

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 701**

51 Int. Cl.:

C08G 63/06 (2006.01)

B01J 19/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2009** **E 09749629 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2012** **EP 2281009**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de ácido poliláctico**

30 Prioridad:

22.05.2008 DE 102008024721

20.06.2008 CH 948082008

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2013

73 Titular/es:

LIST HOLDING AG (100.0%)

Berstelstrasse 24

4422 Arisdorf, CH

72 Inventor/es:

STÜTZLE, BERNHARD y

FLEURY, PIERRE-ALAIN

74 Agente/Representante:

ARPE FERNÁNDEZ, Manuel

ES 2 395 701 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de ácido poliláctico

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de ácido poliláctico. El invento también se refiere a procedimientos de dos pasos, los cuales combinan procesos de polimerización con un paso posterior de desgasificación / desmonomerización / devolatilización.

Estado de la técnica

10 A nivel comercial se realiza un gran número de reacciones de polimerización, especialmente para la fabricación de biopolímeros homo- y co-polímeros, como por ejemplo PLA (ácido poliláctico), PHB (polihidroxibutirato), PHA (polihidroxialcanoatos), polidextrosa, bio-PET, almidón, celulosa, quitinas y proteínas mediante el procedimiento de "Slurry or Solution Process" dentro de uno o varios reactores verticales retro-mezcladores en línea y en
15 funcionamiento continuo o "CSTR", como son conocidos por sus siglas en inglés (= continuous stirred tank reactors). Estos reactores de tanque con agitación tienen el objetivo de distribuir de la manera más homogénea posible los monómeros, los catalizadores y los iniciadores dentro de un disolvente / diluyente bajo condiciones de procedimiento definidas de forma precisa, como la temperatura y la presión, con el fin de que la reacción transcurra de manera controlada, que la calidad del producto sea uniforme, que tenga la masa molar deseada y que además sea posible
20 controlar el calor de la reacción.

El único problema de estos reactores de tanque con agitación consiste en que en ellos tan solo pueden ser procesados productos con una viscosidad aparente o con una baja viscosidad de fundido.

A medida que la concentración del polímero en el disolvente / diluyente aumenta, la viscosidad aparente de la masa en reacción también aumenta, de tal modo que al final el mezclador-amasador ya no puede producir la suficiente corriente convectiva. La consecuencia es una distribución no homogénea de los monómeros, lo que lleva a la
25 formación de grumos, a una mala distribución de la masa molar, a depósitos, o a sobrecalentamientos locales no controlados en el recorrido de reacción del contenido de todo el reactor.

Otro problema de los reactores de tanque con agitación, en el caso de algunos productos, es la formación de espuma o de una dilatación excesiva de la masa del producto, la cual puede causar atascos o formar un tapón en
30 los extractores de los colectores.

Los peligros del proceso, anteriormente mencionados, implican que los reactores de tanque con agitación puedan ser utilizados con una gran cantidad sobrante de disolvente / diluyente hasta el 90% de la masa de reacción, o en el caso de polimerizaciones en masa, debido a las altas viscosidades, que solamente se pueden alcanzar transformaciones limitadas, frecuentemente tan solo menos del 50%. Como consecuencia de ello, serán necesarios
35 pasos de procedimiento adicionales para la separación mecánica / térmica del diluyente o bien del disolvente / monómero respectivamente para la post-reacción (aumento de la tasa de transformación química).

Esto tiene lugar generalmente en el interior de tornillos sin fin para el lavado, en plantas de secado y de evaporación, o también en los tanques de maduración, lo cual implica grandes gastos de inversión en energía y gastos de mantenimiento. Además, hay nuevos polímeros que no pueden ser procesados con "water stripping".

40 Las polimerizaciones en masa o co-polimerizaciones también se pueden llevar a cabo con extrusores de uno o más ejes, de forma continua (como por ejemplo de Werner Pfleiderer, Bussknete o Welding Engineers, etc.). Estos aparatos han sido creados para polimerizaciones en fase viscosa hasta altas transformaciones. Están contruidos como reactores con flujo de pistón continuo, por lo que poseen una gran relación UD de > 5 y hasta aprox. 40.

En este caso se presentan los siguientes problemas:

45 a) En el caso de reacciones lentas de polímeros con tiempos de reacción > 5 minutos, en cuyo caso la masa de reacción permanece largo tiempo en estado líquido, no se puede mantener el flujo de pistón. La presencia de características reológicas muy distintas entre los monómeros y los polímeros impide un transporte uniforme del producto, lo que conlleva la aparición no deseada de fluctuaciones en la calidad.

50 b) El fuerte carácter exotérmico de muchos procesos de polimerización, así como la energía disipada mecánicamente, frecuentemente hacen necesario que se disipen estas energías a través de una refrigeración por evaporación. Para ello se evapora una parte del monómero o del disolvente / diluyente añadido, se condensa dentro de un condensador externo y se reconduce el condensado al reactor. Para la evacuación de vapores se dispone únicamente de superficies transversales libres muy limitadas debido a la gran relación L/D y al gran diámetro de la rosca sin fin, por causa de la construcción. Esto conlleva arrastres no deseados de polímeros a los extractores de los
55 colectores, a los tubos de escape y/o al condensador de retorno, y como consecuencia de ello se originan obstrucciones.

c) En el caso de la fabricación de (co-)polímeros a partir de diferentes monómeros resulta además agravante el hecho de que para la refrigeración por evaporación se evapore principalmente aquel monómero que posee el punto de ebullición más bajo, de tal modo que en el interior del reactor se produce una variación de la concentración del monómero, especialmente en el área del orificio de entrada del retorno del condensado, lo que por lo general no
60 suele ser deseado.

d) Por otro lado supone una desventaja el hecho de que el volumen libre de producto de los tornillos sin fin está limitado aproximadamente a unos 1,5 m³ por razones mecánicas de construcción, de tal modo que en el caso de

reacciones con tiempos de permanencia > 5 minutos se pueden alcanzar únicamente rendimientos bajos, lo que requiere la instalación de varias líneas de producción paralelas con los correspondientes gastos de inversión y mantenimiento.

En la US 5.372.418 está descrita otra posibilidad para la realización de polimerizaciones en masa con rendimientos elevados. En este caso se describen máquinas de extrusión de tornillos múltiples con el mismo sentido o sentido contrario con tornillos sin fin o parejas de tornillos sin fin que no arrastran, tornillos sin fin o parejas de tornillos sin fin que transportan en direcciones contrarias para la polimerización de monómeros mediante el retro-mezclado con los polímeros en la fase viscosa. Estos aparatos son capaces, principalmente, de realizar procesos de polimerización hasta que se alcanzan grandes rendimientos y al mismo tiempo evitar las desventajas del extrusionador con flujo de pistón anteriormente descritas a) (caída del flujo de pistón) y c) (variación de la receta por retorno). Sin embargo, los problemas anteriormente descritos permanecen todavía sin solución b) (reducción de la sección transversal libre) y d) (tamaño de la construcción). Los procedimientos anteriormente mencionados también se realizan en el interior de los denominados mezcladores-amasadores, dentro de los cuales se transporta el producto desde una entrada hasta una salida por medio de los elementos mezcladores y transportadores correspondientes, y al mismo tiempo se pone íntimamente en contacto con las superficies de intercambio térmico. Los mezcladores-amasadores de este tipo han sido descritos, por ejemplo, en la DE-PS 2349106, en la EP 0517068 A1 y en la DE 19536944 A1.

Objetivo

El objetivo del presente invento es la realización del procedimiento anteriormente descrito en una fase con mayor concentración y una viscosidad más elevada, así como optimizarlo en este sentido, y ante todo también acelerar los pasos del proceso y aumentar la calidad del producto, o bien ampliar la gama de productos.

Solución del objetivo

La consecución de dicho objetivo conlleva el cumplimiento de las características de la reivindicación 1. La temperatura del producto se calienta en el mezclador-amasador hasta alcanzar una determinada temperatura de trabajo, con la cual, y bajo las condiciones dominantes de presión de trabajo controladas (sobrepresión, presión atmosférica, vacío), se evapora parte del producto y de este modo se hace efectiva la exotermia de la masa en reacción así como también la energía amasadora disipada en la masa viscosa en reacción que serán absorbidas eficazmente mediante el enfriamiento por evaporación. Las condiciones de funcionamiento (temperatura de calentamiento, presión de trabajo, grado de llenado del mezclador-amasador o número de giro del eje amasador) se seleccionan de tal modo que, siempre y cuando sea posible, se alcanza un balance energético casi equilibrado, el cual permite realizar una extrapolación ventajosa del procedimiento, única y exclusivamente con respecto al tiempo de permanencia necesario para la realización del procedimiento. Los productos evaporados serán condensados y retornados de forma selectiva hacia la masa en reacción (condensación de retorno).

Debido a que la superficie del producto mojado es sustancialmente más elevada que la superficie de contacto del aparato del mezclador-amasador, el condensado puede distribuirse como una película por encima de toda la superficie del producto y de este modo contribuir a un efecto refrigerante más eficiente y homogéneo. El depósito de gas, abierto sobre toda la longitud de la cámara de procesamiento del mezclador-amasador, permite la evaporación del (de los) monómero(s) y el retorno selectivo del condensado preferiblemente al área de alimentación y/o al área de alta reactividad.

La temperatura de procesamiento óptima se ajusta en función de cada producto por medio de una adaptación de la presión de procedimiento dominante dentro del mezclador-amasador.

En otro ejemplo de ejecución del procedimiento, el cual puede ser realizado de manera especialmente efectiva en relación con el procedimiento anteriormente descrito, la mezcla de retorno del producto se ha de llevar a cabo hasta que se alcance una cierta viscosidad predeterminada del producto, y dicha viscosidad se debe de mantener por medio de la adición continuada de otro monómero y/o catalizadores y/o iniciadores.

Una baja viscosidad informa al operario del correspondiente mezclador-amasador que dentro del mezclador-amasador se encuentra únicamente o fundamentalmente monómero, el cual es muy fluido o de baja viscosidad. A medida que avanza la polimerización aumenta la viscosidad de la masa en reacción. En cuanto el producto alcanza una viscosidad predeterminada, se produce la señal de que un determinado porcentaje del producto ya se ha transformado en polímero. Esto supone una señal para manejar el mezclador-amasador en procedimiento continuo y más concretamente para manejarlo de tal modo que la viscosidad, y por lo tanto la transformación, o bien el grado de polimerización se mantengan igual. Esto se determina de forma sustancial a partir del momento de giro del eje amasador, el cual es una función de la viscosidad de la masa en reacción con un grado de llenado constante del mezclador-amasador, y/o a través del perfil de temperatura del producto a través de la longitud de la cámara de procesamiento del mezclador-amasador.

Ejemplo 1:

El PLA (ácido poliláctico) puede ser fabricado, por ejemplo, en el mezclador-amasador con un margen óptimo de

temperatura para el procedimiento que va desde 175 °C hasta 190 °C, bajo una atmósfera inerte, una ligera sobrepresión con nitrógeno o un vacío de funcionamiento de 40 – 100 mbar abs. mediante la adición del monómero láctico y de la solución catalizadora a través de la conocida como polimerización de anillo abierto (“Ring-opening”).

Por debajo de este margen de temperatura óptima aumenta la viscosidad del PLA formado de manera drástica, por lo que el momento de giro del eje amasador aumenta considerablemente y se disipa cada vez más calor mecánico del amasador hacia la masa de reacción. Por encima del margen de temperatura óptima existe el riesgo de que se produzcan daños térmicos del producto y/o de la despolimerización, que aumenta con la temperatura y el tiempo de permanencia.

Utilizar un manejo con ligera sobrepresión de nitrógeno tiene la ventaja de que se excluye la posibilidad de que se produzcan entradas no controladas de oxígeno o de humedad ambiental, dañinas para el sistema de reacción; el procedimiento por vacío tiene la ventaja de que se produce un mayor efecto de refrigeración por medio de una actividad de evaporación más intensa.

La corriente de monómero láctico (y la solución catalizadora micro-mezclada en la misma en cantidades mínimas) se introduce de forma continua en el mezclador-amasador en estado fundido con temperaturas por encima de los 115° C. La micro-mezcla de la corriente fundida de láctico con la solución catalizadora se lleva a cabo habitualmente por medio de mezcladores estáticos o de mezcladores de tipo “tube in tube” justo antes de la entrada en el mezclador-amasador. La micro-mezcla es un requisito para conseguir una reactividad óptima y una calidad de producto homogénea, así como para una conducción estable del proceso. El flujo micro-mezclado será mezclado inmediatamente con la masa en reacción que ya se encuentra en el mezclador-amasador, ya convertido parcialmente en el área de alimentación, y que posee una viscosidad más elevada, en general con temperaturas de producto alrededor de 175-180° C. El flujo encuentra entonces desde el principio condiciones ideales y temperaturas de reacción por encima de los 140° C en el mezclador-amasador, las cuales permiten un inicio de reacción espontáneo y una transición a PLA de la forma más rápida posible.

El carácter exotérmico de la reacción de polimerización así como la energía amasadora mecánica disipada en forma de calor cubre el calentamiento de la corriente de alimentación. El exceso de calor se extrae de forma efectiva por medio de la refrigeración por evaporación (evaporación y condensación de retorno del monómero láctico), con el fin de equilibrar el balance energético. La transición del calor hacia el producto a través de superficies de contacto del mezclador-amasador, calentadas con aceite portador de calor o vapor de aprox. 175-190° C es insignificante en el balance de energía debido a las pocas diferencias de temperatura de producto / masa de reacción y del medio calentador. La transmisión de calor solo es importante durante las fases de inicio, el tiempo necesario mientras el calor del proceso no puede ser introducido a través de la potencia amasadora mecánica.

El perfil de la temperatura del producto dentro del mezclador-amasador puede ser ajustado de forma idónea, dependiendo de parámetros libremente seleccionables como la presión de funcionamiento, el número de giro del eje, el grado de llenado y la tasa de transformación del producto (monómero y solución catalizadora), en valores de entre 175-180° C en la entrada y 180-190° C en la salida. Este perfil de temperatura aumentada del producto refleja el aumento de la viscosidad y un aumento de la tasa de transformación a PLA dentro del mezclador-amasador hacia la salida. Esto indica claramente que en el caso del mezclador-amasador no se trata de un sistema de retro-mezclado ideal sino que el comportamiento corresponde al de tanques de mezclado conectados en serie con aproximadamente de 3 a 5 tanques de mezclado colocados uno por detrás del otro.

Las tasas de transformación alcanzan aproximadamente hasta entre el 90 y el 96% PLA con una distribución de masas molares estrecha (polidispersidad de aproximadamente 2). Los tiempos de permanencia necesarios dentro del mezclador-amasador van desde los 20 hasta los 50 min según la masa molar deseada y la solución catalizadora/concentración del catalizador.

Ejemplo 2:

El mismo dispositivo y la conducción del proceso con los parámetros adaptados en su forma correspondiente se ofrece también a través de la reacción de policondensación en el caso de la fabricación de PLA a partir del monómero de ácido láctico.

A través de este procedimiento conforme al invento también se consigue que se puedan procesar de forma eficiente y segura viscosidades de fundición desde altas hasta muy altas, y de este modo, por ejemplo en el caso de reacciones de polímeros, se pueden alcanzar tasas de transformación muy elevadas en un paso y dentro de un único mezclador-amasador. Durante el proceso con masas viscosas se suprimen de forma eficaz fenómenos que pueden aparecer eventualmente, como la formación de espuma en grandes cantidades y/o el aumento de volumen de forma extrema de la masa viscosa de producto, a través de muy buenas tasas de renovación de superficies límites dentro del mezclador-amasador.

Dentro del mezclador-amasador también se puede realizar de manera eficiente, además de las reacciones de polimerización, la concentración de soluciones de polímeros. La energía de evaporación, necesaria para la evaporación de grandes cantidades de disolvente se maximiza por consiguiente mediante la combinación de calor por contacto y ante todo mediante un elevado calor mecánico disipado por amasado (cizallamiento). La posibilidad de mantener constante la temperatura del producto a través de la evaporación de disolventes o monómeros, o bien de limitarla en su valor superior, permite un elevado grado de libertad con respecto a la regulación del calor mecánico por amasado a través del número de revoluciones (gradiente de cizallamiento) y el grado de llenado del

mezclador-amasador.

Si en el caso de un ejemplo de ejecución preferido, un segundo mezclador-amasador, extrusionador, "Flashpott", o similar, está colocado a continuación del primero, dentro de este ocurre también una desgasificación o desmonomerización/devolatilización. Por ejemplo, dentro de un segundo mezclador-amasador o extrusionador de este tipo y mediante una geometría correspondiente de elementos amasadores, el producto puede estar sometido a un flujo de pistón continuo. En este segundo paso del proceso tiene lugar una evaporación del material restante, la cual está limitada, frecuentemente, en la transformación del producto, hasta alcanzar dicha evaporación contenidos muy bajos de disolventes y/o monómeros, por lo cual aquí se utilizan preferiblemente mezcladores-amasadores de dos ejes, los cuales están descritos en el estado de la técnica. "Flashpotts" pueden ser aptos especialmente para productos, en cuyo caso la desgasificación o la desmonomerización/devolatilización ocurre de forma espontánea y rápida y que presentan – todavía – un poder de fluidez suficiente para poder alimentar, por ejemplo, una bomba de ruedas dentadas para la subsiguiente granulación.

Para mezcladores-amasadores con características de flujo de pistón continuo es esencial que la superficie/superficie límite del producto se renueve lo más rápido posible, ya que de esta superficie se va evaporando el líquido. Debido a que los lugares de evaporación se retiran más y más hacia el interior del producto hay que renovar permanentemente la superficie del producto mediante un intensivo amasado. Además, es necesario un buen control de la temperatura del producto.

Para cumplir la necesidad de crear superficies limitantes lo más grandes posibles entre producto/gas se puede considerar que el producto sea partido o bien desmenuzado antes de entrar en el segundo mezclador-amasador / extrusionador / Flashpott, lo cual se puede realizar, por ejemplo, mediante la correspondiente chapa perforada o gracias a una tobera con un gran número de agujeros de tobera. En el caso de que el producto, al salir del primer mezclador-amasador, sea presionado a través de una placa perforada por medio de, por ejemplo, una bomba de ruedas dentadas, el producto llegará a un segundo mezclador-amasador / extrusionador / Flashpott en forma de tiras (forma de espaguetis). El manejo del segundo mezclador / extrusionador / Flashpott se lleva a cabo preferiblemente con un fuerte vacío y una temperatura máxima del producto.

La evacuación de la masa viscosa de polímero se lleva a cabo mediante una doble hélice sin fin, integrada en el mezclador-amasador y colocada de forma horizontal o vertical con un transporte obligatorio. Esta alimenta a su vez una bomba de ruedas dentadas que se encuentra colocada directamente a continuación de la misma, con un número de revoluciones que puede ser regulado de tal modo que el grado de llenado, y con ello el tiempo de permanencia del producto dentro del mezclador-amasador, se mantenga constante. La alimentación con el producto de la bomba de ruedas dentadas tiene lugar con una presión de alimentación que se mantiene constante a través de la regulación del número de las revoluciones de la hélice sin fin.

Como medida para la regulación del número de revoluciones de la bomba de ruedas dentadas sirve el momento de giro del eje del mezclador-amasador.

Ejemplo 3:

Para desmonomerizar la masa de PLA formada en el primer mezclador-amasador con un contenido restante de un 4 a un 10% del monómero láctico se conduce esta masa por medio de bombas de ruedas dentadas y a través de placas perforadas y/o toberas, realizadas de la forma adecuada, hacia un segundo mezclador-amasador / extrusionador / Flashpott, el cual se maneja en la forma idónea con un vacío de < 50-10 mbar abs., o incluso mejor con un vacío elevado de < 10-0,5 mbar abs. Esto ocurre de manera óptima con una temperatura de producto máxima permitida de 190-210 °C. Hay que mantener el tiempo de permanencia tan corto como sea posible, con el fin de evitar daños del producto y/o "réplicas químicas" de los monómeros lácticos.

Otras ventajas, características y detalles del invento resultan de la siguiente descripción de un ejemplo de ejecución preferido de un grupo conforme al invento para el tratamiento de productos viscosos, especialmente para la realización de las subsiguientes reacciones de polimerización y procesos de desgasificación, desmonomerización o devolatilización.

Dentro de un mezclador-amasador de uno o dos ejes, cubierto por una camisa calefactora, con una geometría retro-mezcladora de los ejes mezcladores, el cual está lleno de producto parcialmente reaccionado, se introducen de forma continua monómeros (e), catalizadores, iniciadores y si fuera preciso pequeñas cantidades de disolventes a través de los correspondientes dispositivos de dosificación y retro-mezclado dentro de la cámara de procesado. El mezclador-amasador no está retro-mezclado de manera idónea, sino que en la práctica presenta un comportamiento que corresponde a unos tanques de mezclado conectados en serie con entre 2 y 5 tanques, y típicamente de 3 a 4 tanques de mezclado colocados uno detrás del otro. Este comportamiento corresponde con el número/división de compartimentos, los cuales se forman mediante los discos/elementos de discos/segmentos de discos colocados encima del eje. Los contra-elementos amasadores estáticos, en el caso de mezcladores-amasadores de un solo eje, o bien los elementos dinámicos de barras amasadoras colocadas encima de los discos se engranan entre sí y provocan un mezclado y amasado intenso de masas viscosas. En este caso, bajo el término "cámara" no se entiende un espacio cerrado, sino celdas abiertas y comunicadas entre sí.

La viscosidad de la masa en reacción dentro del mezclador-amasador se regula mediante la selección del sistema de reacción de la concentración del catalizador, de la tasa de transformación, de la temperatura o de la presión, de tal modo que el producto será directamente desgasificado / desmonomerizado / devolatilizado dentro de un segundo

mezclador-amasador / extrusionador / Flashpott, o que el monómero no reaccionado puede terminar su reacción dentro de un aparato subsiguiente, por ejemplo un depósito de maduración.

Tanto la temperatura de procedimiento como la presión de funcionamiento dentro del mezclador-amasador serán preferiblemente seleccionadas de tal modo que se formen viscosidades del producto que permitan la introducción limitada de calor mecánico y/o que el exceso de monómero, o de la parte de disolvente, respectivamente, se encuentre en la zona de ebullición. El margen de temperatura correspondiente va a depender del propio polímero.

Con este procedimiento que se acaba de describir es posible evacuar el calor de reacción y la energía disipada del amasado a través de la evaporación del disolvente / monómero. Este vapor se condensa dentro de un condensador de flujo de retorno colocado por encima del mezclador-amasador y devuelto a la masa de reacción. Además, varios condensadores de flujo de retorno también pueden estar repartidos a lo largo del mezclador-amasador. En particular, es posible que cada cámara tenga asignado un condensador de flujo de retorno. La condensación, por otro lado, también podría realizarse de forma externa, y el condensado puede ser dosificado de vuelta a la masa de reacción a propósito en determinados puntos, preferiblemente en la zona de entrada y en la zona intermedia del mezclador-amasador con diferentes toberas. Debido al pequeño UD (longitudes / diámetro) – relación de preferiblemente 0,5 hasta 3,5 del mezclador-amasador se retro-mezcla de forma óptima y homogénea en el reactor el retorno del condensado sin retorno y de forma selectiva, lo que supone un gran problema en el caso de los extrusionadores retro-mezcladores utilizados hasta ahora que presentan una gran relación UD.

El mezclador-amasador retro-mezclado puede funcionar con vacío, bajo presión atmosférica o bajo presión. Para los sistemas de polimerización que funcionan con vacío se abre una válvula y se conecta un conducto a una bomba de vacío. De este modo se retiran los flujos de gas por pérdidas y los velos de gas inerte, y sin embargo el monómero se condensa casi por completo dentro del condensador de flujo de retorno y es retornado a la masa en reacción en el mezclador-amasador. Para los sistemas de polimerización que funcionan bajo condiciones atmosféricas se abre la válvula y el conducto queda en condiciones atmosféricas.

Para los sistemas de polimerización que funcionan bajo presiones mayores que la presión del ambiente se regula, preferiblemente con un gas inerte (por ejemplo nitrógeno), la presión del sistema a un valor determinado, por medio de una válvula. En este caso la válvula está cerrada.

Ejemplo 4:

En el caso de PLA el margen óptimo de la temperatura del proceso se encuentra entre 175 y 190° C, en cuyo caso en función de la masa molar deseada del PLA, y según el perfil de temperatura del producto, el momento de giro específico del eje amasador se encuentra entre 20 y 45 Nm/litro del volumen total de la cámara de procesado con un llenado de aproximadamente un 70%.

En este caso, la presión del funcionamiento puede ser libremente adaptada de la manera correspondiente, de tal modo que la actividad de evaporación del monómero láctico (refrigeración por evaporación con condensación de flujo de retorno) tiene en cuenta la mayor o menor introducción de calor mecánico por amasado.

El condensador de flujo de retorno se calienta preferiblemente con un medio de calefacción hasta los 110-140° C, con temperaturas que permiten una condensación prácticamente completa de los vapores del láctico en las superficies de intercambio, las cuales aún quedan sin embargo por encima de la temperatura de solidificación (por ejemplo la temperatura de fundición) del monómero láctico y garantizan de este modo un flujo de retorno fluido.

El producto de reacción / la masa viscosa se retira por medio de un dispositivo de extracción integrado, una doble hélice de extracción con transporte obligatorio, que puede estar colocada verticalmente pero también horizontalmente. Esta alimenta a su vez una bomba de ruedas dentadas, colocada directamente a continuación, cuyo número de revoluciones puede estar regulado de tal modo que el grado de llenado, y por lo tanto el tiempo de permanencia del producto dentro del mezclador-amasador, se mantenga constante. La constante regulación del grado de llenado del mezclador-amasador es una necesidad imperiosa, a parte de la continua tasa de transformación constante predeterminada por los órganos de dosificación, con el fin de poder garantizar la estabilidad del proceso y las características de uniformidad del producto. Como medida reguladora para la regulación del número de revoluciones de la bomba de ruedas dentadas se contempla un dispositivo apropiado para la medición del grado de llenado, por ejemplo el momento de giro en el eje del mezclador-amasador, el peso del contenido de producto en el mezclador-amasador (hold-up) o la medición radiométrica del grado de llenado. La adición del producto hacia la bomba de rueda dentada tiene lugar con una presión de alimentación mantenida de modo constante a través de la regulación del número de revoluciones de la doble hélice.

A continuación de la bomba de ruedas dentadas se encuentra una placa perforada o una placa de toberas, a través de la cual, y desde el dispositivo de extracción, se puede introducir el producto con forma de espaguetis en el segundo mezclador / extrusionador / Flashpott. La flecha entre la bomba de ruedas dentadas y la placa perforada o bien la placa de tobera indica que en este lugar también se puede añadir un agente de purificación en forma de gas o líquido con el fin de favorecer la des-gasificación subsiguiente, o aditivos como por ejemplo frenadores de reacción o estabilizadores. Los agentes de purificación, al entrar en el segundo mezclador-amasador / extrusionador / Flashpott, provocan un reventón, un agrietamiento de las superficies del producto, y de este modo una transición de materias mejorada.

Al segundo mezclador-amasador / extrusionador está asignado un motor a través del cual se propulsan uno o varios ejes mezcladores con elementos para mezclar / amasar. La geometría de los ejes mezcladores está diseñada de tal

- 5 forma que se consigue un flujo de pistón continuo con un espectro de tiempo de permanencia estrecho (correspondiente a 10-16 tanques de mezclado colocados uno detrás de los otros) o también una retro-mezcla más o menos marcada (correspondiente a 2 hasta 5 tanques de mezclado colocados uno detrás del otro). Además, encima del mezclador-amasador / extrusionador están colocados uno o varios colector(es), a través de los cuales se pueden extraer los productos a evaporar (monómero, disolvente, agente de purificación). De modo análogo al mezclador-amasador, a continuación del mezclador-amasador / extrusionador se encuentra otra hélice de extracción y otra bomba de ruedas dentadas que pueden suministrar la presión necesaria para el granulado del producto final.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la homo- o co-polimerización del ácido láctico (PA), en cuyo caso el ácido láctico y los catalizadores serán micro-mezclados y añadidos a una masa en reacción parcialmente convertida, con una viscosidad más elevada, dentro de un mezclador-amasador de retro-mezclado con una relación longitud / diámetro de 0,5-3,5 y con una temperatura de 175-180 °C, en cuyo caso se introduce calor al producto, se retro-mezcla con producto ya reaccionado y se extrae el producto reaccionado del mezclador-amasador a una temperatura de 180-190 °C, en cuyo caso parte del producto serán evaporado y de este modo la exotermia del producto y la excesiva entrada de calor mecánico será absorbida por medio de la refrigeración por evaporación.
- 10 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado en que las partes evaporadas del producto serán condensadas completamente o al menos parcialmente, y como condensado retornadas nuevamente al mezclador-amasador para la refrigeración del producto restante.
- 15 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 2, caracterizado en que el retorno al mezclador-amasador ocurre en el lugar en el que ha ocurrido también la evaporación principal.
- 20 4. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado en que la temperatura del proceso será ajustada a un valor determinado mediante la variación de la presión dentro del mezclador-amasador.
- 25 5. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado en que se genera un vacío dentro del mezclador-amasador para la extracción de vapores.
- 30 6. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado en que la retro-mezcla tiene lugar hasta que se alcanza una viscosidad del producto pre-determinada y dicha viscosidad será mantenida por medio de la continua adición de monómero adicional y/o catalizadores y/o iniciadores.
- 35 7. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado en que el producto será evaporado mediante la introducción de energía que consiste de energía mecánica amasadora y/o de transferencia de calor a través del contacto con superficies de intercambio de calor del amasador hasta estar casi por encima del lugar de caída de la velocidad de evaporación y al lecho de producto viscoso, y tal pre-evaporado se incorpora mezclando una nueva solución de producto con baja viscosidad, de tal modo que se mantiene la velocidad de evaporación por encima del lugar de caída.
- 40 8. Procedimiento conforme a la reivindicación 7, caracterizado en que la energía amasadora se verá influida por la variación en el número de revoluciones y/o en el grado de llenado del mezclador-amasador.
- 45 9. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado en que el producto será retro-mezclado continuadamente dentro del mezclador-amasador.
- 50 10. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado en que el producto será extraído continuadamente del mezclador-amasador e introducido en un segundo mezclador-amasador o extrusionador o Flashpott.
- 55 11. Procedimiento conforme a la reivindicación 10, caracterizado en que el producto se calienta al extraerlo del mezclador-amasador antes de que llegue al segundo mezclador-amasador o extrusionador o Flashpott.
- 60 12. Procedimiento conforme a la reivindicación 10 u 11, caracterizado en que el producto será sometido a un flujo de pistón continuo o a una retro-mezcla.
13. Procedimiento conforme a la reivindicación 12, caracterizado en que dentro del mezclador-amasador o extrusionador el producto será sometido a una gran renovación de superficies, así como también a un buen control de la temperatura del producto.
14. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado en que un agente purificador o bien aditivos se añaden entre el primer y el segundo mezclador-amasador después de una bomba de ruedas dentadas y antes de un dispositivo para el desmenuzado.
15. Procedimiento conforme a la reivindicación 12, caracterizado en que el agente purificador es agua o nitrógeno.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 5372418 A [0011]
- EP 0517068 A1 [0011]
- DE PS2349106 C [0011]
- DE 19536944 A1 [0011]