

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 540 804**

⑮ Int. Cl.:
C08G 63/08
(2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2010 E 10707256 (3)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2401317**

⑮ Título: **Procedimiento de producción de estereocomplejos de PLLA/PDLA**

⑯ Prioridad:

27.02.2009 BE 200900122

⑯ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.07.2015

⑮ Titular/es:

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

⑯ Inventor/es:

LHOST, OLIVIER;
NAVEZ, PASCAL y
BRUSSON, JEAN-MICHEL

⑯ Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 540 804 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de estereocomplejos de PLLA/PDLA

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento sin disolvente y a la producción continua de un polímero de estereocomplejo de PLLA/PDLA de masa molecular en número superior a 15 000 Dalton y preferentemente superior a 70 000 Dalton y que tiene mejores propiedades de pureza.

Antecedentes del plan tecnológico de la invención

Es bien conocido que el ácido poli-L-láctico (PLLA) y el ácido poli-D-láctico (PDLA), los dos enantiómeros del polímero de ácido láctico (PLA), presentan la particularidad de poder formar un estereocomplejo. Estos estereocomplejos se pueden obtener mezclando dos soluciones, una que contiene PLLA, otra que contiene PDLA, en un disolvente tal como CH_2Cl_2 o disolventes análogos y vertiendo esta mezcla en un exceso de metanol, lo que provoca la precipitación del estereocomplejo. Si se consideran las propiedades físicas del estereocomplejo formado, la temperatura de fusión es de aproximadamente 230 °C, es decir del orden de 50 °C superior a la temperatura de fusión de cada uno de los enantiómeros tomados por separado.

En la literatura, a menudo se describe la obtención, no de un estereocomplejo puro sino de una mezcla del estereocomplejo con PLLA y PDLA puros, lo que es menos interesante. En la bibliografía se informa que la dificultad para obtener únicamente el estereocomplejo es tanto más importante cuando la mezcla de PLLA y de PDLA se realizó en ausencia de disolvente y que el PLLA y el PDLA de partida se caracterizan por una masa molecular reducida. Para masas moleculares superiores a 10 000 Dalton (Macromolecules 39, 3710 (2006)) y en ausencia de disolvente, el estado de la técnica es muy claro : la obtención de estereocomplejo sin que exista coexistencia con cristalitos homoircales no se describe en el momento actual.

Ahora bien, se comprueba que cada vez se está avanzando más hacia el uso de enantiómeros de masa molecular más elevada, diferentes propiedades, tales como las propiedades mecánicas de las fibras producidas a partir de estos estereocomplejos, siendo claramente mejores cuando la masa molecular es elevada. Por lo tanto, existe una necesidad de poder producir estereocomplejos de PLLA/PDLA, sin presencia obligatoria conjunta de cristalitos homoircales y esto con un procedimiento, (i) que no usa disolvente, pero (ii) que sobre todo al principio, usa enantiómeros de masa molecular en número superior a 15 000 Dalton y preferentemente superior a 70 000 Dalton.

De acuerdo con la enseñanza del documento de patente EP1780234, ya se ha intentado obtener este tipo de estereocomplejos que contienen una cantidad baja de cristalitos homoircales, pero partiendo de enantiómeros de configuración L o D, en los que se introdujo una cierta cantidad de secuencia D o L, respectivamente, con el fin de mejorar la compatibilidad entre los enantiómeros de partida y de este modo evitar la formación demasiado grande de cristalitos homoircales. Sin embargo, la falta de pureza óptica, inducida por la presencia de la secuencia D en el PLLA y de la secuencia L en el PDLA, necesariamente se traducirá en una falta de cristalina en los productos finales formados a partir de los mismos. Esto explica por qué las temperaturas de fusión indicadas en el documento de patente EP1780234 son significativamente inferiores a 230 °C para el estereocomplejo formado.

Del mismo modo se ha intentado obtener estereocomplejos sin disolvente en el documento de patente WO 2008/057214 A2. Sin embargo, también aquí, el problema de la pobreza no se resuelve ya que la temperatura de fusión del estereocomplejo no supera los 215 °C.

El resumen Derwent del documento de patente JP-A-2009040997 desvela un procedimiento de producción de un polímero estereocomplejo de PLLA/PDLA a 50/50 que comprende :

1. la polimerización del ácido láctico L por policondensación a 180 °C a 13 Pa durante 5 horas en presencia de acetato de estaño para producir PLLA,
2. la polimerización del ácido láctico D por policondensación a 180 °C a 13 Pa durante 5 horas en presencia de acetato de estaño para producir PDLA,
3. la mezcla de PLLA y PDLA (50/50) en extrusora a 220 °C,
4. la introducción de la mezcla en una secadora al vacío y reacción a 150 y 170 °C respectivamente durante 10 horas y a 190 °C durante 20 horas.

El documento de patente EP2130871 se refiere a composiciones a base de ácido poliláctico que tienen propiedades de moldeo por inyección mejoradas y a dichos artículos obtenidos.

Por lo tanto, la presente invención tiene como objeto un procedimiento sin disolvente para producir estereocomplejos de PLLA/PDLA libres de cristalitos homoircales, y esto, partiendo de enantiómeros de masa molecular en número elevada, superior a 70 000 Dalton, y que no contienen o tienen muy poca inserción de la otra configuración que la suyas sobre la cadena del polímero debido a la pureza de la L-Lactida y de la D-Lactida de partida.

Por lo tanto, la presente invención tiene como objeto un procedimiento para producir un polímero estereocomplejo de PLLA/PDLA en una proporción comprendida entre 40/60 y 60/40 más preferentemente entre 45/55 y 55/45 y, aún mejor, aproximadamente de 50/50 que es la composición verdaderamente preferente, que sea puro y lo suficientemente cristalino ya sea para su uso solo en aplicaciones tales como «textiles» o aplicaciones «duraderas» como electrónica y automóvil en las que existe una necesidad de un contenido térmico superior al aportado por el PLLA disponible en el mercado en la actualidad, ya sea para desempeñar el papel de agente de nucleación en el PLLA o en el PDLA.

Otro objeto de la invención es desarrollar un procedimiento para producir el estereocomplejo que no haga intervenir disolvente y que permita no aislar los PLLA y PDLA necesarios para la formación del estereocomplejo.

10 El interés de la invención presentada es que la producción de estereocomplejo de PLLA/PDLA de masa molecular en número elevada (superior a 15 000 Dalton y preferentemente superior a 70 000 Dalton) es posible de acuerdo con el procedimiento de la invención presentado en este documento de patente, y esto, sin que sea necesario usar cualquier disolvente y sin que sea estrictamente necesario aislar los polímeros intermedios que son el PLLA y el PDLA.

15 El procedimiento de producción sin disolvente para producir un polímero estereocomplejo de PLLA/PDLA comprende las etapas siguientes :

- Polimerizar en masa la L-L lactida de pureza óptica de al menos un 98 %, de preferencia de al menos un 99,5 %, incluso más preferentemente de al menos un 99,8 % para formar el PLLA básicamente libre de inserción de lactida de configuración D que tiene una masa molecular media en número (M_n) superior a 70.000 Dalton;

- Polimerizar en masa la D-D lactida de pureza óptica de al menos un 98 %, de preferencia de al menos un 99,5 %, incluso más preferentemente de al menos un 99,8 % para formar el PDLA básicamente libre de inserción de lactida de configuración L que tienen una masa molecular media en número (M_n) superior a 70.000 Dalton;

25 - Mezclar, en ausencia de disolvente, el PLLA y el PDLA obtenidos en las etapas precedentes en presencia del sistema catalítico activo inicial y, ocasionalmente, en presencia de la L-Lactida y de la D-Lactida no convertidas, a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la polilactida y de preferencia superior a 225 °C pero sin superar los 250 °C y preferentemente sin superar los 245 °C;

- Desmonomerizar, si fuera necesario, el polímero obtenido de este modo;

30 - Granular el estereocomplejo de PLLA/PDLA de masa molar en número superior a 15 000 Dalton y preferentemente superior a 70 000 Dalton.

Después de la etapa de mezcla del PLLA y del PDLA, se puede introducir un agente de desactivación del sistema catalítico con el fin de evitar las reacciones secundarias que tienen un efecto perjudicial en la masa molecular del producto final durante transformaciones posteriores.

35 Todas las etapas, descritas anteriormente se pueden realizar de forma sucesiva sin ninguna interrupción y por lo tanto, tienen un procedimiento continuo.

La puesta en evidencia de la formación de un estereocomplejo se realiza mediante análisis de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido). Durante este análisis, se debe detectar un pico de fusión de temperatura superior al de los enantiómeros de partida. La pureza del estereocomplejo debe ser muy elevada. Por pureza, se entiende la ausencia de picos de fusión que corresponden a los enantiómeros de partida puros. Si, durante el primer calentamiento del análisis de DSC, coexistiera un pico de fusión correspondiente a estos enantiómeros incluso con el pico de fusión del estereocomplejo, este pico desaparecerá progresivamente en el transcurso de las etapas de cristalización – fusión posteriores realizadas en el equipo de DSC, evidencia de que la capacidad para formar el estereocomplejo mejora cuando se usa el enfoque que se describe en la invención.

45 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la obtención, de forma separada, del ácido poliláctico de configuración L y D con las dos primeras etapas del procedimiento de la presente invención y su mezcla para formar el estereocomplejo. Todas estas operaciones se realizan en masa y se pueden realizar de maneras sucesivas.

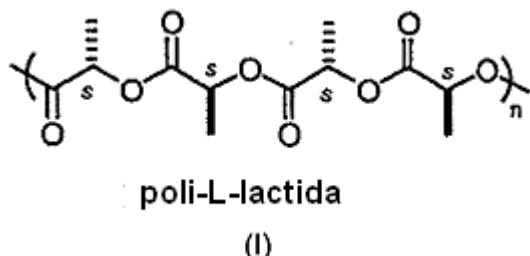
Polimerización de la L-L lactida y de la D-D lactida

50 La solicitante ha encontrado en la actualidad que si se realiza la síntesis del estereocomplejo de PLLA/PDLA por mezcla en ausencia de disolvente de acuerdo con las condiciones del procedimiento de la presente invención, se obtiene un estereocomplejo muy puro (libre o prácticamente libre de PLLA puro y PDLA puro). Por otra parte, el procedimiento de obtención del estereocomplejo de la invención se puede aplicar de forma particularmente adecuada a una explotación industrial. De hecho, permite una obtención rápida del estereocomplejo y permite la

explotación directa del polímero al contrario que el procedimiento en solución tras el cual el polímero obtenido se debe separar del disolvente, lo que por una parte aumenta la complejidad del procedimiento y por otra parte influye en su rentabilidad económica.

La expresión « ácido poliláctico » es equivalente a la expresión « ácido polilactida ».

5 La expresión « ácido poli-L-láctico » (PLLA) o « ácido poli-L-lactida », tal como se usa en la invención, se refiere a un polímero isotáctico de fórmula general (I) en la que n es tal que la masa molecular media en número es superior a 15 000 Dalton:



10 En general, en la actualidad, se pueden obtener masas moleculares medias en número comprendidas entre 15 000 y 200 000 Dalton con el procedimiento de la invención.

La expresión « ácido poli-D-láctico » (PDLA) o « ácido poli-D-lactida », tal como se usa en la invención, se refiere al enantiómero del PLLA.

15 La (S,S) lactida o L-lactida también se denominará L-L lactida para insistir bien en el hecho de que corresponde al dímero de dos moléculas del mismo enantiómero de ácido láctico. Del mismo modo, a partir de ese momento, la (R,R) lactida o D-lactida también se denominará D-D lactida.

En el procedimiento de la presente invención, es deseable usar lactida de configuración estereoquímica D-D o L-L que tiene una pureza óptica, también denominada pureza isomérica, de L o D de al menos un 98 % en peso, preferentemente un 99,5 % en peso. Una pureza isomérica de al menos un 99,8 % en peso es verdaderamente preferente.

20 Preferentemente, la L-L lactida usada en el procedimiento comprende un contenido de D-D lactida inferior a un 0,5 % y la D-D lactida usada en el procedimiento comprende un contenido de L-L lactida inferior a un 0,5 %. De manera más preferente, la L-L lactida usada en el procedimiento comprende un contenido de D-D lactida inferior a un 0,2 % y la D-D lactida usada en el procedimiento comprende un contenido de L-L lactida inferior a un 0,2 %.

25 Preferentemente, la pureza química de la lactida de partida es tal que la acidez residual es inferior a 20 meq/kg y el agua residuales inferior o igual a 100 ppm, más preferentemente inferior o igual a 50 ppm.

La expresión « tiempo de reacción o tiempo de permanencia » de la reacción de polimerización tal como se usa en la invención se refiere al intervalo de tiempo durante el que el ácido poli-L-láctico por el ácido poli-D-láctico está presente en un reactor o en una cascada de reactores, en la extrusora o cualquier otro equipo de polimerización que puede funcionar en modo discontinuo o continuo, con o sin agitador.

30 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, dicho procedimiento de preparación del ácido poliláctico se puede realizar a una temperatura comprendida entre 170 y 200 °C, preferentemente a una temperatura comprendida entre 170 y que 195 °C, más preferentemente a una temperatura comprendida entre 175 y 185 °C, incluso más preferentemente a una temperatura comprendida entre 175 y 180 °C. En el contexto de la invención será preferente cualquier configuración del reactor que pueda favorecer el control de la temperatura como por ejemplo una relación de superficie de intercambio/volumen de reacción o cualquier otro sistema conocido por el experto en la materia.

35

40 De acuerdo con otro modo de realización preferente de la invención, dicho procedimiento de preparación del ácido poliláctico se puede realizar durante un tiempo de reacción comprendido entre 5 y 75 minutos, preferentemente entre 10 y 60 minutos, más preferentemente entre 10 y 45 minutos, incluso más preferentemente entre 15 y 30 minutos.

45 De acuerdo con otro modo de realización preferente de la invención, dicho procedimiento de preparación del ácido poliláctico se prevé realizar de forma conjunta a una temperatura comprendida entre 170 °C y 195 °C y durante un tiempo de reacción comprendido entre 10 y 75 minutos, preferentemente a una temperatura comprendida entre 170 °C y 185 °C y un tiempo de reacción comprendido entre 15 y 30 minutos, preferentemente a una temperatura comprendida entre 170 °C y 180 °C y un tiempo de reacción comprendido entre 15 y 25 minutos.

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, dicho procedimiento de preparación del ácido poliláctico se puede realizar en presencia de un gas inerte. El gas inerte se puede elegir entre el grupo que consiste en nitrógeno, argón, neon, kriptón, xenón, helio. Preferentemente, el gas inerte puede ser nitrógeno o argón, más preferentemente, el gas inerte puede ser nitrógeno. El gas inerte puede contener entre 0 y 100 ppm de H_2O , preferentemente entre 0 y 50 ppm de H_2O , más preferentemente entre 0 y 10 ppm de H_2O . Preferentemente, dicho gas inerte puede tener un contenido de en H_2O inferior o igual a 5 ppm.

De acuerdo con otro modo de realización preferente de la invención, dicha puesta en contacto de lactida con el sistema catalítico y dicha reacción de polimerización se pueden realizar a presión atmosférica y en presencia o no de un gas inerte.

10 De acuerdo con otro modo de realización preferente de la invención, dicha puesta en contacto de lactida con el sistema catalítico y dicha reacción de polimerización en masa se pueden realizar en depresión y en presencia o no de un gas inerte.

Dicho procedimiento se puede realizar en modo discontinuo o en modo continuo en un reactor o una cascada de reactores de polimerización equipados opcionalmente con uno o varios agitadores de alta viscosidad o por extrusión en una extrusora (o reactor horizontal) de tornillo sencillo, doble o múltiple. Preferentemente el procedimiento es el modo continuo. Preferentemente el procedimiento se realiza en reactor opcionalmente con un agitador de alta viscosidad.

20 Dicho procedimiento de polimerización se puede realizar en depresión, en sobrepresión o a presión atmosférica. En particular, cuando la polimerización se realiza un reactor equipado con un agitador de alta viscosidad, el procedimiento se puede realizar en depresión, sobrepresión o purga de nitrógeno, preferentemente con sobrepresión de un gas inerte.

De acuerdo con otro modo de realización en particular, la polimerización se realiza por extrusión en una extrusora. En este caso, el procedimiento se puede realizar con purga de un gas inerte.

25 De acuerdo con el procedimiento de la invención, la polimerización de la lactida se realiza hasta una tasa de conversión comprendida entre un 80 % y el límite termodinámico, preferentemente este es superior a un 90 %.

El procedimiento de la presente invención se realiza en presencia de al menos un sistema catalítico. Dicho sistema catalítico comprende al menos un catalizador y opcionalmente al menos un cocatalizador.

Preferentemente, el catalizador tiene la fórmula $(M)(X^1, X^2, \dots, X^m)_n$ en la que

- 30 - M es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en los elementos de las columnas 3 a 12 de la tabla periódica así como los elementos Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ca, Mg y Bi,
- X^1, X^2, \dots, X^m es un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_{20} , arilo C_{6-30} , ariloxi, óxido, carboxilato, halogenuro, alcoxi C_1-C_{20} y compuestos que contienen elementos del grupo 15 y/o 16 de la tabla periódica,
- m es un número entero comprendido entre 1 y 6, y
- 35 - n es un número entero comprendido entre 1 y 6.

En el sentido de la presente invención, por « alquilo » se entiende un grupo de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado, de 1 a 20 átomos de carbono, en particular de 1 a 16 átomos de carbono, en particular de 1 a 12 átomos de carbono, en particular de 1 a 10 átomos y de forma más particular de 1 a 6 átomos de carbono. A modo de ejemplo, en esta definición se incluyen radicales tales como metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, n-propilo, pentilo, n-hexilo, 2-etylbutilo, heptilo, octilo, nonilo, o decilo.

En el sentido de la presente invención, por « arilo » se entiende un ciclo aromático que comprende de 1 a 3 anillos aromáticos, en ocasiones condensados, de 6 a 20 átomos de carbono, en particular de 6 a 10 átomos de carbono. A modo de ejemplo, los grupos arilo adecuados para la realización de la invención es posible mencionar fenilo, fenetilo, naftilo o antrilo.

45 En el sentido de la presente invención, por « alcoxi » se entiende un grupo de fórmula general $R-O-$ en la que R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. A modo de ejemplo, se pueden mencionar los grupos metoxi, etoxi, propoxi, t-butoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, n-pentoxi, isopentoxi, sec-pentoxi, t-pentoxi, hexiloxi, isopropoxi.

Por « halogenuro » se entiende un cloruro, un fluoruro, un yoduro o un bromuro.

50 Preferentemente, el cocatalizador tiene la fórmula general $(Y)(R^1, R^2, \dots, R^q)_s$ en la que

- Y es un elemento seleccionado entre los elementos del grupo 15 y/o 16 de la tabla periódica,

- $R^1, R^2 \dots R^q$ es un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , óxido, halogenuro, alcoxi, aminoalquilo, tioalquilo, feniloxi, aminoarilo, tioarilo, y compuestos que contienen los elementos del grupo 15 y/o 16 de la tabla periódica.

- q es un número entero comprendido entre 1 y 6, y

5 - s es un número entero comprendido entre 1 y 6.

Por « aminoalquilo » se entiende un grupo alquilo que porta un grupo $-NR^a_2$ sobre su cadena de carbono en el que R^a es un alquilo, un arilo o un hidrógeno.

Por « tioalquilo » se entiende un grupo alquilo que porta un grupo R^bS- en el que R^b es un alquilo, un arilo o un hidrógeno.

10 Por « aminoarilo » se entiende un grupo arilo que comprende un motivo $-NR^c_2$ en el que R^c es un arilo, un alquilo o un hidrógeno.

Por « tioarilo » se entiende un grupo arilo que comprende un motivo R^dS- en el que R^d es un arilo, un alquilo o un hidrógeno.

15 Preferentemente, el sistema catalítico comprende el bis(2-ethylhexanoato) de estaño ($Sn(Oct)_2$) como catalizador y la trifenilfosfina (PPh_3) como cocatalizador. Este sistema catalítico se conoce y se describe, por ejemplo, en el documento de patente de Estados Unidos Nº 6.166.169. La relación molar entre el cocatalizador y el catalizador puede estar comprendida entre 1/10 y 10/1, preferentemente entre 1/3 y 3/1. Más preferentemente, la relación molar entre el cocatalizador y el catalizador puede ser 1/1.

20 La relación molar entre la lactida y el catalizador puede estar comprendida entre 100/1 y 10.000/1, preferentemente entre 1.000/1 y 7.500/1, más preferentemente entre 1.500/1 y 6.000/1.

25 El procedimiento de la presente invención también comprende el uso de un agente de iniciación. El agente de iniciación puede ser el agua residual contenida en la lactida, un alcohol o una amina. El alcohol o la amina pueden ser alifáticos o aromáticos con la fórmula general $R^{10}-(A)_s$ en la que A es OH o NH_2 y s es 1 o 2, R^{10} es un radical alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo que comprende de 6 a 30 átomos de carbono. Preferentemente, R^{10} es un radical alquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono o un radical arilo que comprende de 6 a 10 átomos de carbono.

Entre los alcoholes, se pueden mencionar isopropanol, 1,4-butanodiol, octanol-1 y dodecanol.

30 Entre las aminas, se pueden mencionar isopropilamina y 1,6-hexanodiamina.

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, la relación molar entre la lactida y el iniciador cuando éste último es un alcohol o una amina puede estar comprendida entre 50/1 y 1.000/1, preferentemente entre 100/1 y 750/1, más preferentemente entre 200/1 y 600/1. Cuando el iniciador es el agua residual presente en la lactida, la relación molar entre la lactida y el agua puede estar comprendida en los mismos intervalos que los mencionados cuando el iniciador es un alcohol o una amina.

35 De preferencia, el iniciador es un alcohol o una amina.

40 El ácido poliláctico de configuración L o D susceptible de obtención con esta primera parte del procedimiento de la invención tiene una masa molecular media en número (M_n) superior a 70 000 Dalton, cuando se mide por cromatografía de permeación en gel con respecto a un patrón de poliestireno en cloroformo a 30 °C. La relación entre la masa molecular media en peso (P_m) y la masa molecular media en número (M_n) está comprendida generalmente entre 1,2 y 2,8.

Formación del estereocomplejo

45 Los polímeros de PLLA y PDLA obtenidos de acuerdo con la descripción mencionada anteriormente se mezclan a continuación en masa. Esta mezcla se realiza en modo discontinuo o en modo continuo en un reactor o una cascada de reactores de polimerización equipados opcionalmente con uno o varios agitadores de alta viscosidad o por extrusión en una extrusora (o reactor horizontal) de tornillo sencillo, doble o múltiple. De preferencia el procedimiento se realiza en modo continuo.

50 Dicho procedimiento de mezcla del PLLA y del PDLA, realizado en presencia del sistema catalítico inicial residual, se puede realizar en sobrepresión o a presión atmosférica. En particular, cuando la mezcla se realiza en un reactor equipado con un agitador de alta viscosidad, el procedimiento se puede realizar con sobrepresión o purga de nitrógeno, preferentemente con sobrepresión de un gas inerte. Dicho procedimiento de mezcla del PLLA y del PDLA se realiza de modo preferente justo después de su fabricación.

De acuerdo con otro modo de realización en particular, la mezcla del PLLA y del PDLA se realiza por extrusión en una extrusora.

5 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, dicho procedimiento de preparación de la mezcla del PLLA y de PDLA, realizada en presencia del sistema catalítico inicial residual, se puede realizar en presencia de un gas inerte. El gas inerte se puede elegir entre el grupo que consiste en nitrógeno, argón, neón, kriptón, xenón, helio. Preferentemente, el gas inerte puede ser nitrógeno o argón, más preferentemente, el gas inerte puede ser nitrógeno. El gas inerte puede contener entre 0 y 100 ppm de H_2O , preferentemente entre 0 y 50 ppm de H_2O , más preferentemente entre 0 y 10 ppm de H_2O . Preferentemente, dicho gas inerte puede tener un contenido de H_2O inferior o igual a 5 ppm.

10 Los polímeros de PLLA y PDLA se mezclan con una relación (en peso) que puede variar entre 60/40 y 40/60 pero preferentemente entre 45/55 y 55/45 e, incluso mejor, de aproximadamente 50/50 que es la composición verdaderamente preferente. Cuanto más se aleja la proporción de 50/50, mayor es el riesgo de observar, durante el análisis de DSC, una proporción importante de PLLA o de PDLA puro en combinación con el estereocomplejo. Si se aleja de manera significativa de una mezcla a 50/50, por ejemplo realizando una mezcla de 70/30 o 75/25, se obtiene una mezcla de estereocomplejo en presencia del compuesto mayoritario (PLLA o PDLA) lo que perjudica a la pureza.

15 La mezcla de PLLA y de PDLA se realiza a una temperatura superior a la temperatura de fusión del PLLA y del PDLA. La temperatura de mezcla preferente, debido a la pureza del PLLA y del PDLA de partida, es superior a 210 °C, preferentemente superior a 225 °C e inferior a 250 °C. La temperatura preferente es de 240 °C. Si la temperatura es inferior a 215 °C, existe un riesgo de bloqueo de la agitación del reactor de mezcla y esto tanto más cuanto más elevada es la pureza óptica de los PLLA y PDLA de partida; si la temperatura es superior a 250 °C, existe un riesgo de degradación de los polímeros.

20 La mezcla en el reactor se debe realizar durante un periodo comprendido entre 15 segundos y 20 minutos, preferentemente entre 1 y 5 minutos. Si el tiempo de mezcla es demasiado corto, existe el riesgo de que el estereocomplejo no tenga tiempo de formarse bien; si el tiempo de permanencia es demasiado largo, existe un riesgo de degradación del PLLA y del PDLA.

25 Al final de esta etapa de mezcla, se puede introducir un agente de desactivación del sistema catalítico con el fin de evitar reacciones secundarias que tengan un efecto perjudicial en la masa molecular del producto final durante la etapa de desmonomerización de la lactida no convertida. Los agentes de desactivación comprenden los ácidos carboxílicos y de modo preferente los ácidos poliacrílicos ; las hidrazidas impedidas con sustituyentes fenólicos, arioles y alquilos ; las amidas de ácidos mono o di carboxílicos alifáticos o aromáticos ; amidas cíclicas, hidrazonas y bishidrazonas de aldehídos alifáticos y aromáticos, hidrazidas de ácidos mono o di carboxílicos alifáticos o aromáticos, derivados de hidrazina diacilada, compuestos de fosfito y compuestos heterocíclicos. Para que esté de acuerdo con la invención, es muy importante que esta etapa de desactivación del catalizador no se realice antes de la etapa de mezcla del PLLA y del PDLA.

30 Despues de esta etapa, se realiza una etapa opcional de desmonomerización con el fin de retirar el monómero residual siguiendo los procedimientos bien conocidos en el contexto de la síntesis de los PLLA y de los PDLA. Esta etapa de desmonomerización se realiza en la medida en la que no se ha realizado anteriormente en el PLLA y el PDLA.

35 40 A la salida del reactor, se recupera un polímero que corresponde a un estereocomplejo de PLLA y de PDLA de masa molar M_n superior a 15 000 Dalton y preferentemente superior a 70 000 Dalton y que incluso puede ser superior a 90 000 Dalton. Se recomienda almacenar el polímero sin humedad.

45 La puesta de manifiesto de la formación de un estereocomplejo se puede realizar por análisis de DSC. Durante este análisis, se debe detectar un pico de fusión de temperatura superior a la de los enantiómeros de partida. La pureza del estereocomplejo debe ser muy elevada. Durante el análisis de DSC, la pureza del estereocomplejo se caracteriza, por una parte, por una temperatura de fusión superior a 215 °C y preferentemente superior a 220 °C y por otra parte, por la ausencia de picos de fusión que corresponden a los enantiómeros de partida puros. Si, durante el primer calentamiento del análisis de DSC, un pico de fusión que corresponde a estos enantiómeros coexistiera con el pico de fusión del estereocomplejo, estético se debe atenuar progresivamente y preferentemente desaparecer en el transcurso de las etapas de cristalización – fusión posteriores realizadas en el aparato de DSC.

50 55 La Solicitante ha encontrado en la actualidad que aplicando el procedimiento de la invención se podía obtener un polímero de estereocomplejo de masa molecular media en número superior a 15 000 Dalton y preferentemente superior a 70 000 Dalton, caracterizado por una pureza superior a la que se describe con los procedimientos habituales en masa.

Además, el estereocomplejo, que tiene una masa molar elevada, se puede usar de forma ventajosa para la producción de fibras, películas, aplicaciones para las que se sabe que las masas moleculares elevadas permiten obtener mejores propiedades.

La presente invención permite del mismo modo obtener polímeros estereocomplejos que tienen una velocidad de cristalización más rápida que la de los compuestos de PLLA y PDLA de partida.

El estereocomplejo se puede usar del mismo modo en mezcla con otros polímeros. La mezcla de este estereocomplejo en PLLA o PDLA induce una aceleración de la velocidad de cristalización del PLA, desempeñando el estereocomplejo el papel de agente de nucleación.

Además, se ha confirmado, que usando un procedimiento de polimerización en masa continuo, para obtener las polilactidas de configuración L o D, y esto sin eliminar la lactida residual y sin desactivar el catalizador antes de la etapa de mezcla de PLLA con el PDLA, se podía obtener el producto de la invención. Y esto es contrario a las enseñanzas anteriores.

En los ejemplos que siguen a continuación, la medida de las masas moleculares se realiza a 30 °C usando un cromatografía líquida de WATERS 610 : en primer lugar se prepara una solución de polímero en cloroformo con una concentración de 1 mg de polímero/ml. Se extraen 100 µl de esta solución y se inyectan, a través de un filtro cuyos poros tienen 0,2 µm de diámetro, en la columna del cromatógrafo a 30 °C. Las masas moleculares se determinan sobre la base del tiempo de retención en la columna, de una calibración realizada con muestras de poliestireno y de una curva de calibración universal.

Las medidas de DSC se realizan en un aparato Pyris 1 de Perkin Elmer. Un ensayo consiste en introducir de 5 a 10 mg de polímero en una cápsula en de aluminio sellada y someterla a una sucesión de etapas de calentamiento y de refrigeración dada que se precisará en cada momento.

El procedimiento de la presente invención se ilustra por medio de los ejemplos que siguen a continuación, pero que no constituyen sin embargo una limitación.

Ejemplos

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención).

1.A. Preparación del PLLA

La L,L-lactida se carga en una caja de guantes y se coloca en una ampolla para polimerizar previamente acondicionada a la llama. La L,L-lactida se funde a continuación a 120 °C antes de la introducción del catalizador (mezcla equimolar de bis(2-ethylhexanoato) de estaño, identificado en lo sucesivo como Sn(Oct)₂ + trifenilfosfina) en solución en tolueno seco (concentración de 0,037 mol/l) y como iniciador, n-butanol secado sobre tamiz molecular. Se debe observar que la trifenilfosfina se recristalizó y se secó por destilación azetrópica con tolueno. A continuación, la ampolla se sella al vacío. La reacción de polimerización se realiza a continuación en un horno ventilado a 180 °C durante 45 minutos. El PLA sintetizado de este modo se recupera, se solubiliza en cloroformo y se vuelve a precipitar el metanol frío con el fin de eliminar el monómero residual.

Condiciones del ensayo :

- relación molar de lactida introducida/estaño = 5000
- relación molar de lactida introducida/butanol = 350

35 Rendimiento del ensayo (evaluado por gravimetría) : 91 %

Las masas moleculares medidas por GPC (Cromatografía de Permeación en Gel) son : $M_n = 90\ 000$ Dalton; ; $P_m / M_n = 2,3$. También se realizó una caracterización del polímero por DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 220 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 220 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 220 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 220 °C a 20 °C/min.

Durante el segundo calentamiento, la temperatura de fusión medida es de 177,5 °C.

1.B. Preparación del PDLA

La polimerización que se describe en el punto 1.A. se repitió con D,D lactida en lugar de L-L, lactida.

Las masas moleculares medidas por GPC son : $M_n = 64\ 000$ Dalton; ; $P_m / M_n = 2$. También se realizó una caracterización del polímero por DSC usando la misma condición térmica que la mencionada en la parte 1.A.

Durante el segundo calentamiento, la temperatura de fusión medida es superior a 180,0 °C.

1.C. Preparación del estereocomplejo

El PLLA en polvo producido en la etapa 1.A se introdujo en un "Moldeador Mini-max" (modelo CS-183 MMX de CSI, Custom Scientific Instruments Inc) y se calentó a 190 °C. Despues de dos minutos, el PLLA salió del aparato en

forma de varilla.

Una varilla de PDLA se produjo de la misma manera a partir del polvo producido en la etapa 1.B.

5 A continuación se introdujeron 2,5 g de PLLA y 2,5 g de PDLA en una mini-extrusora Haake Minilab equipada con un doble tornillo co-rotatorio. La temperatura de la mini-extrusora se programa a 240 °C; la velocidad de rotación del tornillo es de 20 rpm. Una recirculación en el seno de la mini-extrusora se establece durante 6 minutos. A la salida de la extrusora, la varilla sale, se enfriá con el aire ambiental del laboratorio, se recupera y se almacena en un desecador para evitar cualquier hidrólisis.

Las masas moleculares medidas por GPC son : $M_n = 95\,000$ Dalton; $P_m / M_n = 1,9$.

10 Una caracterización del polímero se realizó por DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 260 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 260 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 260 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 260 °C a 20 °C/min. Durante este análisis, si no se considera la señal de DSC por encima de 140 °C, aparecen dos picos de fusión durante el primer calentamiento (uno a 177,8 °C, el otro a 224,2 °C). Esta última temperatura, siendo más elevada que la de los PLLA y PDLA puros, se interpreta como la prueba de la formación de un estereocomplejo. Por otra parte, esta temperatura de 224,2 °C es característica del alto grado de pureza de los PLLA y PDLA usados para realizar la formación de estereocomplejos.

15

Durante el segundo calentamiento, todavía aparecen dos picos, uno a 167,0 °C, el otro a 213,9 °C. Pero claramente, el pico a 167,0 °C es muy pequeño y, si se compara con el pico a 177,8 °C que aparece en el primer calentamiento, se puede concluir que la cantidad de PLLA y de PDLA puros ha disminuido entre las dos etapas de calentamiento.

20 **Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención).**

2.A. Preparación del PLLA

La L-L lactida de una pureza superior a un 99 % se carga en una caja de guantes y se coloca en una ampolla para polimerizar previamente acondicionada a la llama. La L,L-lactida se funde a continuación a 120 °C antes de la introducción del catalizador (mezcla equimolar de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ + trifenilfosfina) en solución en tolueno seco (concentración de 0,037 mol/l) y como iniciador, n-butanol secado sobre tamiz molecular. Se debe observar que la trifenilfosfina se recristalizó y se secó por destilación azetrópica con tolueno. A continuación, la ampolla se sella al vacío. La reacción de polimerización se realiza a continuación en un horno ventilado a 180 °C durante 45 minutos. El PLA sintetizado de este modo se recupera, se solubiliza en cloroformo y se vuelve a precipitar el metanol frío con el fin de eliminar el monómero residual.

30 Condiciones del ensayo :

- relación molar de lactida introducida/estaño = 5000
- relación molar de lactida introducida/butanol = 350

Rendimiento del ensayo (evaluado por gravimetría) : 91 %

35 La masa molecular medida por GPC es : $M_n = 193\,000$ Dalton. También se realizó una caracterización del polímero por DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 200 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 200 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 200 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 200 °C a 20 °C/min.

Durante el segundo calentamiento, la temperatura de fusión medida es de 179,0 °C.

40 2.B. Preparación del PDLA

La polimerización que se describe en el punto 2.A. se repitió con D,D lactida de una pureza superior a un 99 % en lugar de L-L, lactida.

45 La masa molecular medida por GPC es : $M_n = 163\,000$ Dalton. También se realizó una caracterización del polímero por DSC usando la misma condición térmica que la mencionada en la parte 2.A. Durante el segundo calentamiento, la temperatura de fusión medida es de 180,4 °C que demuestra una pureza muy buena.

2.C. Preparación del estereocomplejo

El PLLA en polvo producido en la etapa 2.A se introdujo en un "Moldeador Mini-max" (modelo CS-183 MMX de CSI) y se calentó a 190 °C. Despues de dos minutos, el PLLA salió del aparato en forma de varilla.

50 Una varilla de PDLA se produjo de la misma manera a partir del polvo producido en la etapa 2.B.

A continuación se introdujeron 2,5 g de PLLA y 2,5 g de PDLA en una mini-extrusora Haake Minilab equipada con un doble tornillo co-rotatorio. La temperatura de la mini-extrusora se programa a 205 °C; la velocidad de rotación del tornillo es de 30 rpm. No se permitió recirculación alguna en el seno de la mini-extrusora. A la salida de la extrusora, la varilla sale, se enfriá con el aire ambiental del laboratorio, se recupera y se almacena en un desecador para evitar cualquier hidrólisis.

Una caracterización del polímero se realizó por DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 260 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 260 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 260 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 260 °C a 20 °C/min. Durante este análisis, si no se considera la señal de DSC por encima de 140 °C, aparecen dos picos de fusión durante el primer calentamiento (uno de aproximadamente 176,1 °C, el otro a 227,5 °C).

2.D. Ensayo del efecto de nucleación ocasional del estereocomplejo de pureza elevada.

Se introdujeron 0,5 g del estereocomplejo formado en la etapa 2.C. y 4,5 g de un PLLA disponible en el mercado ($M_n = 95\ 000$ Dalton, $P_m/M_n = 1,65$, temperatura de fusión durante un calentamiento a 20 °C/min = 170,3 °C) en una mini-extrusora Haake Minilab equipada con un doble tornillo co-rotatorio. La temperatura de la mini-extrusora se programa a 230 °C; la velocidad de rotación del tornillo es de 40 rpm. Una recirculación del polímero se establece en el interior de la mini-extrusora durante 5 minutos. A continuación, la mezcla sale de la extrusora en forma de varilla, se recupera con el aire ambiental del laboratorio, se recupera y se almacena en un desecador para evitar cualquier hidrólisis.

Con esta mezcla se realizó un análisis de DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 240 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 240 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min. Durante este análisis, un pico de fusión a temperatura elevada (220,5 °C durante el primer calentamiento, 215 °C durante el segundo calentamiento) confirmar la presencia eficaz de un estereocomplejo muy puro en la mezcla. Durante la refrigeración de la muestra, se observan dos fenómenos endotérmicos (180,0 °C y de aproximadamente 100 °C) antes de conseguir la transición vítreo durante la refrigeración de la muestra, lo que ilustra bien el efecto de nucleación de este estereocomplejo de pureza elevada.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención en términos de pureza óptica del PDLA).

3.A. Preparación del PLLA

Se reprodujo la síntesis que se describe en el punto 2.A.. La L-L lactida usada se caracteriza por una pureza óptica superior a un 98 %.

Las masas moleculares medidas por GPC son : $M_n = 105\ 000$ Dalton; $P_m / M_n = 1,63$. También se realizó una caracterización del polímero por DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 200 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 200 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 200 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 200 °C a 20 °C/min.

Durante el segundo calentamiento, la temperatura de fusión medida es de 174,6 °C.

3.B. Preparación del PDLA

La polimerización que se describe en el punto 3.A. se repitió con D,D lactida en lugar de L-L, lactida. En este caso, la pureza de la D,D lactida es de un 88,5 %.

Las masas moleculares medidas por GPC son : $M_n = 67\ 000$ Dalton; ; $P_m / M_n = 1,27$. También se realizó una caracterización del polímero por DSC usando la misma condición térmica que la mencionada en la parte 3.A.

Durante el primer calentamiento, la temperatura de fusión medida es de 141,7 °C; no se detecta ningún pico durante la segunda fusión, lo que confirma el grado de baja pureza de la D,D-lactida usada como punto de partida de la polimerización.

3.C. Preparación del estereocomplejo

El PLLA en polvo producido en la etapa 3.A se introdujo en un "Moldeador Mini-max" (modelo CS-183 MMX de CSI) y se calentó a 190 °C. Despues de dos minutos, el PLLA salió del aparato en forma de varilla.

Una varilla de PDLA se produjo de la misma manera a partir del polvo producido en la etapa 3.B.

A continuación se introdujeron 2,5 g de PLLA y 2,5 g de PDLA en una mini-extrusora Haake Minilab equipada con un doble tornillo co-rotatorio. La temperatura de la mini-extrusora se programa a 190 °C; la velocidad de rotación del

tornillo es de 20 rpm. No se permitió recirculación alguna en el seno de la mini-extrusora. A la salida de la extrusora, la varilla sale, se enfriá con el aire ambiental del laboratorio, se recupera y se almacena en un desecador para evitar cualquier hidrólisis.

5 Una caracterización del polímero se realizó por DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 240 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 240 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min. Durante este análisis, si no se considera la señal de DSC por encima de 140 °C, aparecen dos picos de fusión durante el primer calentamiento (uno de aproximadamente 177 °C, el otro a 203,5 °C).

10 Durante el segundo calentamiento, no se mantiene más que un solo tipo de fusión por encima de 140 °C. Este pico, caracterizado por una temperatura de 196,3 °C también se atribuye a la presencia de estereocomplejo ya que la temperatura de fusión es superior a la de los PLLA y PDLA puros de partida. Ha habido claramente una transformación del PLLA o del PDLA puro que ha conducido al pico de fusión de aproximadamente 177 °C presente durante el primer calentamiento. Esta temperatura de 196,3 °C , siendo más elevada que la de los PLLA y PDLA puros, se interpreta como la prueba de la formación de un estereocomplejo pero que conduce a una temperatura de cristalización bien inferior a nuestras expectativas debido a la baja pureza de la D-Lactida de partida.

15

3.D. Ensayo del efecto de nucleación ocasional del estereocomplejo de baja pureza.

20 Se introdujeron 0,75 g del estereocomplejo formato en la etapa 3.C. y 4,25 g de un PLLA disponible en el mercado ($M_n = 95\ 000$ Dalton, $P_m/M_n = 1,65$, temperatura de fusión durante un calentamiento a 20 °C/min = 170,3 °C) en una mini-extrusora Haake Minilab equipada con un doble tornillo co-rotatorio. La temperatura de la mini-extrusora se programa a 210 °C; la velocidad de rotación del tornillo es de 40 rpm. Una recirculación del polímero se establece en el interior de la mini-extrusora durante 3 minutos. A continuación, la mezcla sale de la extrusora en forma de varilla, se recupera con el aire ambiental del laboratorio, se recupera y se almacena en un desecador para evitar cualquier hidrólisis.

25 Con esta mezcla se realizó un análisis de DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 240 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 240 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min. Durante este análisis, un pico de fusión a temperatura elevada (189,0 °C durante el primer calentamiento, 187,3 °C durante el segundo calentamiento)

30 confirma la presencia eficaz del estereocomplejo en la mezcla. Sin embargo, durante la refrigeración de la muestra, no se observa ningún fenómeno endotérmico antes de conseguir la transición vítreo durante la refrigeración de la muestra. Además, durante el segundo calentamiento de la muestra, se observa un fenómeno endotérmico importante entre 100 °C y 140 °C. Estos elementos son ilustraciones de la ausencia de efecto de nucleación de este estereocomplejo de baja pureza.

35 **Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención en términos de pureza óptica y residuos catalíticos activos)**

4.A. Preparación del PLLA y del PDLA

Una parte de los polímeros que se describen en los puntos 3.A. y 3.B. se trató con el fin de desactivar el catalizador mediante una extracción de líquido-líquido. Esta desactivación se realizó disolviendo el polímero en cloroformo a razón de 1 g de polímero en 4 ml de cloroformo. Se añadió un volumen equivalente de solución de ácido clorhídrico 0,1 molar. Despues de agitación manual, la mezcla de las dos soluciones se dejó en reposo. Despues de la decantación, la fase acuosa se elimina. La fase orgánica restante se lava a continuación dos veces con agua desmineralizada. Por ultimo, el polímero se precipita en 10 volúmenes de heptano, se filtra y se seca en un horno de vacío a 40 °C.

4.B. Preparación del estereocomplejo

45 El PLLA en polvo producido en la etapa 4.A se introdujo en un "Moldeador Mini-max" (modelo CS-183 MMX de CSI, Custom Scientific Instruments Inc) y se calentó a 190 °C. Despues de dos minutos, el PLLA salió del aparato en forma de varilla.

Una varilla de PDLA se produjo de la misma manera a partir del polvo producido en la etapa 4.B.

50 A continuación se introdujeron 2,5 g de PLLA y 2,5 g de PDLA en una mini-extrusora Haake Minilab equipada con un doble tornillo co-rotatorio. La temperatura de la mini-extrusora se programa a 230 °C; la velocidad de rotación del tornillo es de 40 rpm. Una recirculación en el seno de la mini-extrusora se establece durante 3 minutos. A la salida de la extrusora, la varilla sale, se enfriá con el aire ambiental del laboratorio, se recupera y se almacena en un desecador para evitar cualquier hidrólisis.

Contenido en residuo de estaño : 70 ppm.

Una caracterización del polímero se realizó por DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 240 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 240 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min. Durante este análisis, si no se considera la señal de DSC por encima de 140 °C, aparecen dos picos de fusión durante el primer calentamiento (179,5 °C y 204,9 °C). Durante el segundo calentamiento, permanecen dos picos de fusión por encima de 140 °C, uno a 179,0 °C y el otro a 202,9 °C. Sobre la base de las alcaldías, se confirma que, entre el primer y el segundo calentamiento, la proporción de estereocomplejo (que corresponde al pico a la temperatura de fusión más elevada) ha disminuido con respecto a la proporción de PLLA y PDLA puros (identificados por el pico de fusión a aproximadamente 180 °C). De forma clara, el tratamiento complementario establecido (lavado con ácido clorhídrico y después dos veces con agua desmineralizada), que induce una desactivación de los residuos catalíticos, ha establecido la supresión de la evolución de los picos de fusión hacia uno solo, que corresponde al estereocomplejo, durante el segundo calentamiento del análisis de DSC.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención).

15 5.A. Preparación del PLLA

Se calientan 10 g de L,L-lactida y 1 ml de una solución catalítica a 180 °C durante 30 minutos en un reactor de polimerización agitado a 1000 rpm (la agitación se detiene cuando la viscosidad aumenta). La solución catalítica se preparó en tolueno seco añadiendo las cantidades requeridas de catalizador, cocatalizador y octanol-1 (véase a continuación). Al final de la polimerización, el producto obtenido se disuelve en 50 ml de cloroformo con agitación a 500 rpm y se precipita con 300 ml de etanol. El polímero se seca a continuación al vacío a 50 °C durante 3 horas. La tasa de conversión se calcula a partir de la cantidad de polímero seco y de la masa de lactida introducida.

Relación molar de monómero/Sn(Oct)₂ : 5034.

Relación molar de monómero /octanol : 304.

Relación molar de Sn(Oct)₂/P(Ph)₃ : 1.

25 El experimento se realiza dos veces con el fin de obtener suficiente PLLA.

Las masas moleculares medidas por GPC son : M_n = 64 000 Dalton; P_m / M_n = 1,9.

Contenido en residuo de estaño : 111 ppm.

5.B. Preparación del PDLA

30 La polimerización descrita anteriormente se realiza dos veces con D,D-lactida en lugar de L,L-lactida con el fin de producir el PDLA.

Relación molar de monómero/Sn(Oct)₂ : 5026.

Relación molar de monómero /octanol : 304.

Relación molar de Sn(Oct)₂/P(Ph)₃ : 1.

Las masas moleculares medidas por GPC son : M_n = 36 000 Dalton; P_m / M_n = 1,2.

35 Contenido en residuo de estaño : 122 ppm.

5.C. Preparación del estereocomplejo

El PLLA en polvo producido en la etapa 5.A se introdujo en un "Moldeador Mini-max" (modelo CS-183 MMX de CSI) y se calentó a 190 °C. Después de dos minutos, el PLLA salió del aparato en forma de varilla.

Una varilla de PDLA se produjo de la misma manera a partir del polvo producido en la etapa 5.B.

40 A continuación se introdujeron 2,5 g de PLLA y 2,5 g de PDLA en una mini-extrusora Haake Minilab equipada con un doble tornillo co-rotatorio. La temperatura de la mini-extrusora se programa a 240 °C; la velocidad de rotación del tornillo es de 20 rpm. Una recirculación en el seno de la mini-extrusora se establece durante 6 minutos. A la salida de la extrusora, la varilla sale, se enfriá con el aire ambiental del laboratorio, se recupera y se almacena en un desecador para evitar cualquier hidrólisis.

45 Las masas moleculares medidas por GPC son : M_n = 30 000 Dalton; P_m / M_n = 1,5.

Contenido en residuo de estaño : 141 ppm.

Una caracterización del polímero se realizó por DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 240 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 240 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min. Durante este análisis, si no se considera la señal de DSC por encima de 140 °C, aparecen dos picos de fusión durante el primer calentamiento (uno a 167,2 °C, el otro a 228,9 °C). Esta última temperatura, siendo más elevada que la de los PLLA y PDLA puros, se interpreta como la prueba de la formación de un estereocomplejo.

Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención en términos de residuos catalíticos activos)

6.A. Preparación del PLLA y del PDLA

Una parte de los polímeros que se describen en los puntos 5.A. y 5.B. se trató con el fin de desactivar el catalizador mediante una extracción de líquido-líquido. Esta desactivación se realizó disolviendo el polímero en cloroformo a razón de 1 g de polímero en 4 ml de cloroformo. Se añadió un volumen equivalente de solución de ácido clorhídrico 0,1 molar. Después de agitación manual, la mezcla de las dos soluciones se dejó en reposo. Después de la decantación, la fase acuosa se elimina. La fase orgánica restante se lava a continuación dos veces con agua desmineralizada. Por último, el polímero se precipita en 10 volúmenes de heptano, se filtra y se seca en un horno de vacío a 40 °C.

6.B. Preparación del estereocomplejo

El PLLA en polvo producido en la etapa 6.A se introdujo en un "Moldeador Mini-max" (modelo CS-183 MMX de CSI) y se calentó a 190 °C. Después de dos minutos, el PLLA salió del aparato en forma de varilla.

Una varilla de PDLA se produjo de la misma manera a partir del polvo producido en la etapa 6.B.

A continuación se introdujeron 2,5 g de PLLA y 2,5 g de PDLA en una mini-extrusora Haake Minilab equipada con un tornillo doble co-rotatorio. La temperatura de la mini-extrusora se programa a 230 °C; la velocidad de rotación del tornillo es de 40 rpm. Una recirculación en el seno de la mini-extrusora se establece durante 6 minutos. A la salida de la extrusora, la varilla sale, se enfriá con el aire ambiental del laboratorio, se recupera y se almacena en un desecador para evitar cualquier hidrólisis.

Contenido en residuo de estaño : 88 ppm. En este ejemplo, el estaño está en forma no activa.

Una caracterización del polímero se realizó por DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 240 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 240 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min. Durante la etapa de refrigeración establecida durante este análisis, al contrario que en el caso del ejemplo 5 en el que se observa un pico de cristalización importante entre 210 °C y 170 °C (máximo del pico a 192,4 °C, entalpía de -75,8 J/g), no se observa cristalización alguna antes de 190 °C. De forma clara, el tratamiento complementario establecido (lavado con ácido clorhídrico y después dos veces con agua desmineralizada), induciendo una desactivación de los residuos catalíticos, produce una cristalización menos fácil del estereocomplejo.

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención).

7.A. Preparación del PLLA

La polimerización que se describen el ejemplo 5 se reprodujo con

Relación molar de monómero/Sn(Oct)₂ : 2008

Relación molar de monómero /octanol : 304

Relación molar de Sn(Oct)₂/P(Ph)₃ : 1.

El experimento se realiza dos veces con el fin de obtener suficiente PLLA.

Las masas moleculares medidas por GPC son : M_n = 57 000 Dalton; P_m / M_n = 1,8.

Contenido en residuo de estaño : 362 ppm.

7.B. Preparación del PDLA

La polimerización que se ha descrito anteriormente se realiza dos veces con D,D-lactida en lugar de L,L-lactida con el fin de producir el PDLA.

Relación molar de monómero/Sn(Oct)₂ : 2027

Relación molar de monómero /octanol : 306

Relación molar de Sn(Oct)₂/P(Ph)₃ : 1.

Las masas moleculares medidas por GPC son : M_n = 39 000 Dalton; P_m / M_n = 1,6.

Contenido en residuo de estaño : 312 ppm.

7.C. Preparación del estereocomplejo

El PLLA en polvo producido en la etapa 7.A se introdujo en un "Moldeador Mini-max" (modelo CS-183 MMX de CSI, Custom Scientific Instruments Inc) y se calentó a 190 °C. Después de dos minutos, el PLLA salió del aparato en forma de varilla.

5 Una varilla de PDLA se produjo de la misma manera a partir del polvo producido en la etapa 7.B.

A continuación se introdujeron 2,5 g de PLLA y 2,5 g de PDLA en una mini-extrusora Haake Minilab equipada con un doble tornillo co-rotatorio. La temperatura de la mini-extrusora se programa a 240 °C; la velocidad de rotación del tornillo es de 20 rpm. Una recirculación en el seno de la mini-extrusora se establece durante 6 minutos. A la salida de la extrusora, la varilla sale, se enfriá con el aire ambiental del laboratorio, se recupera y se almacena en un desecador para evitar cualquier hidrólisis.

10 Las masas moleculares medidas por GPC son : $M_n = 22\,000$ Dalton; $P_m / M_n = 1,5$
Contenido en residuo de estaño : 240 ppm.

15 Una caracterización del polímero se realizó por DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 240 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 240 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min. Durante este análisis, si no se considera la señal de DSC por encima de 140 °C, aparece un solo pico durante el primer calentamiento (223,4 °C) así como durante el segundo calentamiento (207,9 °C).

20 Se observa el valor de tener un contenido más elevado de residuo catalítico activos comparando los ejemplos 5 y 7. En este último caso, no existe más que un solo pico de fusión por encima de 150 °C, y esto, incluso durante el primer calentamiento realizado por DSC.

Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención).

8.A. Preparación del PLLA

25 La polimerización que se describe en el ejemplo 5 (pero sin cocatalizador) se reprodujo con una Relación molar de monómero/Ti(OiPr)₄ : 5131
Relación molar de monómero /octanol : 306.

El experimento se realiza dos veces con el fin de obtener suficiente PLLA.

Las masas moleculares medidas por GPC son : $M_n = 54\,000$ Dalton; $P_m / M_n = 1,6$.
Contenido en residuo de titanio : 60 ppm

30 8.B. Preparación del PDLA

La polimerización que sea descrita anteriormente se realiza dos veces con D,D-lactida en lugar de L,L-lactida con el fin de producir el PDLA.
Relación molar de monómero/Ti(OiPr)₄ : 5121
Relación molar de monómero /octanol : 306.

35 8C. Preparación del estereocomplejo

El PLLA en polvo producido en la etapa 8.A se introdujo en un "Moldeador Mini-max" (modelo CS-183 MMX de CSI) y se calentó a 190 °C. Después de dos minutos, el PLLA salió del aparato en forma de varilla.

Una varilla de PDLA se produjo de la misma manera a partir del polvo producido en la etapa 8.B.

40 A continuación se introdujeron 2,5 g de PLLA y 2,5 g de PDLA en una mini-extrusora Haake Minilab equipada con un doble tornillo co-rotatorio. La temperatura de la mini-extrusora se programa a 240 °C; la velocidad de rotación del tornillo es de 20 rpm. Una recirculación en el seno de la mini-extrusora se establece durante 6 minutos. A la salida de la extrusora, la varilla sale, se enfriá con el aire ambiental del laboratorio, se recupera y se almacena en un desecador para evitar cualquier hidrólisis.

45 Las masas moleculares medidas por GPC son : $M_n = 37\,000$ Dalton; $P_m / M_n = 1,5$.
Contenido en residuo de titanio : 68 ppm.

50 Una caracterización del polímero se realizó por DSC. La condición térmica establecida es : mantenimiento de la muestra a 20 °C durante 4 minutos; calentamiento de 20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min; mantenimiento de la temperatura a 240 °C durante 4 min; refrigeración a -20 °C/min de 240 °C hasta -20 °C; mantenimiento de la muestra a -20 °C durante 3 minutos y calentamiento de -20 °C hasta 240 °C a 20 °C/min. Durante este análisis, si no se considera la señal de DSC por encima de 140 °C, aparece un solo pico durante el primer calentamiento (220,9 °C)

así como durante el segundo calentamiento (219,0 °C).

Ejemplo 9 (de acuerdo con la invención).

En este ejemplo, se introdujo un agente de desactivación del sistema catalítico después de haber mezclado el PLLA y el PDLA.

5 A este respecto, el estereocomplejo se preparó partiendo del PLLA y del PDLA tal como se ha mencionado en el ejemplo 1.

10 Para la preparación del estereocomplejo, se introdujeron 2,5 g de PLLA y 2,5 g de PDLA en una mini-extrusora Haake Minilab equipada con un doble tornillo co-rotatorio. La temperatura de la mini-extrusora se programa a 240 °C; la velocidad de rotación del tornillo es de 20 rpm. Una recirculación en el seno de la mini-extrusora se establece durante 6 minutos. En el minuto cinco, se añadieron cuatro gránulos (125 mg) de una mezcla madre que contiene Irganox MD1024 al 10 % en el PLLA en la mini-extrusora A la salida de la extrusora, la varilla sale, se enfriá con el aire ambiental del laboratorio, se recupera y se almacena en un desecador para evitar cualquier hidrólisis.

La caracterización del polímero realizada por DSC permitió identificar un pico de fusión a 227,5 °C, interpretado como la prueba de la formación de un estereocomplejo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de un polímero estereocomplejo de PLLA/PDLA a 40-60/60-40, de una masa molar media en número de al menos 15.000 Dalton, **caracterizado porque** comprende las etapas que consisten en :

5 a) Polimerizar en masa la L-L lactida de pureza óptica de al menos un 98 %, preferentemente de al menos un 99,5 %, incluso más preferentemente de al menos un 99,8 % para formar el PLLA básicamente libre de inserción de lactida de configuración D que tiene una masa molecular media en número (M_n) superior a 70.000 Dalton;

10 b) Polimerizar en masa la D-D lactida de pureza óptica de al menos un 98 %, de preferencia de al menos un 99,5 %, incluso más preferentemente de al menos un 99,8 % para formar el PDLA básicamente libre de inserción de lactida de configuración L que tiene una masa molecular media en número (M_n) superior a 70.000 Dalton;

15 c) Mezclar, en ausencia de disolvente el PLLA y el PDLA obtenidos en las etapas a) y b) en proporciones de 40-60/60-40, en presencia del sistema catalítico inicial usado en las etapas a) y b) y, opcionalmente, en presencia de la L-lactida y la D-lactida no convertidas, a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la polilactida, sin superar 250 °C ;

d) Opcionalmente desmonomerizar el polímero estereocomplejo de PLLA/PDLA obtenido

e) Granular y recuperar el polímero estereocomplejo de PLLA/PDLA de masa molar media en número > 15.000 Dalton y de preferencia > 80.000 Dalton, obtenido.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado porque** después de la etapa c) se introduce un agente de desactivación del sistema catalítico.

20 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** la polimerización de la L-lactida o de la D-lactida, se realiza en masa, a una temperatura comprendida entre 170 y 200 °C, de preferencia entre 175 y 185 °C, con una duración comprendida entre 5 y 75 minutos, de preferencia entre 10 y 45 minutos, en presencia de un sistema catalítico que comprende un catalizador, un iniciador y opcionalmente un cocatalizador.

25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el sistema catalítico comprende (i) un catalizador de fórmula general M (X_1, X_2, \dots, X_m) en la que M representa un metal elegido entre los elementos de las columnas 3 a 12 de la Tabla Periódica y X_1, X_2, X_m son sustituyentes elegidos entre los grupos alquilos, arilos, óxido, alcoxi ; (ii) un iniciador elegido entre los alcoholes y las aminas ; (iii) y opcionalmente un cocatalizador de fórmula general Y($R_1, R_2, R_3 \dots R_n$) y que comprende de preferencia trifenilfosfina.

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el PLLA y el PDLA obtenidos en las etapas a) y b) se mezclan en una proporción de 45-55/55-45 y de preferencia de 50/50.

30 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la mezcla de la etapa c) se realiza a una temperatura superior a 225 °C y de preferencia no superando 245 °C.

7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** las etapas c) a e) del procedimiento se realizan en modo continuo.

35 8. Procedimiento de preparación de un estereocomplejo que tiene una temperatura de fusión única superior a 210 °C y de preferencia superior a 220 °C **caracterizado porque** se obtiene con un procedimiento que se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Uso de un estereocomplejo obtenido de acuerdo con el procedimiento que se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, ya sea solo o en mezcla, en aplicaciones de películas, fibras o moldeo por inyección.