

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 652**

51 Int. Cl.:

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/00 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2010 E 10789463 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2444442**

54 Título: **Procedimiento para producir ácido poliláctico**

30 Prioridad:

19.06.2009 JP 2009146825

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

19.01.2016

73 Titular/es:

**TOYO ENGINEERING CORPORATION (50.0%)
5-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-6511, JP y
MUSASHINO CHEMICAL LABORATORY, LTD.
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**MATSUBA, KENICHIRO y
AOKI, TSUYOSHI**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 556 652 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 producir ácido poliláctico

5 **SECTOR TÉCNICO**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ácido poliláctico.

10 **ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA**

10 El ácido poliláctico ha llamado la atención como polímero que tiene la propiedad de neutralidad en el carbono al no influir en el aumento o disminución del dióxido de carbono en la tierra y se puede utilizar en diversas aplicaciones, dado que el ácido láctico como materia prima se obtiene de patata, maíz, caña de azúcar o similares. Además, también ha llamado la atención en vista de la facilidad en la recuperación a partir de un producto de desecho por tener una mayor capacidad de moldeo en fusión, resistencia o similar, como polímero, así como, biodegradabilidad o su efecto de inducción de la descomposición por el agua. Sin embargo, presenta el problema de baja resistencia al calor o baja rigidez, lo que permite la aplicación práctica sólo a escala limitada. Como procedimiento continuo convencional para producir ácido poliláctico, se ha propuesto, en la BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 1 (documentos US-A-5136017, CA-A1-2056549, EP-A2-0499747), el que tiene un conjunto de reactores de tanque agitados en continuo (en lo sucesivo también se puede denominar simplemente como "reactor de tipo CSTR") conectados en serie. Además, en la BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 2, se ha propuesto un procedimiento en el que se combinan un conjunto de reactores de tipo CSTR, un reactor de tipo horizontal y una máquina de mezclado.

25 Los documentos WO 2010/012770A1, EP 2030679A1, WO 01/58962A1, EP 2009040A1 y EP 2055730A2 da a conocer diferentes procedimientos para la producción de ácido poliláctico.

30 **BIBLIOGRAFÍA DE LOS ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA****BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES**

30 **BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 1:** JP-A-5-93050

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 2: JP-A-10-120772

35 **CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION****PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCION**

40 En el caso en el que la mayor parte de la polimerización se complete mediante la conexión en serie de un conjunto de reactores de tipo CSTR, tal como se ha descrito en la BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 1 y la BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 2, se puede obtener ácido poliláctico de alto peso molecular mediante la disminución de la cantidad del catalizador de polimerización y tomando un mayor tiempo de residencia. Sin embargo, en el reactor de tipo CSTR, como resultado del paso rápido de la materia prima, un polímero de bajo peso molecular con un tiempo de residencia reducido contaminará el producto.

45 Por lo tanto, para obtener ácido poliláctico de alto peso molecular, se requiere un tiempo de residencia promedio muy largo, lo que también proporciona una amplia distribución de peso molecular y, de este modo, es difícil obtener ácido poliláctico con una distribución estrecha de peso molecular o una distribución deseada de peso molecular. Además, la presencia de un polímero con un tiempo de residencia largo en un reactor da lugar a la generación de un polímero con una amarillez elevada. Además, en un reactor a gran escala, debido a la alta viscosidad del polímero, la mezcla uniforme resulta muy difícil, por lo cual, por tanto, se requiere una potencia de agitación elevada. Además, el aumento de la proporción de polimerización requiere un tiempo de residencia largo en el reactor en la etapa posterior, lo cual necesita un reactor más grande y, de este modo, no resulta económicamente ventajoso. Además, dado que el aumento en la temperatura de reacción desplaza el equilibrio a la parte del láctido, no se puede incrementar la proporción de polimerización, proporcionando también un polímero de peso molecular bajo. Para evitar que aparezcan estos problemas, muchos reactores de tipo CSTR se pueden conectar en serie, sin embargo, no es económico.

60 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para producir ácido poliláctico, que es capaz de obtener ácido poliláctico a bajo coste, y que tiene un alto peso molecular, una amarillez baja y una distribución de peso molecular deseada.

MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA

65 Los inventores de la presente invención han realizado estudios exhaustivos en vista de la tecnología convencional descrita anteriormente, y, como resultado, descubrieron que un procedimiento de producción para la polimerización,

utilizando, como mínimo, un reactor que tiene características de flujo pistón ("plug flow"), es capaz de proporcionar ácido poliláctico a bajo coste, y con un alto peso molecular, y, de este modo, se consigue la presente invención.

5 Es decir, la presente invención es un procedimiento para producir ácido poliláctico mediante la polimerización de láctido fundido utilizando, como mínimo, un reactor que tiene características de flujo pistón con una $\xi(\tau)$, calculada a partir de la siguiente ECUACIÓN (1), de 0,3 o menos:

[FÓRMULA 1]

10
$$\xi(\tau) = \int_0^{\infty} (E(\tau) \times ABS(1-\tau)) d\tau \quad (1)$$

En la ECUACIÓN (1), E (τ) es una función de distribución del tiempo de residencia determinada mediante la respuesta al impulso de jarabe de almidón con una viscosidad de 3 Pa·s, y τ es la proporción entre el tiempo transcurrido θ y el tiempo de residencia promedio θ_0 .

15 EFECTO DE LA INVENCION

Según la presente invención, se puede dar a conocer un procedimiento para producir ácido poliláctico, que es capaz de obtener ácido poliláctico a bajo coste, y con un alto peso molecular.

20 Otros objetivos, características y particularidades adicionales de la presente invención serán evidentes en referencia a la siguiente explicación y realizaciones preferentes ejemplificadas en los dibujos que se acompañan.

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un diagrama esquemático total de bloques que muestra un ejemplo de un aparato de producción a utilizar en el procedimiento de producción de la presente invención.

30 La figura 2 es una vista esquemática ampliada que muestra un ejemplo de un reactor que tiene características de flujo pistón, en la que 2A representa una vista esquemática en sección transversal, y 2B representa una vista esquemática de la cara inferior.

35 La figura 3 es un gráfico que muestra una curva de distribución del tiempo de residencia de un modelo de serie de un depósito de mezcla completo como modelo de mezcla dentro de un reactor.

La figura 4 es un gráfico que muestra una curva de distribución del tiempo de residencia de un modelo de dispersión como modelo de mezcla dentro de un reactor.

40 La figura 5 es un diagrama esquemático total de bloques que muestra otro ejemplo de un aparato de producción a utilizar en el procedimiento de producción de la presente invención.

La figura 6 es un diagrama esquemático total de bloques que muestra otro ejemplo adicional de un aparato de producción a utilizar en el procedimiento de producción de la presente invención.

45 La figura 7 es una vista esquemática de un depósito de fusión de láctido utilizado en los ejemplos 1 y 2.

La figura 8 es un diagrama esquemático total de bloques que muestra un aparato de producción utilizado en los ejemplos comparativos 1 y 2.

50 MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

A continuación se proporcionará la explicación en detalle del procedimiento para producir ácido poliláctico de la presente invención.

55 Un primer aspecto de la presente invención es un procedimiento para producir ácido poliláctico mediante la polimerización de láctido fundido utilizando, como mínimo, un reactor que tiene características de flujo pistón con una $\xi(\tau)$, calculada a partir de la siguiente ECUACIÓN (1), de 0,3 o menos:

[FÓRMULA 2]

60
$$\xi(\tau) = \int_0^{\infty} (E(\tau) \times ABS(1-\tau)) d\tau \quad (1)$$

en la que E (τ) de la ECUACIÓN (1) es una función de distribución del tiempo de residencia determinada mediante la respuesta al impulso de jarabe de almidón con una viscosidad de 3 Pa·s, y τ es la proporción entre el tiempo

transcurrido θ y el tiempo de residencia promedio θ_0 .

La figura 1 es un diagrama esquemático total de bloques que muestra una realización preferente de un aparato de producción a utilizar en el procedimiento de producción de la presente invención. El láctido como materia prima se suministra, después de tratarse previamente en un depósito de pretratamiento de láctido -10a-, a un depósito de fusión de láctido -10c- mediante el alimentador -10b- para su fusión. El láctido fundido se suministra a un reactor que tiene características de flujo pistón -13a- a través de un intercambiador de calor -12a- y una máquina de mezcla -12b- mediante una bomba de suministro de líquido -11a- instalada en la parte inferior del aparato. El reactor -13a- está equipado con una camisa -14-. Un eje de rotación -15- está instalado desde la parte superior del reactor -13a-, y un cojinete -16- está instalado en la parte inferior. Además, en el interior del reactor -13a- están almacenados de manera alternativa un grupo de tubos de enfriamiento -17- y una paleta de agitación -18-. La mezcla de reacción se suministra a los reactores -13a-, -13b- y -13c- de manera continua en este orden y se extrae de la salida -131c- del reactor -13c-. En la figura, están conectados en serie tres reactores que tienen características de flujo pistón (-13a-, -13b-, -13c-), sin embargo, el efecto de la presente invención se puede ejercer cuando, como mínimo, un reactor está presente. Cabe señalar que se utilizarán un depósito de fusión del polímero -19- y una bomba de suministro de líquido -11b- en el caso de producir un copolímero de bloques de ácido poliláctico representado por ácido poliláctico estereocomplejo, cuyos detalles se describirán más adelante.

La figura 2 es una vista esquemática de un reactor -13a- (-13b-, -13c-), a mayor escala, en la que A representa una vista esquemática de la sección longitudinal, y B representa una vista esquemática de una sección transversal de la cara inferior. El reactor -13a- es un reactor que tiene un recipiente cilíndrico largo en la dirección del flujo, y está equipado con una camisa -14-, en la que el calentamiento, el mantenimiento de la temperatura y el enfriamiento se pueden llevar a cabo según sea apropiado. La camisa -14- está dividida en múltiples partes, cada una de las cuales es controlable a diferentes condiciones de temperatura. Dicha camisa 14 puede no estar dividida. La paleta de agitación pertinente tiene un eje de agitación que se extiende en la dirección de flujo, y tiene una etapa o múltiples etapas de paletas de agitación que se extienden en la dirección vertical con respecto a dicho eje de agitación. Como ejemplos de paletas de agitación -18- para utilizar, se incluyen, por ejemplo, una paleta de agitación de múltiples piezas, una paleta en forma de barra o similares. Además, en el interior del recipiente se disponen una etapa o múltiples etapas de grupos de tubos de refrigeración.

El reactor -13a- (-13b-, -13c-) se puede utilizar colocado vertical u horizontalmente, sin embargo, para evitar deformaciones del eje o alteración del flujo, se utiliza, de manera preferente, colocado verticalmente. En el caso en el que se coloca verticalmente, la dirección del flujo de la materia prima o el reactivo puede estar en dirección ascendente o descendente con respecto al plano horizontal, sin embargo, en el caso en el que la sustancia polimérica tiene mayor densidad, la dirección descendente es preferente para suprimir el flujo inverso. En el reactor -13a- de la figura -2-, no se muestra la boquilla de alimentación en la cara del reactor, sin embargo, puede añadirse según sea apropiado.

A continuación, se proporciona una explicación de las características de flujo pistón. En la presente invención, se puede determinar el valor ξ (τ) que muestra las características de flujo pistón, por ejemplo, mediante el siguiente procedimiento. En un reactor, se coloca jarabe de almidón cuya viscosidad ha sido ajustada a 3 Pa·s, es decir, jarabe de almidón para alimentación, se ha hecho circular a la misma velocidad de alimentación que la velocidad de flujo práctica. Se mezclan en primer lugar en el mismo volumen este jarabe de almidón para alimentación y tinta roja, en general, vendida comercialmente, para preparar tinta roja para inyección, que se lleva a un inyector. La cantidad a llevar al inyector debe ser aproximadamente una milésima de la cantidad de jarabe de almidón para alimentar a volar por hora. La tinta roja para inyección llevada a este inyector se carga de manera similar a impulsos a la parte de entrada del reactor, y se toma muestras de manera periódica a la salida del reactor para determinar la absorbancia A_s del líquido de salida. Por otra parte, la absorbancia A_{so} de la tinta roja para inyección debe medirse en primer lugar. Dado que se ha confirmado en un experimento preliminar que la absorbancia es proporcional a la concentración, la proporción E de la tinta roja permanente en el reactor se determina mediante $E = (V_r) \times (A_s) / ((V_o) \times (A_{so}))$. En esta ecuación, V_r es el volumen del reactor; V_o es el volumen de la tinta roja inyectada. De esta manera, representando el valor de E (θ) en el tiempo transcurrido θ , se determina la curva de distribución del tiempo de residencia. Para facilitar la comparación, la curva de E_0 (τ) para el valor de τ obtenido dividiendo el tiempo transcurrido por el tiempo de residencia promedio, debe adoptarse como la curva de distribución del tiempo de residencia. El tiempo de residencia promedio θ_0 se calcula mediante V_r/F , en la que F es el caudal volumétrico de alimentación. De manera ideal, el área de la curva de E_0 (τ) para τ debe ser 1, sin embargo, dado que a la práctica E (τ) se puede determinar solo para cada tiempo de muestreo, y habitualmente no llega a 1 debido a un error de medición o similar, y se normaliza para que sea 1 multiplicando E (τ) por un coeficiente k . De manera específica, se calcula mediante las siguientes ECUACIONES (2) y (3), siempre que el tiempo transcurrido de la muestra i -ésima sea θ_i , $\tau_i = \theta_i/\theta_0$, y n -ésima muestra sea la última muestra.

[FÓRMULA 3]

$$\int_0^{\infty} (E(\tau) d\tau = \sum_{i=1}^n [(k \times E(\tau_{i-1}) + k \times E(\tau_i)) \times (\tau_i - \tau_{i-1}) / 2] = 1 \quad (2)$$

$$\int_0^{\infty} (E(\tau) \times ABS(1 - \tau)) d\tau$$

$$= \sum_{i=1}^n [(k \times E(\tau_{i-1}) + k \times (E(\tau_i)) \times (\tau_i - \tau_{i-1})) / 2 \times ABS\{1 - (\tau_{i-1} + \tau_i) / 2\}] \quad (3)$$

5 Cabe señalar que la absorbancia A_s se calcula mediante $A_s = \log(I_0/I)$. I_0 es la transmitancia del jarabe de almidón para alimentación y el medidor de la absorción se ajusta de manera que I_0 es 100%. I es la transmitancia de una muestra. Dado que la absorbancia de la tinta roja para inyección presenta una concentración demasiado elevada cuando se mide tal cual, se diluyen 0,5 ml de la tinta roja para inyección con 100 ml del jarabe de almidón para alimentación, que se diluye a continuación hasta 1000 ml con agua pura para determinar la absorbancia de la misma, y el valor se multiplica por 2000 para el cálculo. Además, el valor de $\xi(\tau)$ cambia ligeramente por el número de rotaciones de la paleta de agitación, sin embargo, se seleccionó el número óptimo de rotaciones para no tener una parte de retención de la tinta roja en un reactor de prueba preparado mediante un cilindro acrílico. Dado que el valor de $\xi(\tau)$ cambia también ligeramente por la viscosidad de la solución de polimerización, es preferente hacer las pruebas a una viscosidad próxima a la de la solución de polimerización práctica, sin embargo, en vista de la selección del reactor, se utilizó la misma viscosidad en todas las mediciones de características de flujo pistón. Además, dado que las características de flujo pistón son, en general, elevadas en el caso de una viscosidad elevada en la etapa posterior de la polimerización, la medición se realiza fijando la viscosidad del líquido a 3 Pa·s, dando importancia a las características de flujo pistón en la etapa inicial de la polimerización.

10 En la ECUACIÓN (1) anterior, $\xi(\tau)$, que se utiliza como índice de las características de flujo pistón, representa la desviación promedio de $\tau = 1$, y cuanto mayor sea este valor mayor será la desviación, mostrándose lejos de las características de flujo pistón ideales. Como modelo de mezcla ideal de la parte interior del reactor, existe un modelo de flujo pistón y un modelo de mezcla completa. Un reactor práctico muestra un estado intermedio de los dos modelos, y se convierte en un modelo completo de depósito de mezcla en serie o en un modelo de dispersión o similares. La curva de distribución del tiempo de residencia de cada modelo resulta ser la mostrada en la figura 3 y la figura 4, y se sabe que el flujo pistón más próximo se consigue con el mayor número de depósitos en el modelo completo de depósitos de mezcla en serie, así como la relación $D/(\mu l)$ más pequeña (D : coeficiente de dispersión en la dirección del eje, μ : velocidad de flujo en el tubo de reacción y L : longitud del tubo de reacción) en el modelo de dispersión. En un modelo de flujo pistón ideal, sólo se observa una línea recta que aparece en $\tau = 1$. Por lo tanto, tal como es evidente a partir de la figura 3 y la figura 4, se entiende que la curva con la mayor desviación promedio de $\tau = 1$ tiene las características de flujo pistón más bajas. En el procedimiento de producción de la presente invención, el látido fundido se suministra, de manera preferente, de forma continua al reactor que tiene características de flujo pistón con un $\xi(\tau)$ en la ECUACIÓN (1), de 0,3 o menos:

15 $\xi(\tau)$ en la ECUACIÓN (1) es, de manera preferente, de 0,2 o menos, y, de manera más preferente de 0,15 o menos.

20 Cabe señalar que en el caso de utilizar un conjunto de reactores que tienen las características de flujo pistón, se puede calcular $\xi(\tau)$ del sistema de reacción completo mediante la inyección de la tinta roja en la entrada del reactor que tiene características de flujo pistón en una etapa más anterior, y su muestreo en la salida del reactor que tiene características de flujo pistón en la última etapa, para aplicar un procedimiento de cálculo para la $\xi(\tau)$. La $\xi(\tau)$ del sistema de reacción completo es, de manera preferente, de 0,2 o menos, y, de manera más preferente, de 0,1 o menos.

25 Como ejemplos del reactor que tiene características de flujo pistón distintas del reactor mostrado en la figura 2, se incluyen, por ejemplo, un reactor instalado con una paleta de agitación que tiene una placa deflectora y un intercambiador de calor, de manera alternativa, dado a conocer en el documento JP-B-1-3444; un reactor instalado con un serpentín de enfriamiento y una paleta de agitación, de manera alternativa, en dos o más etapas descrito en la patente de Estados Unidos No. 2.727.884; o un reactor de tipo tubo que tiene un elemento mezclador estático dentro de un tubo cilíndrico, por ejemplo, un mezclador estático (SMX) fabricado por SULZER Co., Ltd., un mezclador estático fabricado por Noritake Co., Ltd., un mezclador estático (ULTRA MIXER) fabricado por KOMAX Co., Ltd., y un reactor mezclador estático (SMR) fabricado por SULZER Co., Ltd. que tienen la función de eliminar el calor de reacción mediante el paso del medio de enfriamiento por el interior del elemento mezclador estático; o similares. Un reactor que no tiene una máquina de agitación, tal como el mezclador estático o SMR, es superior a la vista de la ausencia de consumo de energía de la máquina de agitación, sin embargo, en el caso en el que se genere una parte de retención en el interior del reactor en el peor de los casos, puede darse el caso en el que es difícil la eliminación de la parte de retención por las condiciones de funcionamiento, lo que da lugar a la necesidad

de algún tipo de aparatos dinámicos. Por otra parte, el tipo tal como se muestra en la figura 2 es más preferente, ya que es superior porque es posible el aumento del número de revoluciones de la máquina de agitación y puede eliminarse la parte de retención mediante el cambio en las condiciones de funcionamiento, cuando la energía o la fuerza o similar están diseñadas con tolerancia suficiente porque se instala con la máquina de agitación.

5 <Fusión de láctido>
 En el procedimiento de producción de la presente invención, en primer lugar se funde el láctido de una materia prima, antes de introducirlo en el reactor que tiene las características de flujo pistón.

10 El láctido a utilizar como materia prima no está limitado de manera particular, y se puede utilizar cualquiera entre L-láctido, D-láctido y DL-láctido.

15 Es preferente que antes de fundir el láctido, se cargue láctido sólido en un depósito de pretratamiento de láctido, se seque a presión reducida y, a continuación, se seque hasta que el contenido de agua alcance 50 ppm o menos, mediante la repetición de las operaciones de despresurización y presurización con gas inerte que tiene una pureza, de manera preferente, del 99,9% en masa o más, y además, almacenado en un estado en el que la concentración de oxígeno es, de manera preferente, del 0,1% en masa o menos.

20 Es preferente que el láctido se suministre de manera continua a un depósito de fusión de láctido con una capa de gas inerte que tiene una pureza, de manera preferente, del 99,9% en masa o más, utilizando un alimentador con capa de gas inerte que tiene una pureza, de manera preferente, del 99,9% en masa o más. En el caso en el que se realiza una capa con gas inerte que tiene una pureza por debajo del 99,9% en masa, o no se realiza la capa, el láctido se puede descomponer, dando lugar a la generación de ácido láctico, que, de este modo, no puede proporcionar un polímero de alto peso molecular con poco colorante en algunos casos.

25 Es preferente que el depósito de fusión de láctido tenga una camisa y una máquina de agitación, con el fin de calentar el láctido mediante el flujo de vapor de agua o un medio que aporta calor en la camisa, para la fusión del láctido en un intervalo de temperatura, de manera preferente, de 120°C o menos y, de manera más preferente, de 100 a 120°C. Además, es preferente que el láctido fundido se extraiga de forma continua para que el tiempo de fusión (es decir, el tiempo de residencia promedio en el interior del depósito de fusión) sea, de manera preferente, de 2 horas o menos y, de manera más preferente, de 30 a 60 minutos. Una temperatura de fusión elevada o un tiempo de fusión largo pueden dar lugar a la aceleración de la descomposición del láctido.

30 En la presente invención, como alimentador, por ejemplo, se puede utilizar un alimentador mecánico, tal como, un alimentador de husillo, un alimentador de cinta, o un alimentador de mesa y similares; o un alimentador neumático utilizando un gas inerte que tiene una pureza del 99,9% en masa o más, "Super Dense Flow" (fabricado por Nisshin Seifun Group Inc.), o similares. Como paleta de agitación del depósito de fusión de láctido, se puede utilizar una paleta de agitación general que se utiliza en una solución de viscosidad relativamente baja, por ejemplo, se incluye una paleta de hojas inclinadas, una paleta de hélice, una paleta de ancla, paleta Max Blend (nombre comercial registrado), fabricada por Sumitomo Heavy Industries, Ltd. o similares.

35 <Polimerización preliminar del láctido>

40 En una etapa con una proporción de polimerización baja de láctido, debido a la baja viscosidad de una mezcla de reacción, pueden disminuir las características de flujo pistón. Por lo tanto, antes de la reacción de polimerización en el reactor que tiene características de flujo pistón, se puede realizar una polimerización preliminar del láctido. Es preferente que el reactor que se utiliza en esta polimerización preliminar (en lo sucesivo, también puede denominarse simplemente, un "reactor preliminar") se instale en una etapa antes del reactor que tiene características de flujo pistón. Como ejemplos de reactor preliminar, se incluyen, un reactor de tipo tubo que tiene un elemento mezclador estático en el interior de un tubo cilíndrico, por ejemplo, un mezclador estático SMX fabricado por SULZER Co., Ltd., un mezclador estático fabricado por Noritake Co., Ltd., o un mezclador estático ULTRA MIXER fabricado por KOMAX Co., Ltd., o similares; el reactor de tipo CSTR que tiene una paleta de agitación, tal como, una paleta de hojas inclinadas, una paleta de ancla, una paleta Full Zone (nombre comercial registrado) fabricada por Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd, una paleta Max Blend (nombre comercial registrado) fabricada por Sumitomo Heavy Industries, Ltd., o una paleta de husillo de empuje descrita en el documento JP-B-47-610, o similar; o un reactor que realiza un mezclado completo de manera similar al reactor de tipo CSTR mediante la instalación del reactor de tipo tubo y una bomba en estado de bucle y líquido circulante en el bucle utilizando una bomba; o similares. En vista de la necesidad de prevenir una reacción anormal, en una región de viscosidad baja debido a la baja proporción de polimerización, es más preferente el reactor de tipo CSTR.

45 La proporción de conversión (proporción de polimerización) del láctido en dicho reactor preliminar es, de manera preferente, del 30% o menos y, de manera más preferente, del 15% o menos. Cabe señalar que, en la presente invención, como proporción de polimerización (proporción de conversión) del láctido, debe adoptarse un valor obtenido mediante el procedimiento de cálculo descrito en los ejemplos que se describirán más adelante.

Además, se puede elevar la temperatura del láctido que se alimenta al reactor preliminar mediante la instalación de un intercambiador de calor antes del reactor preliminar. Además, se pueden alimentar un catalizador de polimerización y un iniciador de la polimerización que se describirán posteriormente, justo antes del reactor preliminar, o se pueden alimentar por lotes al reactor que tiene características de flujo pistón en el reactor preliminar o después del mismo. En este caso, el catalizador de polimerización y el iniciador de la polimerización se pueden alimentar disolviéndolos en un disolvente o formando una suspensión.

<Catalizador de polimerización e iniciador de la polimerización>

El catalizador de polimerización no está limitado de manera particular y se puede utilizar alguno conocido, sin embargo, es preferente el octilato de estaño (2-etilhexanato de estaño) en vista de la alta productividad y la fácil disponibilidad. La cantidad utilizada del mismo es, de manera preferente, del 0,002 al 0,02% en masa y, de manera más preferente, del 0,005 al 0,01% en masa, con respecto al 100% en masa de láctido antes de la polimerización. La cantidad fuera de este intervalo puede dar lugar al caso en el que el peso molecular disminuye causado por una reacción de intercambio de éster durante la polimerización o despolimerización, o puede dar lugar al caso en el que resulta difícil el control de la temperatura de polimerización.

En el caso en el que la polimerización por apertura de anillo se lleva a cabo en presencia del catalizador de polimerización, se puede utilizar un iniciador de la polimerización. Entre los ejemplos del iniciador de la polimerización se incluyen, por ejemplo, un alcohol alifático superior, tal como decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, octadecanol, o alcohol láurico o similares; un alquilenglicol, tal como etilenglicol, propilenglicol; o similares. Se pueden utilizar solos o dos o más tipos combinados. La cantidad utilizada del iniciador de polimerización se puede ajustar según sea apropiado correspondiente al peso molecular del producto final deseado.

<Tiempo de polimerización y temperatura de polimerización>

El tiempo de polimerización del láctido es, de manera preferente, de 15 minutos a 10 horas y, de manera más preferente, de 30 minutos a 6 horas. Un tiempo de polimerización por debajo de 15 minutos puede dar lugar al caso en el que un polímero objetivo no se puede obtener debido a una reacción insuficiente, mientras que un tiempo de polimerización de más de 10 horas puede dar lugar al caso en el que aumenta la coloración o el grado de dispersión del polímero resultante o similares.

La temperatura de polimerización del láctido es, de manera preferente, de 150°C a 250°C, de manera más preferente, de 170°C a 230°C y, de manera aún más preferente, de 180 a 220°C. Una temperatura de reacción por debajo de 150°C puede no dar lugar a que se puede obtener el efecto de reducción del coste de producción de ácido poliláctico debido al progreso lento de la reacción. Una temperatura de reacción por encima de 250°C puede dar lugar al caso en el que no se puede obtener una proporción de polimerización elevada debido a que el control de la reacción resulta difícil y a la generación significativa de láctido mediante la despolimerización del polímero, o se podría incrementar de manera significativa la coloración del polímero resultante y, de este modo, podría limitar las aplicaciones del polímero resultante.

El láctido fundido se alimenta, de manera preferente, como mínimo, a un reactor que tiene características de flujo pistón con un ξ (τ) de la ECUACIÓN 1 anterior de 0,3 o menos, y se polimeriza de manera que la proporción de conversión (proporción de polimerización) de láctido líquida a la salida, obtenido del reactor que tiene características de flujo pistón en la etapa final, es del 90% o más. Es decir, en el caso en el que sólo se utiliza un reactor que tiene características de flujo pistón, es preferente que la proporción de conversión (proporción de polimerización) del láctido líquido a la salida de dicho reactor sea, de manera preferente, del 90% o más y, en el caso en el que se utiliza un conjunto de reactores que tienen características de flujo pistón, es preferente que la proporción de conversión (proporción de polimerización) del láctido líquido a la salida del reactor en la etapa final, entre los reactores que tienen características de flujo pistón, sea del 90% o más.

Dicha proporción de conversión (proporción de polimerización) es, de manera más preferente, del 95% o más.

<Adición de un estabilizador>

Mediante la adición de un estabilizador después de completar la reacción de polimerización del láctido, se puede evitar la disminución en el peso molecular en la recuperación del láctido sin reaccionar. Es preferente que el estabilizador se mezcle al líquido de salida del reactor de la última etapa en los reactores que tienen características de flujo pistón. Es decir, en el caso en el que sólo se utilice un reactor que tiene características de flujo pistón, es preferente que el estabilizador se mezcle al líquido de salida de dicho reactor, y en el caso en el que se utilice un conjunto de reactores que tienen características de flujo pistón, es preferente que se mezcle al líquido de salida del reactor de la última etapa entre los reactores que tienen características de flujo pistón.

La cantidad utilizada del estabilizador es, de manera preferente, del 0,0005 al 0,02% en masa y, de manera más preferente, del 0,001 al 0,01% en masa, con respecto a la sustancia de polímero resultante. Una cantidad utilizada por debajo del 0,0005% en masa puede dar lugar al caso en el que el efecto del estabilizador no se puede obtener

de manera suficiente. Por otro lado, una cantidad utilizada por encima del 0,02% en masa puede dar lugar al caso, dependiendo del tipo de estabilizador, en el que se deteriora la tonalidad del producto final, o se deteriora la estabilidad, tal como la resistencia a la hidrólisis, o similar.

5 Entre los ejemplos del estabilizador se incluyen, por ejemplo, un antioxidante fenólico, tal como 2,6-dimetilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-di-t-butilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-tri-t-butilfenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,2'-metilbis(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol), 3,5-di-t-butilcatecol, lignina, o similares. Entre ellos, son preferentes el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, el 2,4,6-tri-t-butilfenol o el 2,2'-metilbis(4-metil-6-t-butilfenol) por tener una baja volatilidad y una fácil manipulación. Además, en vista de la seguridad o la reducción de la carga medioambiental, también es preferente la utilización de lignina, que es un componente derivado de una planta.

Además, se puede añadir un agente de desactivación de tipo de ácido fosfórico como agente de desactivación del catalizador de polimerización después de completar la reacción de polimerización de láctido. Entre los ejemplos del agente de desactivación de tipo ácido fosfórico se incluyen, de manera preferente, por ejemplo, como mínimo, un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido pirofosfórico, ácido polifosfórico, éster alquílico de los mismos, éster arílico de los mismos y sales metálicas de los mismos. En términos de capacidad de desactivación del catalizador de polimerización, son preferentes el ácido fosfórico, el ácido fosforoso, el ácido pirofosfórico o el ácido polifosfórico.

20 Un procedimiento para mezclar de manera uniforme el estabilizador y/o el agente de desactivación incluye, por ejemplo, un procedimiento para utilizar el mismo tipo de máquina de mezcla que el reactor que tiene características de flujo pistón, un procedimiento para utilizar una máquina de mezcla dado a conocer en el documento JP-B-51-48581, o similares.

25 Un alto contenido de láctido en un polímero obtenido finalmente puede dar lugar al caso en el que se empeora la capacidad de procesamiento o se reduce la estabilidad del artículo moldeado resultante, en el moldeo hasta un producto final. Por lo tanto, es preferente extraer el láctido sin reaccionar después de mezclar el estabilizador y/ o el agente de desactivación. Como ejemplo de procedimiento para extraer el láctido de una sustancia polimérica, por ejemplo, existe un procedimiento para evaporar el láctido mediante calentamiento de una sustancia polimérica en un estado fundido en el interior de un aparato de despresurización. Y, en la evaporación del láctido, por ejemplo, en general no sólo se calienta la cantidad equivalente al calor latente en el interior o antes del aparato de despresurización, sino también se realiza la operación de disminuir la viscosidad mediante el aumento de temperatura del polímero o se realiza la mezcla o agitación en el aparato de despresurización para aumentar el área de evaporación. Sin embargo, como resultado, aumenta la temperatura del polímero, lo cual puede provocar la disminución del peso molecular o la coloración. Para evitar este problema y aumentar el efecto de extracción del láctido, así como para reducir la potencia de agitación, es preferente disminuir la viscosidad mediante la mezcla de un disolvente con un producto de reacción en un intervalo del 10 al 50% en masa. En este caso, como ejemplos de disolvente a utilizar, se incluyen, por ejemplo, un compuesto aromático, tal como tolueno, etilbenceno, o similares; un hidrocarburo alifático, tal como pentano, hexano, heptano, octano, o similares; un hidrocarburo alicíclico, tal como ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, o similares; un hidrocarburo halogenado, tal como diclorometano, cloroformo, dicloroetano, o similares; un disolvente de tipo éter, tal como 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, etilenglicol dimetil éter, anisol, o similares.

45 Como ejemplos de un aparato para extraer el láctido, se incluyen, por ejemplo, un aparato montado directamente con un intercambiador de calor en un depósito de despresurización tal como se ha dado a conocer en el documento JP-B-48-29797; un evaporador de película delgada, tal como Exeva (nombre comercial registrado) fabricada por Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd, un nombre comercial, Contro, fabricado por Hitachi Ltd.; o una extrusora, tal como HVR, un nombre comercial, fabricada por Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.; o similares. En el caso de utilizar una extrusora, la adición del estabilizador descrito anteriormente y la extracción del láctido se pueden realizar en el mismo aparato y, de este modo, es más preferente. La utilización de estos aparatos para extraer el láctido es capaz de disminuir más el láctido residual mediante la conexión de dos o más aparatos en serie.

55 En el procedimiento de producción de la presente invención, se puede utilizar, como mínimo, un reactor que tiene características de flujo pistón, sin embargo, mediante la utilización de dos o más de dichos reactores, se puede obtener una mayor proporción de polimerización.

Una estructura de ácido poliláctico obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención no está limitada de manera particular, y puede aceptarse cualquier estructura de ácido poliláctico, tal como ácido poli-L-láctico, en el que la unidad estructural es el ácido L-láctico; ácido poli-D-láctico, en el que la estructura que se utiliza es el ácido D-láctico; ácido poli-DL-láctico, en el que están presentes aleatoriamente una unidad de ácido L-láctico y una unidad de ácido D-láctico; un copolímero de bloques de ácido poliláctico compuesto por el bloque de ácido poli-L-láctico y el bloque de ácido poli-D-láctico en una proporción de composición arbitraria; o una sustancia mixta de los mismos, o similares.

65 El peso molecular promedio en peso del ácido poliláctico obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención es, de manera preferente, de 10.000 a 500.000, de manera más preferente, de 30.000 a 400.000

y, de manera aún más preferente, de 50.000 a 300.000. El peso molecular promedio en peso dentro del intervalo anterior es capaz de proporcionar un ácido poliláctico superior en resistencia mecánica y capacidad de procesamiento del moldeo. Cabe señalar que, en la presente invención, como peso molecular promedio en peso, debe adoptarse un valor convertido a poliestireno, medido mediante un procedimiento de GPC (cromatografía de permeación en gel). De manera más detallada, debe adoptarse un valor medido mediante un procedimiento descrito en los ejemplos.

El procedimiento de producción de la presente invención se puede utilizar de manera adecuada en la producción de ácido poliláctico estereocomplejo, que es una sustancia estereocompleja de ácido poliláctico compuesta por el bloque de ácido poli-L-láctico y el bloque de ácido poli-D-láctico en una proporción de composición arbitraria. En vista de la mayor resistencia mecánica, resistencia al calor y estabilidad térmica, es preferente que el ácido poliláctico estereocomplejo tenga características de alto peso molecular, alto punto de fusión y alta cristalinidad. Dado que el reactor que tiene características de flujo pistón a utilizar en la presente invención es capaz de estrechar la distribución del tiempo de residencia del monómero, se puede mantener la proporción de monómero en la carga tal como es como la proporción en masa del bloque, asimismo se puede incrementar la velocidad de reacción de la sustancia polimérica y, de este modo, se puede elevar adicionalmente el punto de fusión del copolímero de bloques de ácido poliláctico estereocomplejo resultante, y se puede obtener un polímero con una amarillez baja.

Es decir, un segundo aspecto de la presente invención es un procedimiento para producir ácido poliláctico estereocomplejo, compuesto de: (A1) una etapa para obtener ácido poli-L-láctico mediante la polimerización de L-láctido; (B1) una etapa para mezclar el ácido poli-L-láctico y D-láctido; y (C1) una etapa para polimerizar el D-láctido al ácido poli-L-láctico; en el que, como mínimo, una de las etapas (A1) y (C1) se realiza mediante el procedimiento de producción anterior para el ácido poliláctico. Además, un tercer aspecto de la presente invención es un procedimiento para producir ácido poliláctico estereocomplejo, compuesto de: (A2) una etapa para obtener ácido poli-D-láctico mediante la polimerización de D-láctido; (B2) una etapa para mezclar el ácido poli-D-láctico y L-láctido; y (C2) una etapa para polimerizar el L-láctido al ácido poli-D-láctico; en el que, como mínimo, una de las etapas (A2) y (C2) se realiza mediante el procedimiento de producción anterior para el ácido poliláctico

Mediante la polimerización, en primer lugar, de ácido poli-L-láctico o ácido poli-D-láctico con un peso molecular arbitrario utilizando L-láctido o D-láctido, la mezcla de láctido con diferente quiralidad del láctido utilizado en la polimerización anterior y la realización secuencial de la polimerización, se puede obtener un ácido poliláctico estereocomplejo que es una forma de un copolímero de bloque. En la presente realización, la cantidad de láctido sin reaccionar en el ácido poli-D-láctico o el ácido poli-L-láctico producido previamente influye en el punto de fusión del ácido poliláctico estereocomplejo obtenido finalmente. Sin embargo, mediante la producción, en primer lugar, del ácido poli-D-láctico o el ácido poli-L-láctico utilizando el reactor que tiene características de flujo pistón, se puede obtener una proporción de polimerización, de manera preferente, del 90% o más, y se puede reducir la cantidad del láctido sin reaccionar. Por lo tanto, resulta extremadamente raro que la presencia o ausencia de una etapa de extracción del láctido en la producción de ácido poliláctico estereocomplejo influya en la resistencia al calor de un producto, que se ha observado de manera convencional. Es ventajoso porque el punto de fusión del ácido poliláctico estereocomplejo obtenido finalmente también resulta ser, de manera preferente, de 200°C o más. Incluso al planchar a 160°C, o aún más (aproximadamente 180°C), en el caso en el que se aplica ácido poliláctico como fibra como una aplicación del ácido poliláctico, que se ha considerado habitualmente como inadecuado, el ácido poliláctico estereocomplejo obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención se puede aplicar ampliamente a un producto de fibra sin dañar la tela de fibras. Además, dado que tiene una buena tonalidad, también es posible la utilización para un material óptico o similar que requieran una transparencia elevada. Tal como se ha descrito anteriormente, se puede obtener un ácido que tiene características equivalentes en comparación con el ácido poliláctico estereocomplejo convencional.

En la producción de un copolímero de bloques de ácido poliláctico, tal como el ácido poliláctico estereocomplejo anterior, o similar, es preferente que el ácido poli-L-láctico o el ácido poli-D-láctico obtenidos en primer lugar se fundan en un depósito de fusión de polímeros (por ejemplo, -19- de la figura 1) y, a continuación, se introduzcan en el reactor que tiene características de flujo pistón utilizando una bomba de suministro de líquido (por ejemplo, -11b- de la figura 1).

Además, en la etapa de mezclar el ácido poli-L-láctico y el D-láctido o la etapa de mezclar el ácido poli-D-láctico y el L-láctido, que son las etapas (B1) y (B2), es preferente que la máquina de mezcla es un mezclador estático. La utilización del mezclador estático en la mezcla de una sustancia con una viscosidad tan alta y una sustancia de baja viscosidad, presenta la ventaja de un consumo de energía menor en comparación con un mezclador dinámico, así como un fácil mantenimiento. Entre los ejemplos específicos del mezclador estático se incluyen, por ejemplo, un mezclador estático SMX fabricado por SULZER Co., Ltd., un mezclador estático fabricado por Noritake Co., Ltd., un mezclador estático, ULTRA MIXER, fabricado por KOMAX Co., Ltd. o similar.

El ácido poliláctico estereocomplejo anterior obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención tiene, de manera preferente, un punto de fusión del cristal de estereocomplejo, de manera preferente, de 190°C a 250°C, de manera más preferente, de 195°C a 250°C y, de manera aún más preferente, de 200°C a 250°C, que se observa en un procedimiento de aumento de la temperatura repitiendo tres veces un programa compuesto

por un procedimiento de aumento de la temperatura de 30 a 250°C y un procedimiento de disminución de la temperatura 250 a 30°C, utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Además, la proporción del contenido de cristal de estereocomplejo de ácido poliláctico estereocomplejo obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención es, de manera preferente, del 80 al 100% en masa, de manera más preferente, del 90 al 100% en masa y, de manera aún más preferente, del 95 al 100% en masa. Además, la entalpía de fusión (ΔH_m) del cristal de estereocomplejo, que aparece de 190 a 250°C, de ácido poliláctico estereocomplejo obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención, es, de manera preferente, de 10 J/g o más, de manera más preferente, de 20 J/g o más y, de manera aún más preferente, de 30 J/g o más. Cuando el punto de fusión del cristal de estereocomplejo se encuentra dentro del intervalo anterior, mediante la repetición tres veces del programa indicado anteriormente, esto significa que sólo crece el cristal estereocomplejo, incluso mediante la repetición de la fusión y la cristalización. En el caso en el que el punto de fusión del cristal está por debajo de 190°C, que se observa en el procedimiento de aumento de la temperatura en el procedimiento de repetición de tres veces el programa anterior de fusión y cristalización, el rendimiento como ácido poliláctico estereocomplejo puede disminuir en algunos casos. Por otro lado, el punto de fusión del cristal por encima de 250°C puede dar lugar al caso en el que las características mecánicas o similares se deterioran a causa de la disminución en el peso molecular por la descomposición térmica del ácido poliláctico en el procesamiento de moldeo. Cabe señalar que como proporción del contenido de cristal de estereocomplejo en la presente invención, se debe adoptar un valor calculado mediante el procedimiento descrito en los ejemplos que se describirán más adelante.

Para que el ácido poliláctico estereocomplejo obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención muestre una mayor resistencia al calor, es preferente que el punto de fusión del cristal de estereocomplejo, la proporción del contenido del cristal de estereocomplejo, y la entalpía de fusión se encuentren dentro del intervalo de valores numéricos anterior.

La proporción en masa de una unidad de ácido L-láctico (un bloque de ácido poli-L-láctico) y una unidad de ácido D-láctico (un bloque de ácido poli-D-láctico) en el ácido poliláctico estereocomplejo obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención es, de manera preferente, la unidad de ácido L-láctico/la unidad de ácido D-láctico = 91/9 a 9/91. De manera más preferente, la unidad de ácido L-láctico/la unidad de ácido D-láctico = 85/15 a 15/85. La proporción en masa de la unidad de ácido L-láctico y la unidad de ácido D-láctico fuera del intervalo puede dar lugar al caso en el que la proporción de contenido de cristal de estereocomplejo en el ácido poliláctico resultante disminuye ampliamente.

Cabe señalar que, en el reactor que tiene características de flujo pistón a utilizar en la presente invención, también se puede producir un copolímero mediante la copolimerización de láctido y un monómero distinto del láctido. Como ejemplos de una unidad de composición derivada de un compuesto distinto del ácido láctico, que puede estar contenido en el copolímero, se incluyen, de manera preferente, por ejemplo, una unidad derivada de un ácido dicarboxílico, una unidad derivada de un alcohol polivalente, una unidad derivada de un ácido hidroxycarboxílico o una unidad derivada de una lactona, así como una unidad derivada de un poliéster, una unidad derivada de un poliéter, o una unidad derivada de un policarbonato, obtenida a partir de estas unidades de composición, o similares. Sin embargo, no debe limitarse a las mismas.

Entre los ejemplos del ácido dicarboxílico se incluyen, de manera preferente, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido tereftálico, ácido isoftálico o similares. Entre los ejemplos del alcohol polivalente se incluyen, de manera preferente, por ejemplo, un alcohol polivalente alifático, tal como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, glicerina, sorbitán, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol o polipropilenglicol, o similares; un alcohol polivalente aromático en el que el etilenglicol está en aducción al bisfenol, o similar. Entre los ejemplos del ácido hidroxycarboxílico se incluyen, de manera preferente, por ejemplo, ácido glicólico, ácido hidroxibutírico o similares. Entre los ejemplos de la lactona descrita anteriormente se incluyen, de manera preferente, por ejemplo, glicólido, ϵ -caprolactona glicólido, ϵ -caprolactona, β -propiolactona, δ -butirolactona, β -butirolactona, γ -butirolactona, pivalolactona, δ -valerolactona o similares.

El peso molecular promedio en peso y/o la distribución de peso molecular del ácido poliláctico obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención se puede controlar mediante la cantidad del catalizador de polimerización y/o el iniciador de la polimerización, junto con la temperatura de polimerización. Sin embargo, en el caso en el que se utilizan dos o más reactores que tienen características de flujo pistón, el peso molecular promedio en peso y/o distribución de peso molecular del ácido poliláctico se pueden controlar también mediante el control de la distribución del tiempo de residencia de la mezcla de reacción dentro de dichos reactores.

De manera particular, la distribución del tiempo de residencia de la mezcla de reacción se puede controlar mediante el suministro, como mínimo, de una parte del líquido de salida del reactor -33b- a una entrada del reactor -33a- utilizando, por ejemplo, una bomba de suministro de líquido -51b- y una tubería -52- mostradas en la figura 5. En la presente invención, sin limitarse a una realización de la figura 5, se puede adoptar cualquier realización en la que, como mínimo, una parte del líquido, como mínimo, de un reactor que tiene características de flujo pistón, se suministra a una entrada, como mínimo, de un reactor que tiene características de flujo pistón. Por ejemplo, puede

ser una forma realización en la que el líquido de salida del reactor -33b- de la figura 5 se suministra a una entrada de los reactores -33a- y -33b-.

Además, la distribución del tiempo de residencia de la mezcla de reacción también se puede controlar, por ejemplo, tal como se muestra en la figura 6, mediante el suministro, como mínimo, de una parte del líquido de entrada de un reactor -43a-, a una entrada de un reactor -43c-, utilizando una bomba de suministro de líquido -61- y una tubería -62-. En la presente invención, sin limitarse a la realización de la figura 6, se puede adoptar cualquier realización en la que, como mínimo, una parte del líquido de entrada, como mínimo, de un reactor que tiene características de flujo pistón, se suministra a una entrada, como mínimo, de un reactor que tiene características de flujo pistón en la etapa posterior. Por ejemplo, puede ser una realización en la que el líquido de salida del reactor -43a- de la figura 6 se suministra a una entrada de los reactores -43b- y -43c-.

Adicionalmente, se pueden utilizar combinadas una realización en la que, como mínimo, una parte del líquido de salida de dicho, como mínimo, un reactor anterior que tiene características de flujo pistón se devuelve a una entrada, como mínimo, de un reactor que tiene características de flujo pistón, y una realización en la que, como mínimo, una parte del líquido de salida de dicho, como mínimo, un reactor anterior que tiene características de flujo pistón se devuelve a una entrada, como mínimo, de un reactor que tiene características de flujo pistón en la etapa posterior.

El ácido poliláctico obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención se puede añadir con los aditivos habituales dentro de un intervalo que no altere las características de los mismos; por ejemplo, se pueden añadir, según se desee, un plastificante, un antioxidante, un fotoestabilizador, un absorbente de ultravioleta, un estabilizador térmico, un lubricante, un agente de desmoldeo, diversas cargas, un agente antiestático, un retardante de llama, un agente espumante, un agente antibacteriano y antifúngico, un agente de nucleación, un agente colorante, incluyendo colorantes y pigmentos.

El ácido poliláctico obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención puede moldearse mediante un procedimiento conocido de manera convencional, tal como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por soplado, moldeo de espuma, moldeo por compresión o un moldeo al vacío. Como ejemplos de un artículo moldeado obtenido mediante el procedimiento de moldeo anterior, se incluyen, por ejemplo, películas, láminas, fibras, prendas de vestir, telas no tejidas, materiales agrícolas, materiales de jardinería, materiales de pesca, materiales de construcción e ingeniería civil, papelería, artículos médicos, partes eléctricas y electrónicas, o similares.

EJEMPLOS

La presente invención se explicará de manera específica a continuación con referencia a los ejemplos, sin embargo, la presente invención no debe limitarse a estos ejemplos. Cabe señalar que el contenido de agua en un sistema de reacción antes del inicio de una reacción de polimerización, el peso molecular promedio en peso y la distribución de peso molecular del polímero resultante, la pureza óptica del polímero resultante, la proporción de conversión de láctido, las características térmicas del polímero resultante, la proporción de contenido de cristal de estereocomplejo del polímero resultante, y la tonalidad del polímero resultante, mostrados en cada ejemplo, se midieron mediante los procedimientos siguientes.

(1) Contenido de agua en el interior de un sistema de reacción

Se midió mediante el procedimiento de valoración volumétrica de Karl-Fischer. Las condiciones de medición se muestran en la siguiente tabla 1.

[TABLA 1]

Instrumento de medición: MKS-510, un medidor de la humedad de Karl-Fischer, fabricado por Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.

Sistema de medición: Un procedimiento de valoración volumétrica

Solución de valoración: Hydranal Composite 5K

Disolvente de deshidratación: disolvente CE, producido por Hayashi Pure Chemical Ind., Ltd.

Procedimiento de medición: se pesaron de manera precisa 5 g de una muestra, se cargaron en el medidor de humedad en un estado que no contenía agua, se disolvieron en un agente de deshidratación mediante agitación durante 5 minutos, a continuación, se valoraron.

(2) Peso molecular promedio en peso, peso molecular promedio en número y distribución de peso molecular

Se midieron los valores convertidos a poliestireno mediante un procedimiento de GPC. Las condiciones de medición,

ES 2 556 652 T3

tales como el instrumento de medición, son tal como se muestran en la siguiente tabla 2. La distribución de peso molecular se calculó a partir del peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn) medidos según la siguiente ECUACIÓN (4).

5 [TABLA 2]

Detector: RID-10A (refractómetro diferencial), fabricado por Shimadzu Corp.

Bomba: LC-6A, fabricada por Shimadzu Corp.

10

Horno: CTO-6A, fabricado por Shimadzu Corp.

Aparato de registro: CR-7A, fabricado por Shimadzu Corp.

15 Cálculo del peso molecular: programa de GPC para CR-7A, fabricado por Shimadzu Corp.

Columna: TSKgel-G2000HXL, TSKgelG3000HXL, TSKgel-4000HXL, TSKgel-G5000HXL y TSKguardcolumn HXL-L, conectadas en serie, cada una fabricada por Tosoh Corp.

20 Eluyente: cloroformo (para HPLC, producido por Junsei Chemical Co., Ltd.)

Procedimiento de medición: se cargaron 20 µl de una solución de una muestra, se disolvieron en cloroformo en una concentración de 20 mg/ml, se cargaron en condiciones de una temperatura del horno de 40°C, caudal del eluyente de 1,0 ml/min, y se midió. Se midió el ácido poliláctico estéreo bloque en condiciones similares a las anteriores, mediante su disolución en un disolvente mixto de cloroformo/HFIP = 9/1.

25

[FÓRMULA 4]

30 Distribución de peso molecular =
$$\frac{\text{peso molecular promedio en peso (Mw)}}{\text{peso molecular promedio en número (Mn)}} \quad (4)$$

(3) Proporción de conversión (proporción de polimerización) del láctido

35 Se midió el % en masa de láctido (LTD) en el polímero resultante utilizando cromatografía de gases, y se calculó la proporción de conversión (proporción de polimerización) del mismo según la siguiente ECUACIÓN (5). Las condiciones del cromatógrafo de gases se muestran en la siguiente tabla 3. Cabe señalar que el número de moles de láctido en el polímero se obtuvo mediante la conversión del % en masa de láctido obtenido mediante la medición, en base a la masa de un polímero en el caso en el se recupera el 100% del polímero.

40

[TABLA 3]

Aparato: GC-14B, fabricado por Shimadzu Corp.

45 Detector: FID

Presión de hidrógeno: 60 kPa

Presión de aire: 50 kPa

50

Temperatura del detector: 200°C

Temperatura del horno de columna: 175°C

55 Temperatura de inyección: 200°C

Gas portador: helio

Caudal del gas portador: 50 ml/min

60

Columna: preparada mezclando la malla TPA60-80 FAL-M10% Shimalite (marca registrada) y la malla TA 60-80 Tenax (marca registrada), en una proporción en volumen de 1: 1, y llenando la mezcla en una columna de vidrio que tiene un diámetro interior de 2,6 mm y una longitud de 1,5 m.

65 Registrador: CR-7A, fabricado por Shimadzu Corp.

Procedimiento de determinación cuantitativa: se cargó 1 µl de una solución para la medición, que se obtuvo mediante la disolución de un polímero añadido con 0,58 g de trietilenglicol, como sustancia patrón interno, con respecto a 1 g de una muestra de polímero, en 25 ml de cloroformo.

5 [FÓRMULA 5]

$$\text{Proporción de conversión (\%)} = \frac{(\text{número de moles de LTD antes de la polimerización}) - (\text{número de moles de LTD en un polímero})}{(\text{número de moles de LTD antes de la polimerización})} \times 100 \quad \text{-- 5}$$

10 (4) Características térmicas del polímero resultante

15 Se utilizó un calorímetro de barrido diferencial (DSC-60, fabricado por Shimadzu Corp.). Se colocaron 10 mg de una muestra en una bandeja de aluminio para medir la temperatura de fusión del homocristal (T_{mh}), el calor de fusión del homocristal (ΔH_{mh}), la temperatura de fusión del cristal de estereocomplejo (T_{ms}) y el calor de fusión del cristal de estereocomplejo (ΔH_{ms}) en flujo de gas de nitrógeno de 50 ml/min, en las condiciones de la siguiente tabla 4. La entalpía de fusión de cada cristal se calculó mediante el área de una región rodeada por el máximo de fusión del cristal y la línea base aparecida en el gráfico de la DSC (calorimetría de barrido diferencial).

20 [TABLA 4]

(a) Aumentar la temperatura desde 30°C hasta 250°C a un flujo de 10°C/min

25 (b) Enfriar hasta 30°C a un flujo de -10°C/min, después de alcanzar 250°C

(c) Repetir las etapas (a) y (b) anteriores tres veces

30 (5) Proporción del contenido de cristal de estereocomplejo del polímero resultante

35 La proporción del contenido de cristal de estereocomplejo se calculó a partir del calor de fusión del homo cristal (ΔH_{mh}) que aparece de 150 a 190°C y el calor de fusión del cristal de estereocomplejo (ΔH_{ms}) que aparece de 190-250°C, obtenidos en la práctica a partir de la DSC, según la siguiente ECUACIÓN (6), suponiendo que el calor de fusión del homocristal (ΔH_{mh}⁰) del copolímero de bloques de ácido poliláctico con el 100% de cristalización es de -203,4 J/g y el calor de fusión del cristal de estereocomplejo (ΔH_{ms}⁰) del copolímero de bloques de ácido poliláctico con el 100% de cristalización es de -142 J/g, en la calorimetría diferencial de barrido anterior.

[FÓRMULA 6]

$$\text{Proporción de contenido del cristal de estereocomplejo (\% en masa)} = \frac{\frac{\Delta H_{ms}}{\Delta H_{ms}^0}}{\frac{\Delta H_{mh}}{\Delta H_{mh}^0} + \frac{\Delta H_{ms}}{\Delta H_{ms}^0}} \times 100 \quad \text{-- (6)}$$

40 (6) Pureza óptica

45 La pureza óptica se determinó a partir de la proporción de composición de ácido L-láctico y ácido D-láctico que componen el ácido poliláctico. A 0,1 g de una muestra, se añadieron 5 ml de una solución de hidróxido sódico 5N (5 mol/l) y 2,5 ml de isopropanol, se hidrolizó bajo agitación mediante calentamiento a 30°C y, a continuación, se neutralizó con ácido sulfúrico 1N (0,5 ml/l). La concentración se ajustó mediante dilución de 1 ml de la solución neutralizada resultante a 25 veces. Esta solución se cargó en una cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) para calcular las áreas de los picos de ácido L-láctico y ácido D-láctico detectados utilizando luz UV (una longitud de onda de 254 nm). Las condiciones de medición de HPLC se muestran en la siguiente tabla 5. Además, la pureza óptica (% ee) se calculó mediante la siguiente ECUACIÓN (7) a partir de la proporción en masa de L-láctico [L] (%) y la proporción en masa de D-láctico [D] (%) calculadas a partir de las áreas de los picos.

50 [TABLA 5]

55 Bomba: LC-6A, fabricada por Shimadzu Corp.

Detector: SPD-6AV, fabricado por Shimadzu Corp.

60 Horno: CTO-6A, fabricado por Shimadzu Corp.

Aparato de registro: CR-5A, fabricado por Shimadzu Corp.

Columna: SUMICHIRAL OA-5000, fabricado por Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.

Eluyente: Una solución acuosa de 1 mmol de sulfato de cobre

5 Procedimiento de medición: se cargaron 20 µl de una solución de una muestra, se disolvieron en agua en una concentración de 20 mg/ml, en condiciones de una temperatura del horno de 40°C, una longitud de onda del detector de 254 nm, y un caudal del eluyente de 1,0 ml/min.

10 [FÓRMULA 7]

$$\text{Pureza óptica (\% ee)} = 100 \times \frac{|[L]-[D]|}{[L]+[D]} \quad \text{--- (7)}$$

(7) Tonalidad del polímero resultante

15 Se disolvió 1 g del polímero resultante en 10 ml de un disolvente mixto de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol y cloroformo (proporción en volumen 1:1), que se colocó en una celda de cuarzo con un paso de luz de 1 cm, se escaneó en condiciones de un ángulo de visión de 2 grados, una fuente de luz de C, un intervalo de longitud de onda de 780 a 360 nm, utilizando UV-2550, fabricado por Shimadzu Corp., para calcular la amarillez con respecto a JIS Z8730 y JIS K7105, utilizando un software de medición del color.

(Ejemplo 1: producción de ácido poli-L-láctico)

25 Se cargaron 600 kg de L-láctido (fabricado por Musashino Chemical Laboratory, Ltd.), 30 g de octilato de estaño (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 1.500 g de alcohol láurico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un depósito de pretratamiento de 1.000 l y se secaron a 40°C, a $1,33 \times 10^3$ Pa (10 mm Hg) durante 30 minutos. A continuación, se liberó un estado despresurizado y se sustituyó por nitrógeno que tenía una pureza del 99,999% en masa. Esta operación de despresurización y operación de sustitución con nitrógeno se repitieron tres veces como tratamiento previo. El contenido de agua del L-láctido después del tratamiento previo fue de 20 ppm.

35 A continuación, en un depósito de fusión de láctido de 15 l equipado con paletas Max Blend (nombre comercial registrado), tal como se muestra en la figura 7, que se cubrió con nitrógeno con una pureza del 99,999%, en primer lugar, se suministró el L-láctido anterior a un flujo de 11,8 kg/h a través de un alimentador. Mientras se fundía el L-láctido, se extrajo a un flujo de 11,8 kg/h mediante una bomba de alimentación de láctido fundido y se suministró a un precalentador. Después de calentar a 200°C mediante el precalentador, se suministró al primer reactor para polimerizar adicionalmente en el segundo reactor y el tercer reactor. Como primer reactor, segundo reactor y tercer reactor, se utilizó un reactor de 16,8 l que tenía características de flujo pistón con la forma mostrada en la figura 2. Cada ξ (τ) del primer reactor, el segundo reactor y el tercer reactor fue de 0,28. Además, la ξ (τ) del sistema de reacción completo fue de 0,16. Cabe señalar que se ajustó la temperatura del medio de calentamiento que circulaba por la camisa y el serpentín de enfriamiento, de manera que la temperatura de polimerización del primer reactor, el segundo reactor y el tercer reactor alcanzaba los 200°C. Además, como precalentador, se utilizó un mezclador estático provisto de una camisa, que se calentó hasta la temperatura deseada mediante el ajuste de la temperatura del medio de calentamiento mediante la circulación del medio de calentamiento de manera similar al reactor. La proporción de conversión (proporción de polimerización) del láctido de la sustancia polimérica obtenida en el tercer reactor, después de alcanzar el estado estacionario, fue del 96,5%, el Mw fue de 179.000, el Mn fue de 118.000 y la distribución de peso molecular fue de 1,52. Además, la amarillez con respecto a JIS K7105 fue de 0,65.

(Ejemplo 2: Síntesis de un copolímero de bloques de ácido poliláctico estereocomplejo)

50 <Producción de ácido poli-D-láctico>

55 El ácido poli-D-láctico se produjo de manera similar al ejemplo 1, a excepción de que se utilizó D-láctido (fabricado por Musashino Chemical Laboratory, Ltd.) en lugar de L-láctido, y la cantidad utilizada de alcohol láurico se varió a 5.400 g. Se utilizó el reactor de 16,8 l que tenía las características de flujo pistón con la forma mostrada en la figura 2. Cada ξ (τ) del primer reactor, el segundo reactor y el tercer reactor fue de 0,28. Además, la ξ (τ) del sistema de reacción completo fue de 0,16. El ácido poli-D-láctico obtenido del tercer reactor después de alcanzar el estado estacionario se sustituyó, en primer lugar, por nitrógeno que tenía una pureza del 99,999% en masa y se almacenó en un depósito de fusión de polímero que circulaba con un medio de calentamiento de 200°C por una camisa. La proporción de conversión del láctido del ácido poli-D-láctico resultante fue del 95,9%, el Mw fue de 56.850, el Mn fue de 36.850 y la distribución de peso molecular fue de 1,54. Además, la amarillez con respecto a JIS K7105 fue de 0,64.

<Producción de un copolímero de bloques de ácido poliláctico estereocomplejo>

Se cargaron 600 kg de L-láctido (producido por Musashino Chemical Laboratory, Ltd.) y 30 g de octilato de estaño (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un depósito de pretratamiento de 1.000 l y se secaron de manera similar al ejemplo 1.

A continuación, en un depósito de fusión de 15 l equipado con paletas Max Blend (nombre comercial registrado), tal como se muestra en la figura 7, que se cubrió con nitrógeno con una pureza del 99,999%, se suministró de manera continua el L-láctido anterior a un flujo de 8,26 kg/h a través de un alimentador. Mientras se fundía el L-láctido, se suministró a una máquina mezcladora a través de un precalentador a un flujo de 8,26 kg/h mediante una bomba de alimentación de láctido fundido durante su extracción. Se calentó hasta 200°C en el precalentador. Por otro lado, el ácido poli-D-láctico anterior producido se suministró a la máquina de mezcla a un flujo de 3,54 kg/h desde el tanque de fusión del polímero; se suministró al primer reactor la solución de polimerización mezclada utilizando la máquina de mezcla para la polimerización; y se realizó una polimerización adicional en el segundo reactor y el tercer reactor. Como máquina de mezcla, se utilizó el mezclador estático de tipo SMX fabricado por SULZER Co., Ltd., y como primer reactor, segundo reactor y tercer reactor, se utilizó un reactor de 16,8 l que tenía características de flujo pistón con la forma mostrada en la figura 2. Cada ξ (τ) del primer reactor, el segundo reactor y el tercer reactor fue de 0,28. Además, la ξ (τ) del sistema de reacción completo fue de 0,16.

Cabe señalar que se ajustó la temperatura del medio de calentamiento que circulaba por la camisa y el serpentín de enfriamiento, de manera que la temperatura de polimerización del primer reactor, el segundo reactor y el tercer reactor alcanzaba los 200°C. La proporción de conversión del láctido de la sustancia polimérica obtenida en el tercer reactor, después de alcanzar el estado estacionario, fue del 96,5%, el Mw fue de 177.900, el Mn fue de 116.000 y la distribución de peso molecular fue de 1,53. Además, el punto de fusión de la sustancia estereocompleja, obtenida mediante medición de la DSC, fue de 205°C, y la proporción de contenido de cristal de estereocomplejo fue del 100% en masa y la amarillez con respecto a JIS K7105 fue de 0,68.

(Ejemplo comparativo 1: síntesis de ácido poli-L-láctico utilizando el reactor de tipo CSTR)

La polimerización del ácido poli-L-láctico se llevó a cabo en un aparato similar en condiciones similares a las del ejemplo 1, a excepción de que se utilizaron tres reactores de tipo CSTR (-83a-, -83b-, -83c-) con una capacidad de 16,8 l, mostrados en la figura 8, en lugar del primer reactor, el segundo reactor, y el tercer reactor, tal como se muestran en la figura 2. Tal como se muestra en la figura 8, el primer reactor -83a- utilizaba una paleta de agitación del tipo de cinta doble helicoidal y el segundo reactor -83b- y el tercer reactor -83c- utilizaban una paleta Logborn (nombre comercial registrado), fabricados por Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd. Cada ξ (τ) del primer reactor, el segundo reactor y el tercer reactor fue de 0,7. Además, la ξ (τ) del sistema de reacción completo fue de 0,41.

La proporción de conversión del láctido de la sustancia polimérica obtenida en el tercer reactor, después de alcanzar el estado estacionario, fue del 93,2%, el Mw fue de 163.600, el Mn fue de 99.500 y la distribución de peso molecular fue de 1,64. La amarillez medida con respecto a JIS K7105 fue de 0,71. En comparación con el ejemplo 1, disminuyó la proporción de conversión del láctido, se observó falta de uniformidad en el peso molecular, la distribución de peso molecular era amplia y la coloración era intensa.

(Ejemplo comparativo 2: síntesis de ácido poliláctico estereocomplejo utilizando el reactor de tipo CSTR)

<Producción de ácido poli-D-láctico>

La polimerización del ácido poli-D-láctico se llevó a cabo en un aparato similar en condiciones similares a las del ejemplo 2, a excepción de que se utilizaron tres reactores de tipo CSTR (-83a-, -83b-, -83c-) con una capacidad de 16,8 l, y la forma mostrada en la figura 8, en lugar del primer reactor, el segundo reactor, y el tercer reactor, tal como se muestran en la figura 2. Cada ξ (τ) del primer reactor, el segundo reactor y el tercer reactor fue de 0,7. La ξ (τ) del sistema de reacción completo fue de 0,41. La proporción de conversión del láctido de la sustancia polimérica obtenida en el tercer reactor -83c-, después de alcanzar el estado estacionario, fue del 93,4%, el Mw fue de 54.850, el Mn fue de 34.250 y la distribución de peso molecular fue de 1,60.

<Producción de un copolímero de bloques de ácido poliláctico estereocomplejo>

La polimerización del ácido poliláctico estereocomplejo se llevó a cabo en condiciones similares a las del ejemplo 2, a excepción de que se utilizaron tres reactores de tipo CSTR (-83a-, -83b-, -83c-) con una capacidad de 16,8 l, mostrados en la figura 8, en lugar del primer reactor, el segundo reactor, y el tercer reactor, tal como se muestran en la figura 2. Cada ξ (τ) del primer reactor, el segundo reactor y el tercer reactor fue de 0,7. La ξ (τ) del sistema de reacción completo fue de 0,41. La proporción de conversión del láctido de la sustancia polimérica obtenida en el tercer reactor -83c-, después de alcanzar el estado estacionario, fue del 93,2%, el Mw fue de 166.400, el Mn fue de 101.000 y la distribución de peso molecular fue de 1,65. Además, el punto de fusión de la sustancia estereocompleja, obtenida mediante medición de la DSC, fue de 198°C, y la proporción de contenido de cristal de

estereocomplejo fue del 100% en masa. La amarillez medida con respecto a JIS K7105 fue de 0,73. En comparación con el ejemplo 2, disminuyó la proporción de conversión del láctido, se observó falta de uniformidad en el peso molecular, la distribución de peso molecular era amplia, el punto de fusión de la sustancia estereocompleja resultante era bajo y la coloración era intensa.

5

Los resultados de los ejemplos 1 y 2, junto con los ejemplos comparativos 1 y 2, se resumen en las siguientes tablas 6 a 8. Cabe señalar que la tabla 6 es un resultado del análisis de los polímeros obtenidos en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1; la tabla 7 es un resultado del análisis de los polímeros obtenidos en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2; y la tabla 8 es un resultado del análisis de las características térmicas de los polímeros obtenidos en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2.

10

[TABLA 6]

	Proporción de conversión de láctido (%)	Mw	Mn	Mw/Mn	Pureza óptica (%ee)	Amarillez
Ejemplo 1	96,5	179.000	118.000	1,52	99,7	0,65
Ejemplo Comparativo 1	93,2	163.600	99.500	1,64	99,3	0,71

[TABLA 7]

	Después de la primera etapa de polimerización					Después de la segunda etapa de polimerización				
	Proporción de conversión de láctido (%)	Mw	Mn	Mw/Mn	Pureza óptica (%)	Proporción de conversión de láctido (%)	Mw	Mn	Mw/Mn	Amarillez
Ejemplo 2	96,3	56.850	36.850	1,54	99,6	96,5	177.900	116.000	1,53	0,68
Ejemplo Comparativo 2	93,4	54.500	33.000	1,65	99,2	93,2	166.400	101.000	1,65	0,73

[TABLA 8]

	ΔH_mh (J/g)	ΔH_mh (J/g)	T_mh (°C)	T_mh (°C)	Proporción de contenido de cristal estereocomplejo (%)
Ejemplo 2	n.d.	35,2	n.d.	205,3	100
Ejemplo Comparativo 2	2,4	28,4	175,6	198,4	92,2

(Nota) n.d.: No detectado

Cabe señalar que la presente solicitud se basa en la solicitud de patente japonesa No. 2009-146825, presentada el 19 de junio de 2009, cuyo contenido se incorpora a la presente por referencia en su totalidad a la presente solicitud.

DESCRIPCIÓN DE LOS NÚMEROS DE REFERENCIA

- 5 -10a-, -30a-, -40a-, -80a- Tanque de pretratamiento de láctido
-10b-, -30b-, -40b-, -80b- Alimentador,
-10c-, -30c-, -40c-, -80c- Depósito de fusión de láctido,
-11a-, -11b-, -31a-, -31b-, -41a-, -41b-, -51a-, -51b-, -61- Bomba de suministro de líquido,
- 10 -12a-, -32a-, -42a-, -82a- Intercambiador de calor,
-12b-, -32b-, -42b-, -82b- Máquina de mezcla,
-13a-, -33a-, -43a-, -83a- Primer reactor,
-13b-, -33b-, -43b-, -83b- Segundo reactor,
-13c-, -33c-, -43c-, -83c- Tercer reactor,
- 15 -14-, -34-, -44-, -74- Camisa,
-15-, -35-, -45-, -75- Eje de rotación,
-16-, -36-, -46-, -76- Cojinete,
-17-, -37-, -47- Grupo de tubos de enfriamiento,
-18-, -38-, -48- Paleta de agitación,
- 20 -19-, -39-, -49-, -89- Depósito de fusión de polímero,
-52-, -62- Tubería,
-78- Paleta Max Blend (nombre comercial registrado),
-131c-, -331c-, -431-c Salida del reactor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir ácido poliláctico mediante la polimerización de láctido fundido utilizando, como mínimo, un reactor que tiene características de flujo pistón con una $\xi(\tau)$, calculada a partir de la siguiente ECUACIÓN (1), de 0,3 o menos:

[FÓRMULA 1]

$$\xi(\tau) = \int_0^{\infty} (E(\tau) \times ABS(1-\tau)) d\tau \quad (1)$$

en la ECUACIÓN (1), E (τ) es una función de distribución del tiempo de residencia determinado mediante la respuesta al impulso de jarabe de almidón con una viscosidad de 3 Pa-s, y τ es la proporción entre el tiempo transcurrido θ y el tiempo de residencia promedio θ_0 .

2. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 1, que comprende además un reactor de tipo tanque de mezcla completa, como recipiente de polimerización preliminar, en una etapa más anterior que el reactor que tiene características de flujo pistón.

3. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 1 ó 2, en el que la fusión del láctido se realiza utilizando un aparato con capa de gas inerte con una pureza del 99,9% en masa o más para obtener el láctido fundido.

4. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 1, en el que la temperatura de fusión del láctido es de 120°C o menos, y el tiempo de fusión es de 2 horas o menos.

5. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 1, en el que la proporción de conversión del láctido del líquido de salida, obtenido del reactor que tiene características de flujo pistón en la etapa final, es del 90% o más.

6. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 1, en el que se añade adicionalmente un estabilizador al líquido de salida obtenido del reactor que tiene características de flujo pistón en la etapa final.

7. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 1, en el que el reactor que tiene características de flujo pistón comprende:
un recipiente cilíndrico largo en la dirección de flujo;
una etapa o múltiples etapas de paletas de agitación que se extienden en dirección vertical en relación al eje de agitación; y
un tubo de enfriamiento dispuesto en el interior del recipiente.

8. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 1, en el que el reactor, que tiene características de flujo pistón, comprende:
un recipiente cilíndrico largo en la dirección de flujo; y
un elemento mezclador estático dispuesto en el interior del recipiente.

9. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 8, caracterizado porque el elemento mezclador estático tiene la función de eliminar el calor de reacción mediante el paso de un medio de enfriamiento por el interior.

10. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 1, utilizando, como mínimo, dos reactores que tienen características de flujo pistón, en el que se suministra, como mínimo, una parte del líquido de salida, como mínimo, de un reactor que tiene las características de flujo pistón a una entrada, como mínimo, de un reactor que tiene las características de flujo pistón.

11. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 1, utilizando, como mínimo, dos reactores que tienen características de flujo pistón, en el que se suministra, como mínimo, una parte del líquido de entrada, como mínimo, de un reactor que tiene las características de flujo pistón a una entrada, como mínimo, de un reactor que tiene las características de flujo pistón en una etapa posterior.

12. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 1, que comprende además cargar un láctido en un depósito de pretratamiento de láctido antes de que se funda el láctido, se seque a presión reducida y, a continuación, se seque hasta que el contenido de agua alcance 50 ppm o menos, mediante la repetición de las operaciones de despresurización y presurización con gas inerte que tiene una pureza, de manera preferente, del 99,9% en masa o más, de manera que la concentración de oxígeno es del 0,1% en masa o menos.

FIG.1

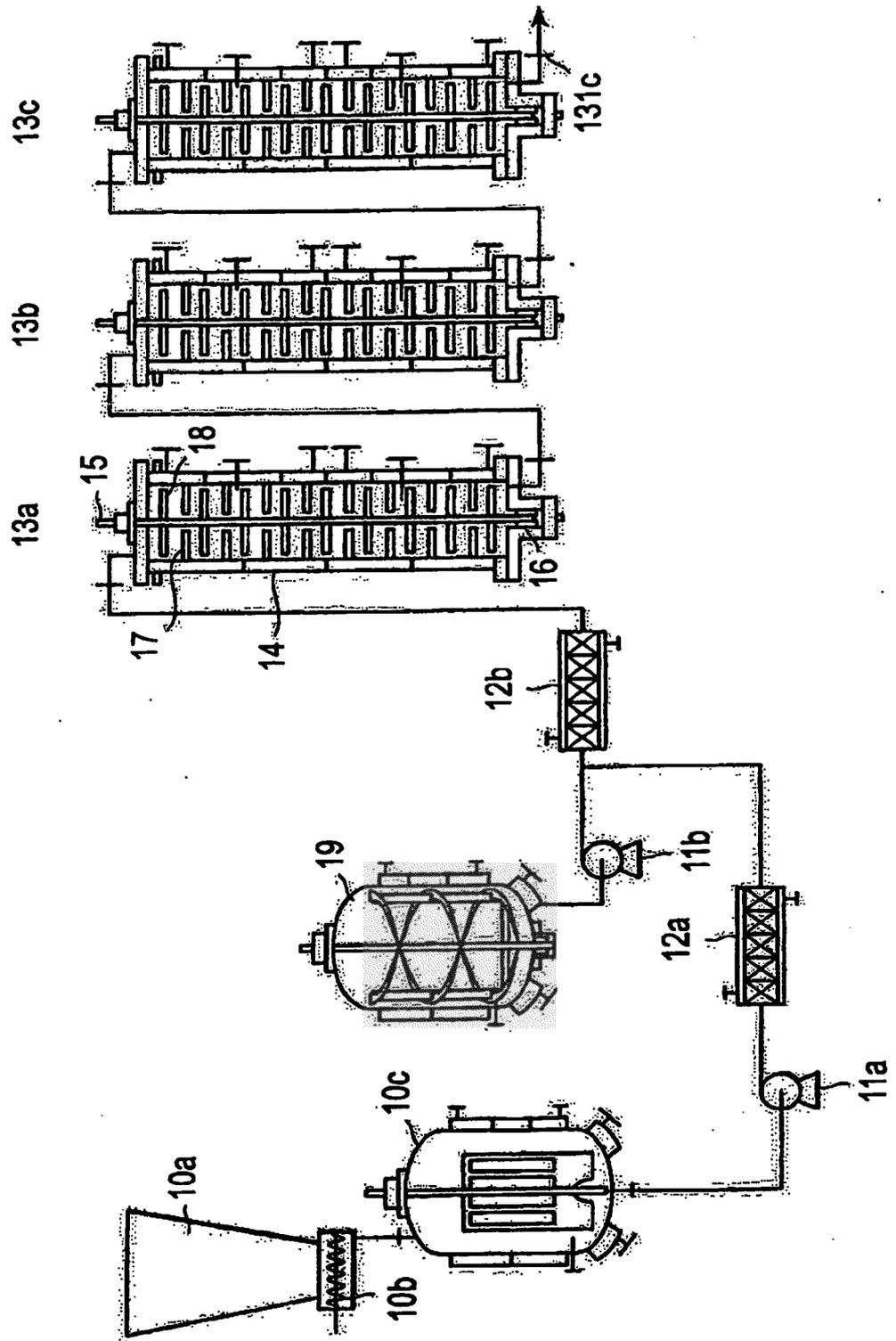


FIG.2A

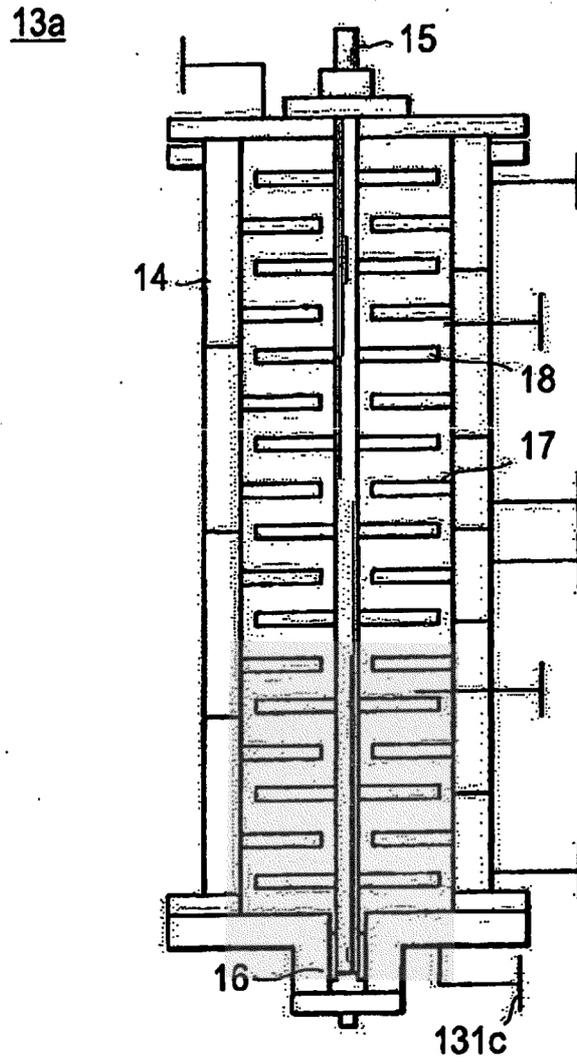


FIG.2B

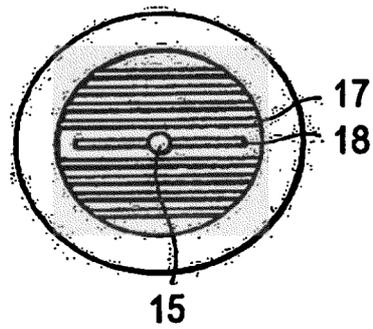
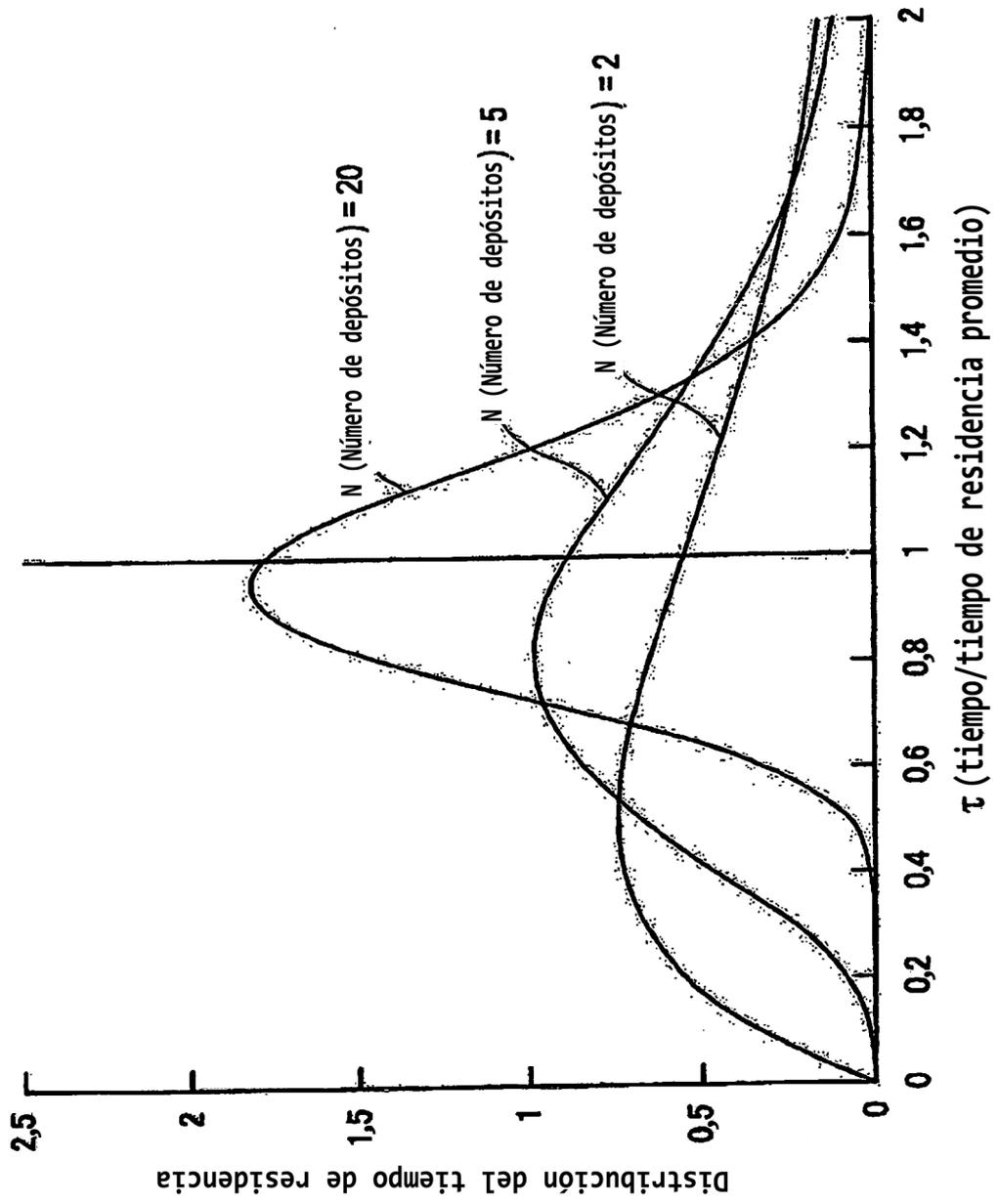


FIG.3



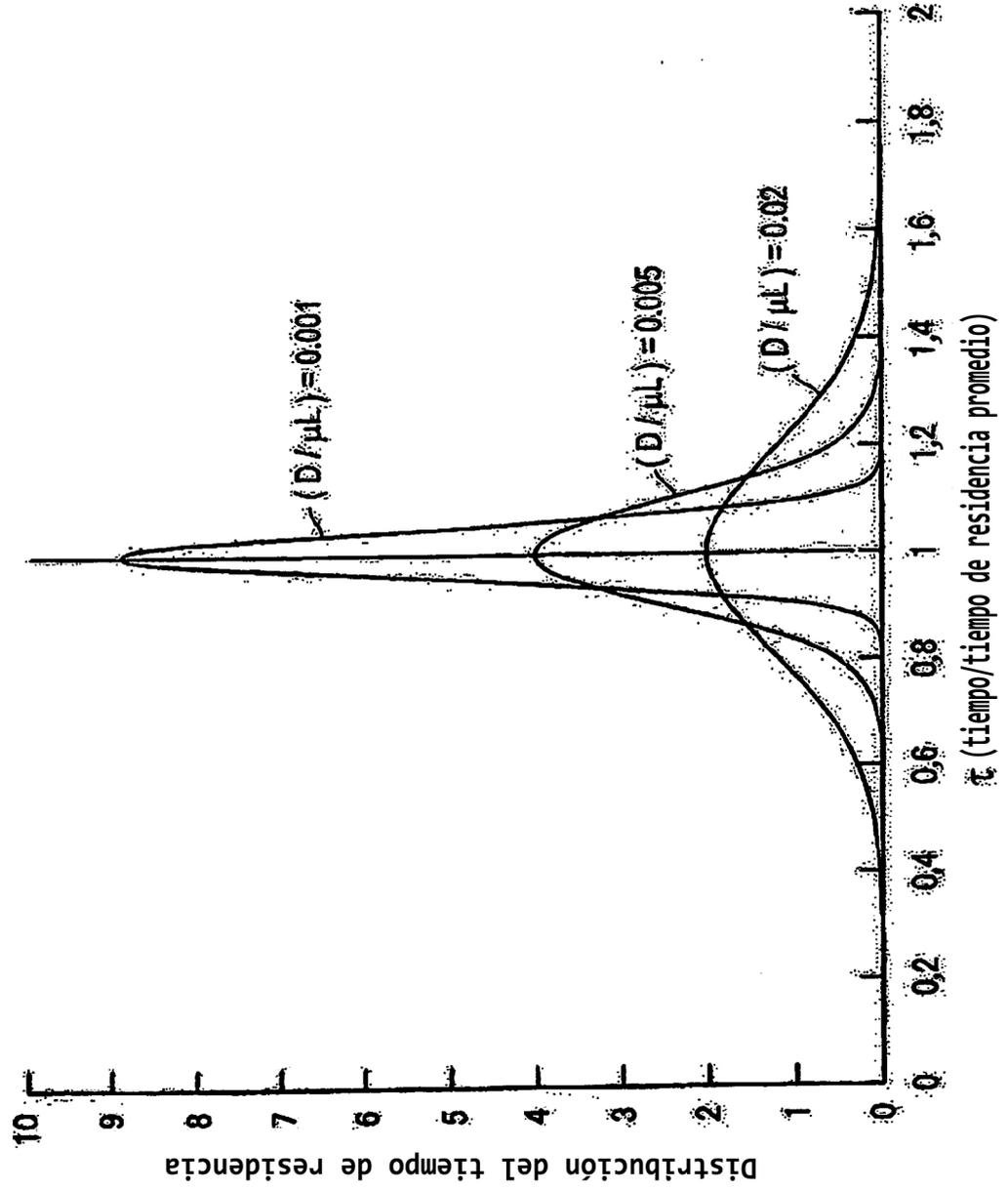


FIG.4

FIG.5

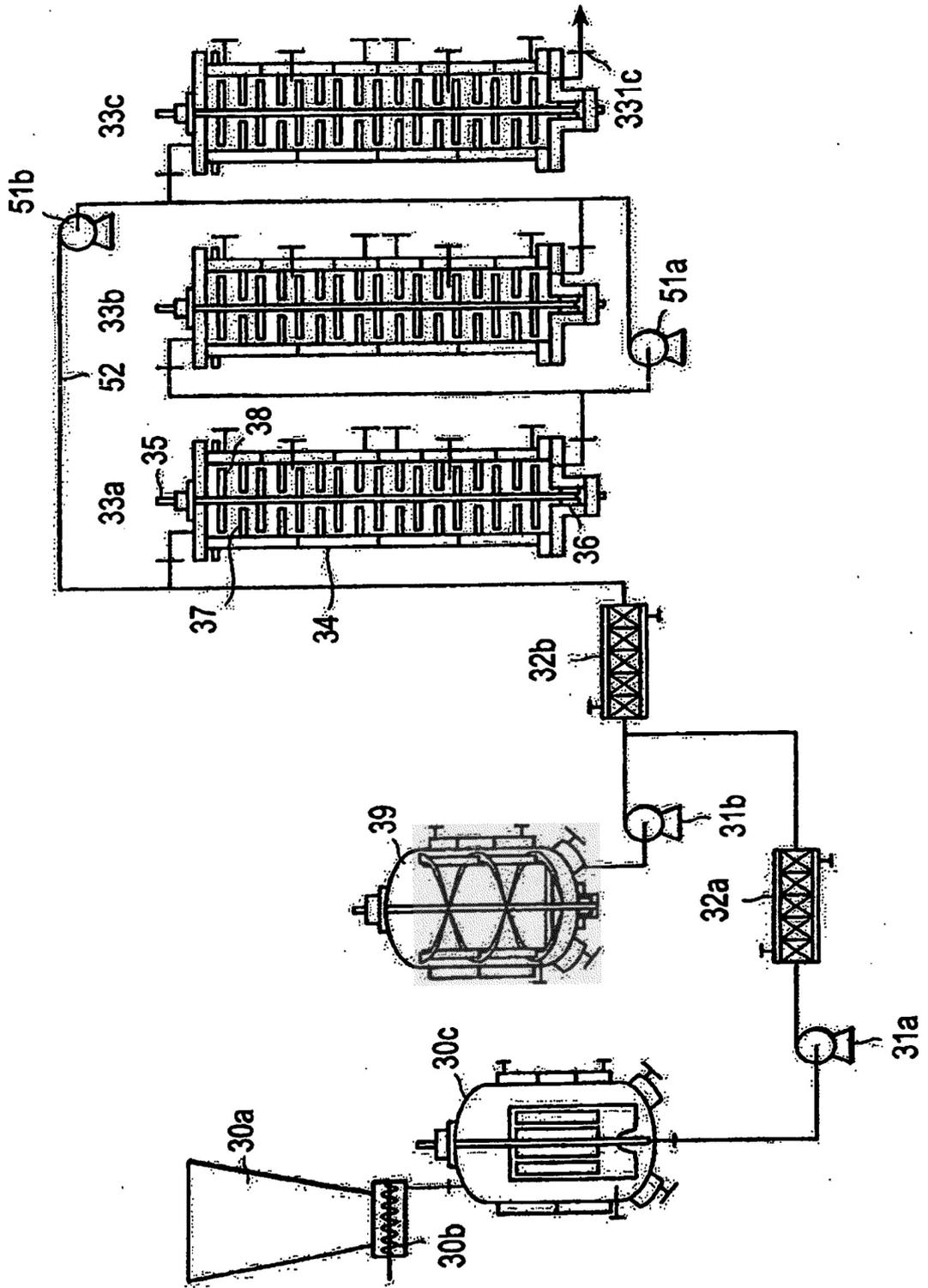


FIG.6

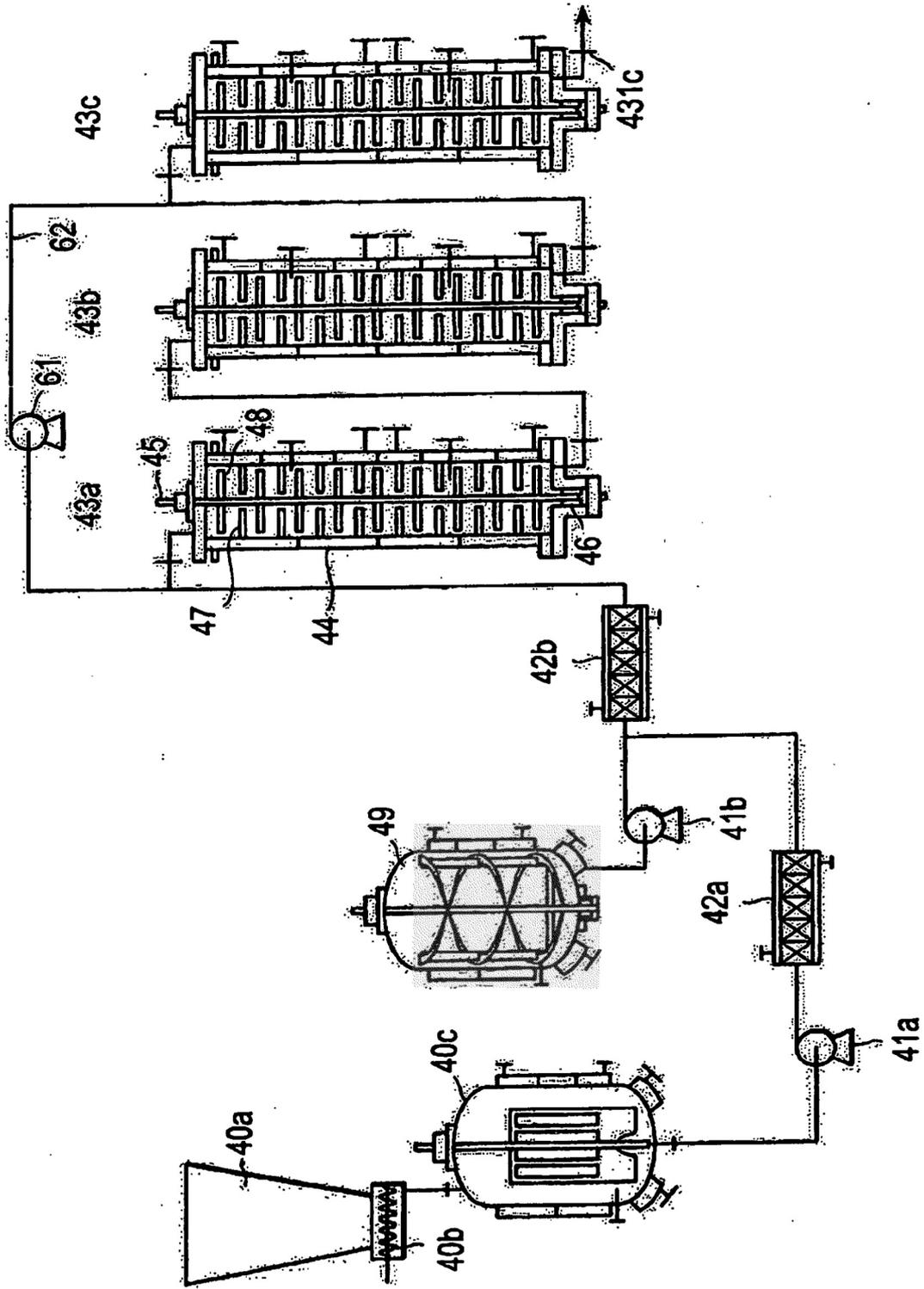


FIG.7

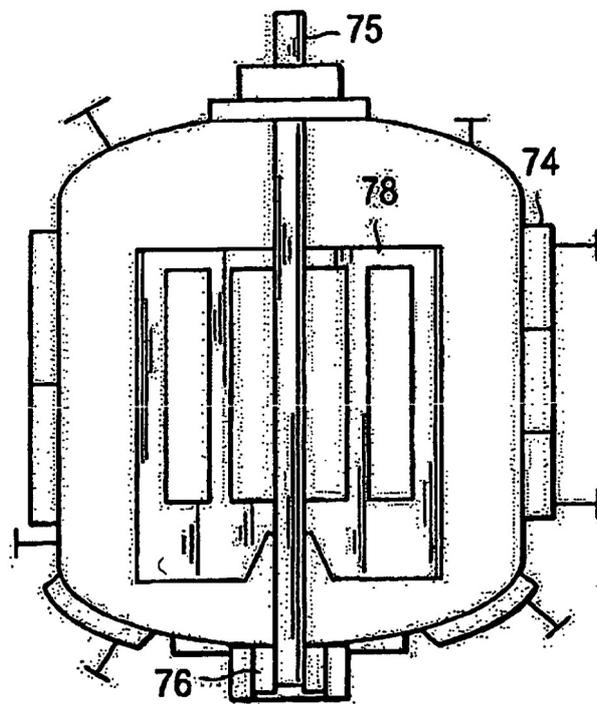


FIG.8

