

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 085**

51 Int. Cl.:

C22C 38/44 (2006.01)

C07D 319/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2008** **E 08801697 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013** **EP 2198066**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dilactida del ácido láctico o poliésteres que puedan prepararse a partir de la misma**

30 Prioridad:

03.09.2007 EP 07017236

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

25.03.2013

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 2 399 085 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 preparación de dilactida del ácido láctico o poliésteres que puedan prepararse a partir de la misma

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación o purificación de ésteres cíclicos de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos intramoleculares biodegradables, ácidos alfa-hidroxicarboxílicos biodegradables u oligómeros o polímeros de los mismos, así como poliésteres biodegradables que puedan prepararse a partir de los compuestos anteriormente mencionados.

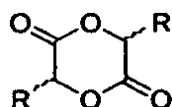
Teniendo en cuenta el constante aumento de los precios de las materias primas así como la disminución de las fuentes de petróleo, las polilactidas representan como plásticos biodegradables y por consiguiente ecológicamente neutros una alternativa a los plásticos convencionales que se hace cada vez más atractiva. Entretanto, mediante múltiples posibilidades de ajuste del peso molecular o de la pureza óptica de las lactidas se han hecho accesibles diversas posibilidades de aplicación, por ejemplo en la industria del envasado o para aplicaciones médicas.

Por lo tanto, existe un interés constantemente creciente por procedimientos como la preparación o la purificación de productos de partida, como por ejemplo ácido láctico, ácido lactoilláctico o dilactida, para la preparación de polilactidas. Como durante toda la cadena de procedimiento de la preparación de polilactida siempre está presente el ácido láctico, esto conlleva exigencias crecientes a los materiales de los reactores, pues el ácido láctico es un ácido de fuerza media con un valor del pKa de 3,86, y por lo tanto, sobre todo a temperaturas elevadas, como las que se presentan normalmente en la ejecución del proceso, los materiales normales, como por ejemplo el hierro, son susceptibles de corrosión. El documento WO 2006/124899 da a conocer un procedimiento para la preparación de la lactida a partir de ácido láctico.

En el procedimiento del estado de la técnica ha sido siempre un inconveniente que al usar materiales convencionales para los reactores se produzca una corrosión de los componentes que entran en contacto con la mezcla de reacción. Esto conduce al mal funcionamiento o al acortamiento de la vida útil de reactores, conducciones, bombas, válvulas o accesorios. De este modo aumentan los tiempos de parada de las instalaciones, el coste de reparaciones, el coste de control y la rentabilidad del procedimiento. Además, los productos se contaminan con los componentes metálicos disueltos, lo que conduce a propiedades de los productos perjudiciales. En determinadas circunstancias puede producirse de nuevo una descomposición catalítica del producto formado por las sales metálicas contenidas. Por consiguiente es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento en el que puedan obtenerse las substancias anteriormente mencionadas con elevada pureza. Por ejemplo, la polilactida que se forma en un proceso de polimerización no debería presentar para el uso como polímero de hilatura ninguna coloración, pues de lo contrario sería prácticamente imposible la fabricación de hilos o tejidos blancos y el ajuste selectivo de colores por adición de colorantes o pigmentos.

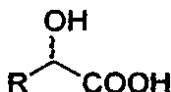
Este objetivo se consigue mediante las características de la reivindicación 1. A este respecto las reivindicaciones subordinadas representan variantes ventajosas. Con las reivindicaciones 11 y 12 se indican posibilidades de uso del procedimiento.

Conforme a la invención se proporciona un procedimiento para la preparación o purificación de un diéster cíclico de un ácido alfa-hidroxicarboxílico intramolecular biodegradable de fórmula I,



Fórmula I

oligómeros o polímeros del diéster de fórmula I que puedan prepararse a partir del mismo por polimerización con apertura del anillo; un ácido de fórmula general II



Fórmula II

y/o oligómeros o polímeros del ácido de fórmula II que puedan prepararse a partir del mismo por policondensación, en las que R está seleccionado de hidrógeno o restos de hidrocarburo alifáticos, lineales o ramificados, con 1 a 6 átomos de carbono, y/o mezclas de los mismos, en un dispositivo, en el que al menos las superficies del dispositivo que entran en contacto con la mezcla de reacción, con los productos de partida y/o con los vapores del proceso están compuestas parcialmente o totalmente de al menos una clase de acero que contiene tanto una fase ferrítica como también una austenítica, conteniendo la clase de acero

- a) 20 a 30% en peso de cromo,
- b) 3 a 10% en peso de níquel,
- c) 0,1 a 5% en peso de molibdeno,
- d) 0 a 0,5% en peso de nitrógeno, así como
- e) 0 a 0,1% en peso de carbono.

Ventajosamente, la proporción de cromo se encuentra aquí entre el 20 y el 26% en peso, la proporción de molibdeno entre el 2,0 y el 4,5% en peso, la proporción de nitrógeno entre el 0,08 y el 0,5% en peso, y la proporción de carbono en un máximo del 0,05% en peso.

En otra forma de realización ventajosa se adiciona por aleación al menos otro elemento seleccionado del grupo compuesto por Cu, Mn, Ti, W, Ta, Si y/o mezclas de los mismos. A este respecto el contenido del al menos un elemento asciende en especial a entre 0,1 y 8,0% en peso.

Es muy especialmente ventajoso que la clase de acero esté seleccionada del grupo compuesto por materiales de acero con el número de material 1.4462 (acero Standard Duplex X2CrNiMoN22-5-3), 1.4410 (acero Superduplex X2CrNiMoN25-7-4) y/o 1.4593 (acero ferrítico-austenítico G-X3 CrNiMoCuN24-6).

El procedimiento descrito anteriormente puede realizarse con una multiplicidad de dispositivos, en especial con un dispositivo seleccionado del grupo compuesto por dispositivo de condensación, tanque agitado funcionando en continuo o discontinuo, reactor tubular, condensador de fase sólida, columna de rectificación, columna de pared divisoria, elementos de mezcla estáticos y o elementos para influir en la corriente, como discos perforados, cuerpos de desplazamiento y/o ranuras anulares concéntricas, bombas, así como componentes y conexiones pertenecientes a estos, como conducciones tubulares, tornillos, juntas, bridas, piezas sobrepuestas, válvulas, accesorios, tubuladuras, agitadores, evaporadores moleculares por gravedad, evaporadores de película, evaporadores de recirculación y/o combinaciones de los mismos.

Preferiblemente el diéster de fórmula I es la 3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona (dilactida) y el ácido de fórmula II el ácido láctico.

Conforme a la invención el procedimiento encuentra fines de aplicación en la preparación o purificación de diésteres cíclicos intermoleculares biodegradables de fórmula I, preferiblemente dilactida, con especial preferencia L,L-dilactida e igualmente en la preparación de polímeros de diésteres cíclicos de fórmula I, preferiblemente polilactida (PLA), con especial preferencia L-polilactida (PLLA).

El campo de aplicación de la siguiente invención se explica más detalladamente con ayuda de la siguiente Fig. 1, sin que la invención esté limitada a los pasos de proceso y aparatos representados en la Fig. 1 así como a la conducción del procedimiento descrita.

La Fig. 1 muestra un diagrama general de un proceso de polimerización en el que se produce polilactida partiendo de ácido láctico. Conforme a la invención está previsto aquí que al menos las superficies de los reactores o dispositivos que toman parte en el proceso que entran en contacto con la mezcla de reacción o sus vapores o también las conducciones que los unen estén parcialmente o totalmente compuestas de una clase de acero descrita anteriormente.

El proceso completo continuo de la preparación de polilactida (proceso de PLA) partiendo de ácido láctico representado se subdivide a este respecto en los siguientes pasos parciales:

1. Concentración de ácido láctico

El material de partida para el proceso es el ácido láctico. En este el contenido de ácido láctico debe ser mayor del 80% en peso. Preferiblemente a este respecto la concentración del ácido láctico asciende a más del 90%, ya que el agua debe retirarse antes de la polimerización. La separación del agua y del ácido láctico se lleva a cabo aquí en una columna de rectificación 101. A este respecto se aplica vacío a través de una tubuladura de aspiración 103, el agua que se forma como vapor se condensa y se retira a través de otra tubuladura 104 por la parte de cabeza. La alimentación del ácido láctico se realiza aquí de forma continua a través de otra tubuladura 102. El destilado es agua pura, el producto que se forma en la parte de caldera es ácido láctico con una concentración de más del 99% en peso.

Además de la separación del agua del material de partida (ácido láctico) la columna de rectificación 101 sirve igualmente para la separación de los vapores de los reactores de precondensación 105a y 105b. Las corrientes de vapor están compuestas aquí de ácido láctico, ácido lactoilláctico, dilactida y agua. El agua se extrae por el lado de cabeza, el ácido láctico y sus derivados van a la caldera de la columna de rectificación y de ahí junto con el ácido

láctico concentrado al primer reactor de precondensación 105a.

2. Precondensación

5 El ácido láctico concentrado se transforma en una serie de dos reactores 105a y 105b mediante policondensación en un prepolímero. La policondensación transcurre bajo dos presiones y temperaturas distintas para optimizar el rendimiento de la reacción. En el primer reactor 105a las condiciones se seleccionan de modo que la evaporación de ácido láctico se minimiza y al mismo tiempo se facilita la eliminación de agua. En el segundo paso de la policondensación la velocidad de reacción se aumenta mediante una mayor temperatura, al mismo tiempo se reduce la presión para reducir más la concentración de agua en la masa fundida. La masa molecular media (media numérica) del prepolímero se encuentra aquí entre 500 y 2.000 g/mol.

3. Despolimerización ciclante

10 El prepolímero está en equilibrio químico con el dímero cíclico del ácido cíclico, la dilactida. Mediante el ajuste de presión y temperatura en el reactor de despolimerización 106 se garantiza que la lactida se forma continuamente a partir del prepolímero y se evapora. La corriente de vapor del reactor de despolimerización 106 está compuesto principalmente por lactida. Agua, ácido láctico y sus oligómeros lineales están solo presentes en cantidades minoritarias. Los vapores se condensan parcialmente en el dispositivo de condensación 17 conforme a la invención: el agua y la mayor parte del ácido láctico permanecen a este respecto en forma de vapor. El condensado contiene ante todo la lactida, ácido lactoilláctico (el dímero lineal del ácido láctico) y oligómeros lineales superiores [la lactida se presenta en dos formas estereoisómeras: la L,L-lactida ópticamente activa y la mesolactida, formada por una combinación de una unidad de ácido L(+)-láctico y una de ácido D(-)-láctico. Las unidades D(-) proceden en parte del producto de partida, en parte se forman por racemización de unidades L(+) durante la prepolimerización y la despolimerización.]

4. Purificación de la lactida

25 Durante la polimerización con apertura de anillo el peso molecular que puede conseguirse, y con ello propiedades mecánicas significativas de la polilactida, depende del grado de pureza de la lactida. Los grupos hidroxilo del ácido láctico y del ácido lactoilláctico contenidos como impurezas sirven a este respecto como punto de partida de la polimerización. Cuanto mayor sea la concentración de los grupos hidroxilo en la lactida, tanto más bajo cae el peso molecular del polímero que puede alcanzarse. La concentración de los grupos hidroxilo en la lactida bruta es, después de la despolimerización ciclante, demasiado alta. La lactida condensada se purifica en una columna de rectificación 108 hasta la concentración de grupos hidroxilo necesaria. La lactida purificada se retira de la columna 30 108 como producto de extracción lateral. El destilado y el producto de caldera se reconducen al proceso en distintos puntos. Además de por el peso molecular de la polilactida sus propiedades se ven fuertemente influenciadas por el D-contenido (la cantidad de unidades estructurales que presentan la configuración D).

5. Polimerización con apertura de anillo

35 La polimerización con apertura de anillo se lleva a cabo en un reactor que está formado por una combinación de un tanque agitado 109 y un reactor tubular 110. En el primer reactor 109 se polimeriza la lactida de baja viscosidad a PLA con un grado de transformación de aprox. el 50%. El catalizador y los aditivos se mezclan homogéneamente en la masa fundida.

40 En el reactor tubular 110 se prosigue la reacción de polimerización hasta que se alcanza un equilibrio químico entre polímero y monómero. La transformación máxima del monómero asciende a aprox. el 95%. Durante la polimerización la viscosidad se eleva a aprox. 10.000 Pa.s.

6. Desmonomerización

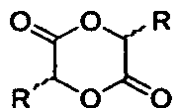
45 Para obtener una polilactida estable la concentración de monómero de aproximadamente 5% en peso en la masa fundida es demasiado elevada. Por lo tanto debe llevarse a cabo una desmonomerización. Esta se consigue mediante una desgasificación de la masa fundida en un extrusor de doble husillo 111. Debido al hecho de que la polimerización con apertura de anillo es una reacción de equilibrio, se añade un estabilizador antes de la desmonomerización para impedir la nueva formación del monómero durante y después de la desgasificación_

Granulación y cristalización

50 A continuación de la desmonomerización se extrae la masa fundida del extrusor 111 y se transforma en un granulado 112. A este respecto puede llevarse a cabo tanto granulación del cordón de extrusión como granulación bajo el agua. En ambos casos el granulado de PLA debe cristalizarse antes del secado y envasado. La cristalización se lleva a cabo a temperatura elevada y con agitación hasta que el granulado ya no se pega entre sí.

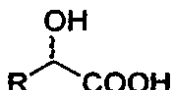
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación o purificación de un diéster cíclico de un ácido alfa-hidroxicarboxílico intermolecular biodegradable de fórmula I,



Fórmula I

5 oligómeros o polímeros del diéster de fórmula I que puedan prepararse a partir del mismo por polimerización con apertura del anillo; un ácido de fórmula general II



Fórmula II

10 y/o oligómeros o polímeros del ácido de fórmula II que puedan prepararse a partir del mismo por policondensación, en las que R está seleccionado de hidrógeno o restos de hidrocarburo alifáticos, lineales o ramificados, con 1 a 6 átomos de carbono, y/o mezclas de los mismos, en un dispositivo, caracterizado porque al menos las superficies del dispositivo que entran en contacto con la mezcla de reacción y/o los productos de partida y/o los vapores del proceso están compuestas parcialmente o totalmente de al menos una clase de acero que contiene tanto una fase ferrítica como también una austenítica, conteniendo la clase de acero

- 15
- a) 20 a 30% en peso de cromo,
 - b) 3 a 10% en peso de níquel,
 - c) 0,1 a 5% en peso de molibdeno,
 - d) 0 a 0,5% en peso de nitrógeno, así como
 - 20 e) 0 a 0,1% en peso de carbono.

2. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de cromo se encuentra entre el 20 y el 26% en peso.

3. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de molibdeno se encuentra entre el 2,0 y el 4,5% en peso.

25 4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de nitrógeno se encuentra entre el 0,08 y el 0,5% en peso.

5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de carbono asciende como máximo al 0,05% en peso.

30 6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se adiciona por aleación al menos otro elemento seleccionado del grupo compuesto por Cu, Mn, Ti, W, Ta, Si y/o mezclas de los mismos.

7. Procedimiento conforme a la reivindicación anterior, caracterizado porque el contenido del al menos un elemento asciende a entre 0,1 y 8,0% en peso.

8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la clase de acero esté seleccionada del grupo compuesto por materiales de acero con el número de material 1.4462 (acero Standard Duplex X2CrNiMoN22-5-3), 1.4410 (acero Superduplex X2CrNiMoN25-7-4) y/o 1.4593 (acero ferrítico-austenítico G-X3 CrNiMoCuN24-6).

9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el dispositivo está seleccionado del grupo compuesto por dispositivo de condensación, tanque agitado funcionando en continuo o discontinuo, reactor tubular, condensador de fase sólida, columna de rectificación, columna de pared divisoria, elementos de mezcla estáticos y o elementos para influir en la corriente, como discos perforados, cuerpos de desplazamiento y/o ranuras anulares concéntricas, bombas, así como componentes y conexiones pertenecientes a estos, como conducciones tubulares, tornillos, juntas, bridas, válvulas, accesorios, piezas sobrepuestas, tubuladuras, agitadores, evaporadores moleculares por

gravedad, evaporadores de película, evaporadores de recirculación y/o combinaciones de los mismos.

10. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el diéster de fórmula I es la 3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona (dilactida) y el ácido de fórmula II el ácido láctico.

5 11. Uso de un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores en la preparación o purificación de diésteres cíclicos intermoleculares biodegradables de fórmula I, preferiblemente dilactida, con especial preferencia L,L-dilactida.

12. Uso del procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10 en la preparación de polímeros de diésteres cíclicos de fórmula I, preferiblemente polilactida (PLA), con especial preferencia L-polilactida (PLLA).

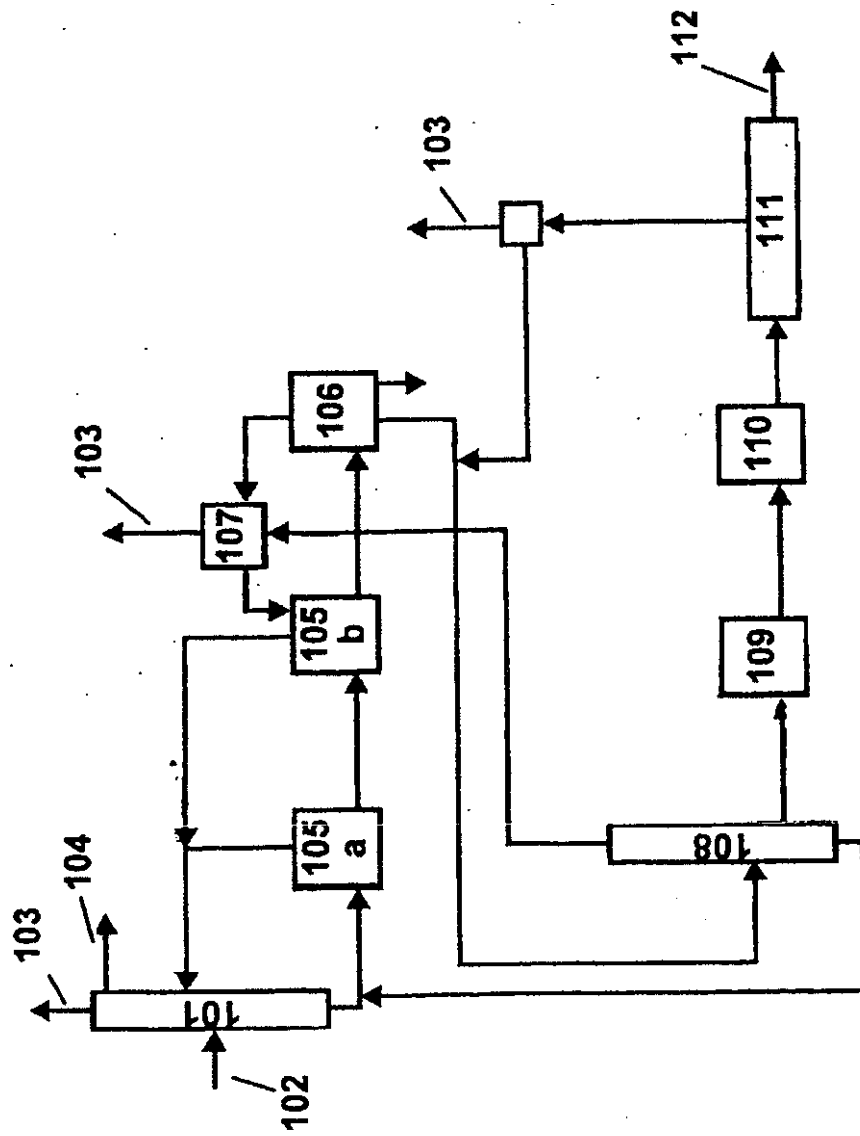


Fig.1