuerzas de rozamiento elevadas del fluido en la mitad del reactor, en los elementos tubulares 6c se garantiza por consiguiente una reducción de la velocidad del flujo del fluido en el centro. Esto conduce a una normalización del perfil de flujo. El producto acabado se extrae tras finalizar la reacción de polimerización a través de la salida 7.

45 En la figura 2 está representado todo el procedimiento continuo de la preparación de polilactida (procedimiento PLA) partiendo de ácido láctico con un dispositivo de polimerización 100 que puede usarse para el procedimiento según la invención. El procedimiento se subdivide, a este respecto, en las siguientes etapas parciales que se realizan con los componentes individuales integrados en el dispositivo de polimerización 100, explicados más detalle a continuación.

### 1. Concentración de ácido láctico

50 El material de partida para el procedimiento es ácido láctico. A este respecto, el contenido en ácido láctico debe ser superior al 80% en peso. Preferentemente, a este respecto, la concentración de ácido láctico asciende a más del 90%, ya que el agua debe eliminarse el agua antes de la polimerización. La separación de agua y ácido láctico se realiza, a este respecto, en una columna de rectificación 101. A este respecto se aplica vacío a través de una boquilla de aspiración 103, el agua que se produce en forma de vapor se condensa y se extrae a través de otra boquilla 104 en el lado de la cabeza. La alimentación de ácido láctico se realiza, a este respecto, de manera continua a través de otra boquilla 102. El producto destilado es agua pura, el producto que se produce en el lado de fondo es ácido láctico con una concentración superior al 99% en peso.

Además de para la separación de agua del material de origen (ácido láctico), la columna de rectificación 101 sirve igualmente para la separación de los vapores de los reactores de precondensación 105a y 105b. A este respecto, los flujos de vapor están compuestos por ácido láctico, ácido lactoil-láctico, dilactida y agua. El agua se extrae en el lado de la cabeza, el ácido láctico y sus derivados van al fondo de la columna de rectificación y desde allí junto con el ácido láctico concentrado al primer reactor de precondensación 105a.

## 2. Precondensación

El ácido láctico concentrado se transforma en un prepolímero en una serie de dos reactores 105a y 105b mediante policondensación. La policondensación se desarrolla con dos presiones y temperaturas distintas, para optimizar la conversión de reacción. En el primer reactor 105a están seleccionadas las condiciones de modo que la evaporación de ácido láctico se minimiza y simultáneamente se facilita la eliminación de agua. En la segunda etapa de la policondensación se eleva la velocidad de reacción mediante una temperatura más alta, simultáneamente se reduce la presión para reducir más la concentración de agua en la masa fundida. La masa molar promedio (promedio en número) del prepolímero se encuentra a este respecto entre 500 y 2.000 g/mol.

## 3. Despolimerización de ciclación

El prepolímero se encuentra en equilibrio químico con el dímero cíclico del ácido láctico, la dilactida. Mediante el ajuste de presión y temperatura en el reactor de despolimerización 106 se garantiza que la lactida se forme continuamente a partir del prepolímero y se evapore. Al reactor de despolimerización 106 pertenece un condensador que condensa parcialmente los vapores desprendidos de reacción: agua y la proporción más grande de ácido láctico siguen estando a este respecto en forma de vapor y se condensan parcialmente de nuevo en el dispositivo de condensación 107. El producto condensado del reactor de despolimerización 106 contiene principalmente la lactida, ácido lactoil-láctico (el dímero lineal del ácido láctico) y oligómeros lineales de peso molecular superior.

## 4. Purificación de lactida

Durante la polimerización por apertura de anillo, el peso molecular que puede conseguirse y por consiguiente las propiedades mecánicas significativas de la polilactida dependen del grado de pureza. Los grupos hidroxilo del ácido láctico y ácido lactoil-láctico que contienen impurezas sirven, a este respecto, como punto de partida de la polimerización. Cuanto más alta sea la concentración de los grupos hidroxilo en la lactida, menos disminuye el peso molecular que puede conseguirse del polímero. La concentración de los grupos hidroxilo en la lactida bruta es demasiado alta tras la despolimerización de ciclación. La lactida condensada se purifica en una columna de rectificación 108 hasta obtener la concentración de grupos hidroxilo necesaria. La lactida purificada se extrae de la columna 108 como flujo lateral. El producto destilado y el producto de fondo se alimentan al procedimiento en puntos distintos de nuevo. Además del peso molecular de la polilactida se ven influidas sus propiedades fuertemente por el contenido en D (la cantidad de unidades estructurales que presentan la configuración D) o en el caso de la polimerización de D-lactida por el contenido en L.

## 5. Polimerización por apertura de anillo

La polimerización por apertura de anillo se realiza en un reactor según la invención que se forma a partir de una combinación de un recipiente agitador 2 y de un reactor tubular 5. En el primer reactor 109 se polimeriza la lactida de baja viscosidad para obtener PLA con una tasa de conversión de aproximadamente el 0 - 70%. Se añaden mezclando catalizador y aditivos de manera homogénea en la masa fundida.

En el reactor tubular 5 se continúa la reacción de polimerización el tiempo hasta que se obtenga un equilibrio químico entre el polímero y el monómero. La conversión máxima del monómero asciende aproximadamente al 95%. Durante la polimerización se eleva la viscosidad hasta aproximadamente 10.000 Pa·s.

## 6. Desmonomerización

Para obtener una polilactida estable, la concentración de monómeros de aproximadamente un 5% en peso en la masa fundida es demasiado alta. Debido a ello debe realizarse una desmonomerización. Esto se consigue mediante una desgasificación de la masa fundida por ejemplo en una prensa extrusora de doble husillo 111. Debido al hecho de que la polimerización por apertura de anillo es una reacción en equilibrio, se añade un estabilizador antes de la desmonomerización para impedir la reconstitución del monómero durante y tras la desgasificación.

## 7. Granulación y cristalización

A continuación de la desmonomerización se extrae la masa fundida del aparato de desmonomerización 111 y se transforma en un granulado 112. A este respecto pueden realizarse tanto la granulación para extrusión como la granulación bajo agua-por corte en caliente. En ambos casos se deben cristalizar el granulado de PLA antes del secado y el envasado. La cristalización se realiza a temperaturas elevadas y con agitación.

### **Ejemplo 1: simulación de flujo**

El flujo en un reactor tubular, en el que se realiza la polimerización por apertura de anillo de dilactida para obtener

5 polilactida, se simula con un software para la simulación de flujo. La alimentación está compuesta por un prepolímero, una mezcla de dilactida y polilactida, tal como sale habitualmente de un reactor con recipiente agitador (véase el ejemplo 2). La viscosidad de entrada asciende a 100 Pa·s. El reactor tubular tiene una proporción L/D de 5 y el tiempo de permanencia total asciende a 6 h. El reactor tubular se subdivide en cuatro segmentos, que está dotado cada uno de una chapa perforada.

10 El reactor tubular o de flujo 5 es un tubo con un doble revestimiento, que está dotado de piezas incorporadas. El tiempo de permanencia en el reactor asciende a seis horas. Las piezas incorporadas están constituidas por una combinación de discos perforados, cuerpos expulsores e intersticios anulares concéntricos. Las geometrías y posiciones de montaje se optimizaron previamente con ayuda de una simulación de flujo en cuanto a un perfil de flujo uniforme.

Los parámetros de optimización son:

1. En las chapas perforadas

- número de chapas perforadas en el reactor,
- número de perforaciones por disco,
- 15 - diámetro de la perforación y distribución del diámetro de perforación,
- disposición de las perforaciones en el disco,
- distancia entre la pared del reactor y el borde de la chapa perforada.

2. En las cuerpos expulsores

- número de cuerpos por plano,
- 20 - distancia entre los cuerpos,
- forma geométrica de los cuerpos dependiendo de la posición.

3. En los intersticios anulares concéntricos

- altura,
- anchura y
- 25 - número de intersticios anulares individuales.

30 Como resultado de la simulación de flujo se obtiene una estructura optimizada con respecto a un perfil de flujo uniforme de las piezas incorporadas en el reactor tubular. Así resulta para el primer disco perforado en dirección de flujo una proporción de superficie de sección transversal libre para el tercio interior del 2%, para el tercio central del 54% y para el tercio exterior del 47%. La división en tres partes de la superficie de sección transversal se refiere al radio.

**Ejemplo 2**

35 En una planta piloto continua se preparan 2 kg/h de dilactida purificada. La dilactida tiene una concentración de grupos terminales carboxilo promedio de 10 mmol/kg (medido mediante titulación ácido-base) y un contenido en meso-dilactida del 5% (medido mediante HPLC). La dilactida se mezcla con octoato de estaño como catalizador con una concentración de 40 ppm de estaño y fluye en un reactor de recipiente agitador 2 que está equipado con un agitador de anclas cruzadas y se calienta mediante un doble revestimiento. En el reactor de recipiente agitador se realiza la polimerización por apertura de anillo de dilactida para obtener polilactida. El tiempo de permanencia en el reactor asciende a cuatro horas y la temperatura de la masa fundida a 160°C. El producto tiene una viscosidad de la masa fundida de 100 Pa·s a una temperatura de 160°C; la conversión asciende al 40%. La masa fundida de dilactida-polilactida se extrae continuamente y se bombea al siguiente reactor tubular 5, cuyas piezas incorporadas están construidas según los resultados del ejemplo 1.

40 Se extrajeron muestras durante 20 minutos en el intervalo de un minuto a la salida del reactor tubular y se analizaron con respecto a la conversión, viscosidad límite y el índice de polidispersión. Los resultados están representados en la siguiente tabla.

Tiempo min.	VI dl/g	Conversión %	IPD
1	1,86	94,2	1,98
2	1,87	93,8	1,99
3	1,86	94,7	2,02
4	1,86	95,1	1,97
5	1,83	95,2	1,96
6	1,81	94,9	1,99
7	1,87	94,4	2,00
8	1,87	95,6	1,97
9	1,85	94,7	1,97
10	1,83	95,2	1,99



(continuación)

Tiempo min.	VI dl/g	Conversión %	IPD
11	1,88	95,1	2,02
12	1,90	94,1	2,05
13	1,82	94,2	2,01
14	1,90	93,8	1,99
15	1,91	94,7	2,00
16	1,83	95,1	1,96
17	1,87	95,6	1,97
18	1,86	95,1	1,91
19	1,81	95,2	1,95
20	1,82	94,1	1,91

Los valores de VI, conversión y IPD son constantes dentro de la precisión de medición, lo que puede concluir con una distribución del tiempo de permanencia uniforme y por consiguiente con un perfil de flujo uniforme.

#### Procedimientos de medición

##### 5 1. Contenido en monómeros:

El polímero se disuelve en cloroformo y se hace precipitar con ciclohexano y se separa por filtración. El contenido en dilactida de la disolución se determina por medio de HPLC y a partir de esto se calcula la conversión.

##### 2. VI

10 El polímero se disuelve en cloroformo. La viscosidad de la disolución se determina en un viscosímetro Ubbelohde y se convierte en una viscosidad límite.

##### 3. IPD

El promedio en número y el promedio en peso del peso molecular del polímero se determinan con CPG. La calibración de CPG se realizó frente a patrones de poliestireno. El IPD es la proporción del promedio en peso y promedio en número.

15

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polilactida mediante polimerización por apertura de anillo de dilactida mediante las etapas
- 5 a) alimentar dilactida en al menos un recipiente agitador y/o un reactor con circulación en bucles como primera etapa de polimerización y realizar una polimerización previa, así como  
b) transferir el prepolímero obtenido a al menos un reactor tubular como segunda etapa de polimerización, presentando el reactor tubular piezas incorporadas no mezcladoras que homogeneizan el perfil de velocidad del fluido que fluye a través de la sección transversal del reactor tubular, y realizar una reacción de polimerización.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la polimerización previa en la etapa a) se realiza hasta obtener una conversión máxima de la dilactida del 5% al 70% en mol, preferentemente del 30% al 60% en mol.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** la reacción de polimerización en la etapa b) se realiza hasta obtener una viscosidad de la masa fundida máxima de 100 Pa·s a 25.000 Pa·s, preferentemente de 500 Pa·s a 20.000 Pa·s.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 3, **caracterizado porque** la reacción de polimerización en la etapa b) se realiza hasta obtener una conversión de la dilactida de al menos el 90% en mol, preferentemente al menos el 92,5% en mol, de manera especialmente preferente al menos el 95% en mol.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** a continuación de la etapa b) se añaden mezclando estabilizadores.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** a continuación de la etapa b) se realiza una desmonomerización mediante extracción con un disolvente y/o desgasificación a vacío.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** a la dilactida se añaden mezclando catalizadores de polimerización antes de la etapa a) y/o antes de la etapa b).
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** a continuación de la etapa b) se añade mezclando al menos un aditivo, seleccionado del grupo constituido por agentes de nucleación, colorantes, sustancias de refuerzo, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes de modificación, cargas y/o antioxidantes.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** a continuación de la etapa b) se añade mezclando al menos otro polímero, por ejemplo un poliéster.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la dilactida procede de un dispositivo de purificación preconectado y/o de un dispositivo de condensación preconectado.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la preparación de poli-L-lactida, poli-D-lactida o poli-meso-lactida.
- 35 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** se usan piezas incorporadas que se seleccionan del grupo constituido por discos perforados, cuerpos expulsores, intersticios anulares concéntricos y/o elementos tubulares.
13. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** los intersticios anulares concéntricos, cuerpos expulsores y/o elementos tubulares están configurados dependiendo de su disposición radial con respecto a la sección transversal del reactor tubular con distinta longitud en dirección axial del reactor tubular.
- 40 14. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** mediante las piezas incorporadas se garantiza que el cociente del tiempo de permanencia mínimo de la parte del fluido que atraviesa lo más rápidamente el reactor tubular y del tiempo de permanencia promedio de todo el fluido en el reactor tubular asciende al menos a 0,5.
- 45 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 12 a 14, **caracterizado porque** las piezas incorporadas del reactor tubular generan un coeficiente de variación máximo  $V$  de 0,8, preferentemente de 0,5, definiéndose  $V$  según la siguiente ecuación

$$V = \frac{S}{c_s}$$

representando  $S$  la varianza de muestras al azar según

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (c_i - c_s)^2}$$

y

- 5  $c_i$  significa la concentración de una sustancia indicadora de una muestra al azar extraída en un punto seleccionado aleatoriamente  $i$  de la superficie de salida del reactor tubular, alimentándose la sustancia indicadora en un punto seleccionado aleatoriamente de la superficie de entrada del reactor tubular, representando  $c_s$  la media aritmética de las concentraciones de las muestras al azar extraídas según

$$c_s = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n c_i$$

así como  
significando  $n$  el número de muestras al azar.

10

Fig. 1

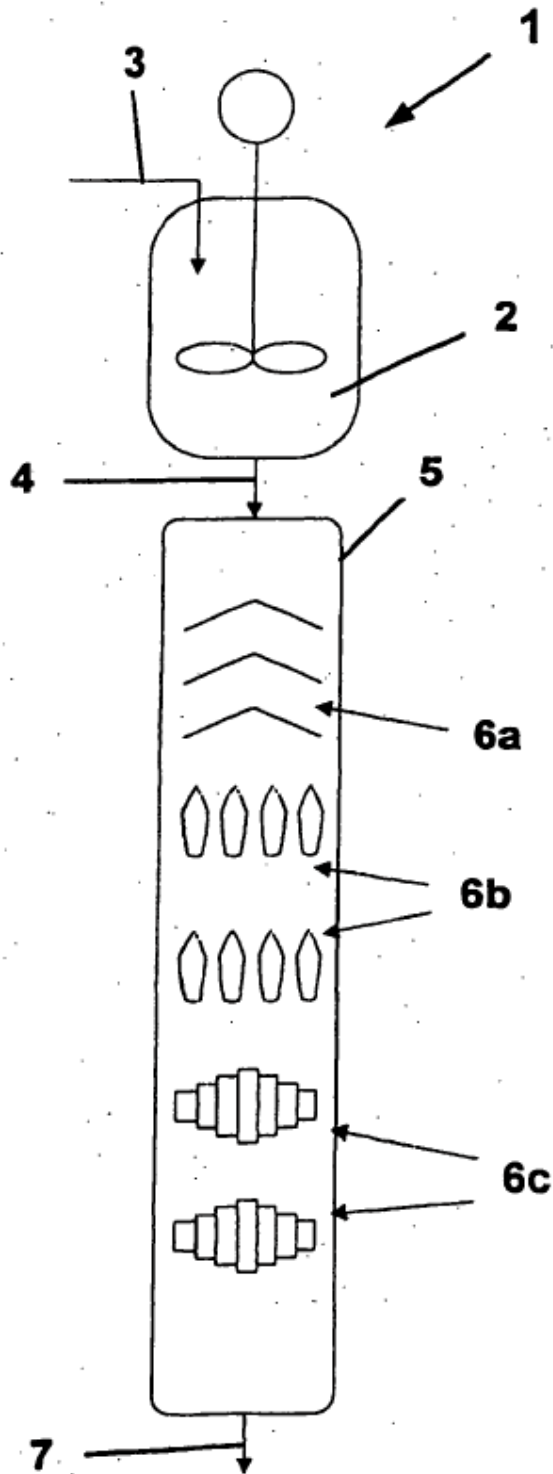


Fig. 2

