

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 865**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/14** (2006.01)

**B01J 31/02** (2006.01)

**C08G 63/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2010 E 10701118 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2376222**

54 Título: **Sistemas catalíticos para la polimerización de ésteres cíclicos**

30 Prioridad:

**12.01.2009 BE 200900012**

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

**14.06.2013**

73 Titular/es:

**FUTERRO S.A. (100.0%)  
Place d'Escanaffles, 23  
7760 Escanaffles, BE**

72 Inventor/es:

**SIROL, SABINE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 407 865 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Sistemas catalíticos para la polimerización de ésteres cíclicos

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a nuevos sistemas catalíticos para la polimerización de ésteres cíclicos por apertura de ciclo. En particular, la presente invención se refiere a nuevos co-catalizadores, de una alta eficacia y que permiten acelerar la reacción de polimerización. La presente invención cubre también un procedimiento de polimerización por apertura de ciclo de los ésteres cíclicos, como la L-lactida, en presencia de estos nuevos sistemas catalíticos.

**Antecedentes de la invención**

10 La polimerización por apertura de ciclo es la forma más eficaz para la obtención de (co)poliésteres alifáticos a partir de monómeros seleccionados dentro del grupo que comprende las lactidas, de configuración L- o D-, las lactonas, los carbonatos cíclicos así como los anhídridos cíclicos. Estos polímeros de síntesis suscitan un gran interés como materiales biodegradables.

15 Teniendo en cuenta sus propiedades intrínsecas, los polímeros biodegradables se han convertido en una alternativa importante a los polímeros sintéticos basados en compuestos procedentes de la petroquímica, y se han realizado numerosos avances tanto desde el punto de vista de la síntesis como de la transformación de estos materiales. Estos se utilizan, por otra parte, para un gran número de aplicaciones como el embalaje y los textiles. Entre la variedad de polímeros biodegradables, el ácido poliláctico (PLA) es uno de los más comúnmente utilizados y estudiados.

20 La polimerización por apertura de ciclo se lleva a cabo, por lo general, en presencia de un sistema catalítico, e incluso a veces en presencia de un cebador de tipo alcohol o amina. Los catalizadores utilizados se describen en la literatura, por ejemplo en el documento WO 2008/037772 A1 y en particular en la patente EP 615532, como por ejemplo el  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_2$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{Sn}(\text{2-etilhexanoato})_2$ ,  $\text{Bi}(\text{2-etilhexanoato})_3$ .

25 También se puede mencionar el empleo de bases de Lewis como co-catalizador, tal y como se describe en la patente US 6166169, y en particular el sistema  $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{PPh}_3$ .

Sin embargo, ninguno de estos sistemas catalíticos utilizados en los procedimientos de polimerización, ya sea en una o en dos etapas, o por extrusión reactiva, muestra una eficacia suficiente como para competir de manera significativa con la obtención de los polímeros habituales basados en compuestos procedentes de la petroquímica.

30 El documento US 2008/0064841 A1 se refiere a la preparación de ligandos-polímeros que comprenden en particular unos átomos de metales enlazados de manera coordinada a la cadena de polímero; describe en particular un procedimiento para la preparación de ligandos-polímero PLA- $\text{OC}_2\text{N}_2\text{O}$ , que utiliza como catalizador de polimerización del octoato de estaño disuelto en dimetilo silano, lo que no tiene nada que ver con la mejora de la eficacia de la reacción de polimerización de la lactida en polilactida (PLA).

35 Existe, por lo tanto, la necesidad de un sistema catalítico más eficaz que se pueda utilizar en las reacciones de polimerización por apertura de ciclo.

**Objetos de la invención**

La presente invención tiene, por lo tanto, como objeto un nuevo sistema catalítico para las reacciones de polimerización por apertura de ciclo (ROP), que sea significativamente más eficaz que los que se utilizan habitualmente.

40 La presente invención tiene también por objeto un nuevo sistema catalítico para la polimerización por apertura de ciclo de la lactida, de configuración L- o D-.

La presente invención se refiere en particular a unos co-catalizadores de tipo silano que se pueden utilizar con cualquier catalizador metálico utilizado de manera habitual en la ROP.

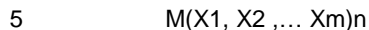
45 Otro objeto de la invención es un procedimiento de polimerización de ésteres cíclicos por apertura de ciclo, que utiliza un sistema catalítico cuyo co-catalizador es un compuesto de silano.

**Descripción detallada de la invención**

50 El sistema catalítico de la invención para la polimerización de éster cíclico, entre los que se encuentra en particular la lactida, comprende (i) un catalizador metálico de fórmula general  $\text{M}(\text{X}_1, \text{X}_2, \dots, \text{X}_m)_n$ , y (ii) un co-catalizador de tipo organosilano alifático, seleccionado dentro del grupo que comprende los alquilalcoxilanos y los cicloalquilalcoxilanos.

La solicitante ha encontrado ahora de manera inesperada que al utilizar un co-catalizador de tipo organosilano alifático seleccionado dentro del grupo que comprende los alquilalcoxilanos y los cicloalquilalcoxisilanos, se podía actuar de manera significativa sobre la velocidad de polimerización del éster cíclico.

De acuerdo con la presente invención, el sistema catalítico comprende un catalizador metálico de fórmula general:



en la cual M es un metal seleccionado dentro del grupo que comprende los elementos de las columnas 3 a 12 de la Tabla Periódica de los Elementos, así como los elementos Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb y Bi; mientras que X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, ... X<sub>m</sub> son, cada uno, sustituyentes seleccionados dentro del grupo que comprende los radicales alquilo de entre 1 y 20 átomos de carbono, presentando los radicales arilo entre 6 y 30 átomos de carbono, presentando los radicales alcoxilo entre 1 y 20 átomos de carbono, presentando los radicales ariloxi entre 6 y 30 átomos de carbono, y otros grupos óxido, carboxilato, halogenuro así como los elementos del grupo 15 y/o 16 de la Tabla Periódica; m y n son números enteros comprendidos entre 1 y 6.

15 En el marco de la presente invención, los radicales alquilo, lineales o ramificados comprenden entre 1 y 20 átomos de carbono, de preferencia entre 1 y 12 átomos de carbono, y en particular entre 1 y 10 átomos de carbono; a título de ejemplos se pueden citar los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, etilhexilo, octilo, nonilo y decilo.

Se entiende por radicales arilo, los radicales que comprenden entre 1 y 4 núcleos aromáticos, eventualmente fusionados y que comprenden entre 6 y 30 átomos de carbono, de preferencia entre 6 y 10 átomos de carbono.

20 Se entiende por grupo alcoxilo, un grupo de fórmula general R-O-, en la que R representa un radical alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono. A título de ejemplos, se pueden citar los grupos metoxi, propoxi, etoxi, isopropoxi, butoxi y similares.

Se entiende por radicales ariloxi, los radicales de fórmula general Ar-O-, en la que Ar representa un radical arilo que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono, y por ejemplo el radical fenilo.

25 En general, se lleva a cabo la polimerización del éster cíclico en presencia de este tipo de catalizador, que se utiliza en una cantidad tal que la relación molar éster cíclico/catalizador está comprendida entre 100/1 y 10.000/1, de preferencia entre 2.000 y 8.000/1, y de manera más preferente entre 4.000 y 6.000/1.

A título de ejemplo de catalizador adecuado, se pueden citar en particular los compuestos Sn, Ti, Zr, Zn y Bi; de preferencia un alcóxido o un carboxilato y, de manera más preferente, Sn(Oct)<sub>2</sub>, Ti(OiPr)<sub>4</sub>, Ti(2-etilhexanoato)<sub>4</sub>, Ti(2-etilhexilóxido)<sub>4</sub>, Zr(OiPr)<sub>4</sub>, Bi(neodecanoato)<sub>3</sub> o Zn(lactato)<sub>2</sub>.

30 De acuerdo con la presente invención, el sistema catalítico comprende también y de manera necesaria un compuesto organosilano alifático seleccionado dentro del grupo que comprende los alquilalcoxisilanos, y los cicloalquilalcoxilanos. Estos comprenden en particular los isopropilalcoxilanos y los ciclohexilalcoxilanos.

Estos compuestos de silanos alifáticos se pueden preparar mediante los métodos conocidos por el experto en la materia como la reacción de un silano halogenado con un alcohol.

35 De acuerdo con otro modo de representación de la invención, los compuestos de silanos alifáticos se pueden representar con la fórmula general RR'Si(O-alquilo)<sub>2</sub>, y de manera más particular RR'Si(O-metilo)<sub>2</sub>, en la que R y R' son radicales iguales o diferentes y se seleccionan entre los radicales alquilos o cicloalquilos que tienen entre 1 y 8 átomos de carbono.

40 A título de ejemplos especialmente indicados, se pueden citar en particular el dicitopentildimetoxi silano, el ciclohexildimetoximetil silano así como el diisobutildimetoxi silano y el t-butildimetoxi silano.

La solicitante también ha encontrado que para conseguir las ventajas de la invención, el co-catalizador se debía utilizar en una cantidad tal que la relación molar co-catalizador/catalizador esté comprendida entre 0,1 y 100 mol/mol y, de preferencia, comprendida entre 0,25 y 1 mol/mol.

45 El procedimiento de polimerización de la invención para polimerizar los ésteres cíclicos y de manera particular las lactidas, de configuración L- o D- para la obtención de polilactida (PLA), se realiza poniendo en contacto el éster cíclico con el sistema catalítico que comprende el catalizador y el co-catalizador, dentro de un reactor, una extrusora o cualquier otro tipo de reactor adecuado, a una temperatura comprendida entre 140 y 195 °C.

El procedimiento se puede llevar a cabo de modo continuo o discontinuo.

50 De acuerdo con un modo particular de la invención, aplicada a la polimerización de la lactida, se pone en contacto la lactida con el catalizador y el co-catalizador en un medio constituido por lactida fundida, en presencia o no de un disolvente como el tolueno, el tetrahidrofurano o el dioxano.

5 De acuerdo con un modo de realización de la invención, el procedimiento también puede comprender el empleo de un iniciador de tipo alcohol o amina. En efecto, el iniciador puede ser un alcohol alifático o aromático de fórmula general  $R(OH)_s$ , en la cual  $s$  es un número entero con un valor de 1 o 2 y  $R$  es un radical alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, y de preferencia entre 1 y 12, o también un radical arilo que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono.

El iniciador también puede ser una amina alifática o aromática de fórmula general  $R(NH_2)_t$ , en la cual  $t$  es un número entero que tiene un valor de 1 o 2, y  $R$  es un radical alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, de preferencia entre 3 y 12 o también un radical arilo que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono.

10 A título de ejemplos de iniciadores, se pueden citar el isopropanol, el 1,4-butanodiol, el 1-octanol, el 2-nonanol y el dodecanol, así como la isopropilamina y la 1,6-hexanodiamina.

El iniciador se utiliza, por lo general, en una cantidad tal que la relación molar entre la lactida y el iniciador está comprendida entre 50/1 y 1.000/1, de preferencia entre 100/1 y 750/1, y de manera más preferente entre 200/1 y 600/1.

15 La presente invención también se describe por medio de los siguientes ejemplos, que se dan a título ilustrativo y que no constituyen en modo alguno una limitación.

### Ejemplos 1 a 3

Se ha realizado la polimerización de la L-lactida en presencia de un sistema catalítico que comprende, por una parte, octoato de estaño ( $Sn(Oct)_2$ ) como catalizador metálico y diferentes co-catalizadores, así como un cebador, en las condiciones generales siguientes.

20 Se preparan unos tubos engastados, con una capacidad de 50 ml, que se han llenado, en atmósfera inerte, con 5 g de L-lactida, de  $Sn(Oct)_2$ , de co-catalizador y de cebador; las cantidades de co-catalizador, de catalizador y de cebador son tales que:

25 L-lactida/cebador = 300 mol/mol  
 L-lactida/Sn = 4.000-5.000 mol/mol  
 Co-catalizador/Sn = 0,5 o 1 mol/mol  
 Cebador: isopropanol u octanol-1

Se ha utilizado cada vez 1 ml de solución catalítica en tolueno.

Se ha llevado a cabo la polimerización a una temperatura de 145 °C y se ha extraído un tubo cada 5 minutos para medir la conversión de la L-lactida en poliactida. Se mide la conversión en el polímero recristalizado.

30 Condiciones particulares:

Ej. 1: Co-catalizador = dicitopentil dimetoxi silano (relación molar 1 mol/mol); L-lactida/Sn = 4.600; cebador = isopropanol  
 Ej. 2: Co-catalizador = ciclohexil dimetoximetil silano (relación molar 1 mol/mol); L-lactida/Sn = 4.400; cebador = octanol-1  
 35 Ej. 3: Co-catalizador = ídem Ej. 2, pero relación molar 0,5 mol/mol; L-lactida/Sn = 4.500; cebador = octanol-1

Los resultados de las conversiones se muestran más adelante en la Tabla 1.

### Ejemplos comparativos 1 y 2

Se ha realizado la polimerización de la L-lactida como en el ejemplo 1, pero utilizando el  $PPh_3$  como co-catalizador (Ej. comparativo 2) o en ausencia de co-catalizador (Ej. comparativo 1).

40 Condiciones particulares:

Ej. comparativo 1: L-lactida/Sn = 4.900; cebador = isopropanol  
 Ej. comparativo 2: L-lactida/Sn = 4.400; cebador = isopropanol

Los resultados de las conversiones también se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Polimerización de la L-lactida con  $Sn(Oct)_2$ /co-catalizador

Ejemplo	Duración (min)	Conv. (%)
Ejemplo comparativo 1	5	32,6
	10	60,1

(continuación)

Ejemplo	Duración (min)	Conv. (%)
	15	72,0
	20	90,7
	25	91,3
	30	92,2
Ejemplo comparativo 2	5	44,4
	10	72,4
	15	84,7
	20	91,2
	25	90,9
	30	92,7
Ejemplo 1	5	74,2
	10	91,7
	15	91,4
	20	91,9
	25	90,8
	30	91,1
Ejemplo 2	5	55,9
	10	1,1
	15	91,0
	20	91,9
	25	91,3
	30	92,8
Ejemplo 3	5	71,1
	10	88,2
	15	91,0
	20	91,1
	25	90,5
	30	90,6

Condiciones: L-lactida = 5 g, lactida/cebador = 300 mol/mol, Lactida/Sn = 4.000-5.000 mol/mol, Co-catalizador/Sn = 0,5 o 1 mol/mol, Tolueno 1 ml, cebador iPrOH u octanol-1. Se mide la conversión en el polímero recristalizado.

#### Ejemplos 4 y 5

5 Se ha seguido el procedimiento de preparación de los tubos tal y como se ha descrito en el ejemplo 1, pero con las siguientes condiciones particulares:

Ej. 4: Catalizador =  $Zr(OiPr)_4 \cdot iPrOH$  con la relación Lactida/catalizador = 4.500 mol/mol  
Co-catalizador: ciclohexil dimetoximetil silano con la relación Co-cata/cata = 1 mol/mol

Cebador: octanol-1 con la relación Lactida/octanol = 300 mol/mol

Ej. 5: Catalizador =  $Ti(2\text{-etilhexil óxido})_4$  con la relación Lactida/cata = 4.900 mol/mol

10 Las demás condiciones son las mismas que se han descrito en el ejemplo 4.

A continuación se ha llevado a cabo la polimerización de la lactida a una temperatura de 170 °C, y se ha medido la conversión de la lactida en polilactida después de 30 minutos.

Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Tabla 2: Polimerización de la L-lactida con  $Zr(OiPr)_4$ .iPrOH o  $Ti(2\text{-etilhexilóxido})_4$  y donante C

Ejemplo	Catalizador	Conv. (%)
4	$Zr(OiPr)_4$ . iPrOH	89
5	$Ti(2\text{-etilhexilóxido})_4$	90

Condiciones: L-lactida = 5 g, Lactida/octanol = 300 mol/mol, Lactida/catalizador = 4.000-5.000 mol/mol, Donante C/catalizador = 1 mol/mol, Tolueno 1 ml, 170 °C, 30 min. Se mide la conversión en el polímero recristalizado.

## REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalítico para la polimerización de ésteres cíclicos por apertura de ciclo que comprende (i) un catalizador metálico de fórmula general  $M(X_1, X_2 \dots X_m)_n$ , en la que M es un metal seleccionado dentro del grupo que comprende los elementos de las columnas 3 a 12 de la Tabla Periódica de los Elementos, así como los elementos Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb y Bi; mientras que  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_m$  son sustituyentes seleccionados dentro del grupo que comprende los radicales alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, carboxilato o halógeno, m y n son números enteros comprendidos entre 1 y 6, y (ii) un co-catalizador **caracterizado porque** el co-catalizador es de tipo organosilano alifático seleccionado dentro del grupo que comprende los alquilalcoxisilanos y los cicloalquilalcoxisilanos
2. Un sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto organosilano alifático está seleccionado de manera preferente dentro del grupo de compuestos de fórmula general  $RR' Si(O\text{-metilo})_2$ , en la que R y R' son radicales iguales o diferentes, seleccionados entre los radicales alquilo o cicloalquilo que tienen entre 1 y 8 átomos de carbono.
3. Un sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el compuesto organosilano está seleccionado entre el dicitlopentildimetoxi silano, el ciclohexildimetoximetil silano, el diisobutildimetoxi silano y el t-butiletildimetoxi silano.
4. Un sistema catalítico de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, para la polimerización de lactida como éster cíclico.
5. Un sistema catalítico de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el catalizador está seleccionado entre el  $Sn(\text{Octoato})_2$ ,  $Ti(\text{OiPr})_4$ ,  $Ti(2\text{-etilhexanoato})_4$ ,  $Ti(2\text{-etilhexilóxido})_4$ ,  $Zr(\text{OiPr})_4$ ,  $Bi(\text{neodecanoato})_3$  y  $Zn(\text{lactato})_2$ , y el co-catalizador está seleccionado entre el ciclohexildimetoximetil silano y el dicitlopentildimetoxi silano.
6. Procedimiento de polimerización de ésteres cíclicos por apertura de ciclo, que comprende la puesta en contacto del éster cíclico en condiciones de polimerización en presencia de un catalizador metálico de fórmula general  $M(X_1, X_2 \dots X_m)_n$ , en la que M es un metal seleccionado dentro del grupo que comprende los elementos de las columnas 3 a 12 de la Tabla Periódica de los Elementos, así como los elementos Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb y Bi, mientras que  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_m$  son sustituyentes seleccionados dentro del grupo que comprende los radicales alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, carboxilato o halógeno, m y n son números enteros comprendidos entre 1 y 6, y (ii) un co-catalizador **caracterizado porque** el co-catalizador es de tipo organosilano alifático como el descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 para la polimerización de lactida como éster cíclico, **caracterizado porque** se pone en contacto la lactida a una temperatura comprendida entre 140 y 190 °C con un sistema catalítico como el descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y de manera opcional con un iniciador de polimerización.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 a 7, **caracterizado porque** se utiliza (i) el catalizador en una cantidad tal que la relación molar éster cíclico/catalizador está comprendida entre 100 y 10.000 mol/mol y, de preferencia, entre 2.000 y 8.000 mol/mol, y (ii) el co-catalizador en una cantidad tal que la relación molar co-catalizador/catalizador está comprendida entre 0,1 y 100 mol/mol y, de preferencia, entre 0,25 y 1 mol/mol.