

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 305**

51 Int. Cl.:

C08G 63/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2009 E 09781236 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2310437**

54 Título: **Proceso para la producción continua de poliésteres**

30 Prioridad:

31.07.2008 EP 08161553

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

25.01.2016

73 Titular/es:

**PURAC BIOCHEM BV (50.0%)
Arkelsedijk 46
4206 AC Gorinchem, NL y
SULZER CHEMTECH AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HAAN, ROBERT EDGAR;
JANSEN, PETER PAUL;
DE VOS, SIEBE CORNELIS;
VAN BREUGEL, JAN;
KREIS, PETER WILLI y
LANFRANCHI, SARAH**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 557 305 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

Proceso para la producción continua de poliésteres.

- 5 [0001] La presente invención pertenece a un proceso para la producción continua de poliésteres, en particular poliésteres alifáticos, desde monómeros de éster cíclico.
Los poliésteres alifáticos basados en monómeros de éster cíclico tales como lactida (l-lactida, d-lactida, rac-lactida, también conocida como DL-lactida, meso-lactida), glicólidos, carbonato de trimetileno (TMC), epsilon-caprolactona, y p-dioxanona, y combinaciones de los mismos tienen muchas propiedades atractivas.
- 10 Frecuentemente tienen una alta biocompatibilidad y atractivas propiedades de reabsorción, que los hace adecuados para la preparación de estructuras e implantes para usar en cuerpos humanos o animales, tales como por ejemplo elementos de fijación, películas, membranas, hilo de sutura o también sistemas farmacéuticos para la administración de medicamentos.
- 15 Además, en particular, el poliláctido, también conocido como ácido poliláctico, es un material prometedor en el campo de los polímeros biobasados para, por ejemplo, material de embalaje.
El hecho de que esto puede derivar de recursos renovables lo hace particularmente atractivo como alternativa sostenible de polímeros derivados de aceite.
- [0002] Los procesos de polimerización para preparar poliésteres alifáticos tales como poliláctidos se conocen en la técnica. Incluyen procesos de polimerización de apertura de anillo y procesos de policondensación.
Se ha descubierto que el ácido poliláctico obtenido a través de procesos de policondensación tiene un valor limitado porque la policondensación no produce los poliésteres de peso molecular alto requeridos.
- 20 [0003] Por consiguiente, los (co)poliésteres se preparan preferiblemente mediante la polimerización de apertura de anillo de los monómeros cíclicos correspondientes, tales como L-lactida, D-lactida, DL-lactida o rac-lactida, meso lactida, glicólido, carbonato de trimetileno, epsilon-caprolactona, y p-dioxanona, o mezclas derivadas.
- 25 [0004] Por lo tanto, muchas publicaciones en procesos para la producción de poliláctidos revelan una primera fase donde el ácido láctico se polimeriza para formar un prepolímero por condensación, el cual es posteriormente despolimerizado mediante un catalizador para formar lactida cruda (es decir, la reacción de cierre de anillo).
La lactida cruda es purificada, y la lactida purificada se usa como monómero en la preparación del poliláctido por polimerización de apertura de anillo.
Para el objetivo de esta descripción se usan los términos poliláctido y ácido poliláctico de forma intercambiable.
- 30 [0005] Por ejemplo, en GB2277324 se describe la polimerización de la lactida para preparar un poliláctido con cantidades relativamente altas de unidades de bajo peso molecular y unidades de alto peso molecular, en particular con un peso molecular medio mayor que 30,000 o un peso molecular medio mayor que 60,000, donde la proporción en peso está en un intervalo de peso molecular de hasta 10,000 y en un intervalo de peso molecular de hasta 500,000 es en cada caso del 5 al 15%.
- 35 [0006] Aunque la bibliografía en la producción de poliésteres tales como poliláctido es abundante, muchas publicaciones no hablan del equipo específico usado a escala industrial.
La mayoría se centra en una escala a laboratorio.
En la mayoría de publicaciones, la preparación de lactida a partir de ácido láctico y la purificación posterior de la lactida se describen en detalle, mientras que para la polimerización de apertura de anillo del monómero de éster cíclico (por ejemplo, lactida) para formar el poliéster correspondiente, por ejemplo, poliláctidos, solo se describen la temperatura y el catalizador.
Por ejemplo, WO 94/06856 solo describe que el proceso de polimerización de lactida a poliláctido se puede llevar a cabo por lotes, de forma semicontinua, o de forma continua.
- 40 [0007] Los procesos de polimerización para fabricar poliésteres se pueden dividir en dos grupos, concretamente en polimerización en presencia de un disolvente sin agua, por ejemplo, polimerización suspendida o emulsionada, y polimerización en ausencia de sustancias solventes, por ejemplo, polimerización de fusión, realizada a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del monómero y del polímero, o polimerización por lotes, realizada por lotes a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero.
- 45 [0008] En general, todos los poliésteres se hacen en ausencia de disolventes - en masa - por policondensación y en algunos casos especiales, cuando el monómero de éster cíclico está ya deshidratado, por polimerización de apertura de anillo.
- 50 Los procesos comúnmente usados se realizan por lotes y a la conversión le sigue el aumento controlado de la viscosidad de fusión y la reducción de concentración de grupo terminal de ácido carboxílico.
Este método clásico se usa para muchos poliésteres, desde resinas de tinta de imprenta basadas en colonia, pasando por resinas de recubrimiento de polvo de poliéster a prepolímeros para ovillos de PET.
- 55 Los últimos son sometidos después de la polimerización de fusión a una pospolimerización en estado sólido (SSP por sus siglas en inglés) para aumentar el peso molecular medio a valores que no pueden alcanzarse en el estado
- 60
- 65

de fusión.

Aunque el proceso SSP consume mucho tiempo, es inevitablemente si se aplica a una escala más industrial.

5 [0009] Un problema importante que se encuentra a menudo en la polimerización en ausencia de disolventes de monómeros de éster cíclico a poliésteres, por ejemplo, la polimerización de lactida a polilactida, es la eliminación del calor generado durante la reacción de polimerización exotérmica.

Poliésteres tales como la polilactida tienen una conductividad térmica relativamente baja.

Por ejemplo, la conductividad térmica de ácido poliláctico es 0,13 W / (mK).

Para otros polímeros y cauchos, deben proporcionarse valores del mismo rango.

10 Esto significa que el calor generado por la reacción no puede quitarse siempre de forma eficaz, especialmente en vasos grandes, tanques de agitado, y similares.

Esto puede llevar a sobrecalentamiento local del polímero resultante, causando la degradación en cadena y decoloración del polímero.

15 [0010] En procesos convencionales los ajustes de proceso son elegidos de manera que los índices de reacción son bajos y los periodos de estancia son largos.

Esto hace que el equipo sea voluminoso y caro.

Otros procesos convencionales no proporcionan alta calidad, es decir, alto peso molecular, poliéster, por ejemplo, polilactida, con un bajo índice de amarillez con bajo contenido de lactida residual en alto rendimiento.

20 [0011] Otro problema que se encuentra en la polimerización de apertura de anillo libre de disolventes de monómeros de éster cíclico es la diferencia en la viscosidad de fusión entre la fusión de monómero y la fusión polimérica.

En WO 99/50345 se sugiere el uso de un reactor con flujo tipo pistón o una serie de reactores con flujo tipo pistón para el proceso de polimerización.

25 Cuando se usa un reactor con flujo tipo pistón, por ejemplo para la polimerización de lactida, la diferencia en la viscosidad de fusión entre el monómero de éster cíclico fundido (en este ejemplo, lactida), y el poliéster resultante (en este ejemplo, el poliláctido) es tan alto que las condiciones de flujo tipo pistón no se pueden mantener y se produce una canalización.

30 [0012] Ya que no se han descrito soluciones apropiadas a los problemas mencionados anteriormente, existe una necesidad de un proceso continuo para la fabricación de polímeros de alto peso molecular de alta calidad con monómeros de éster cíclico en una manera económicamente atractiva a escala industrial.

35 [0013] Conforme a la presente invención, esta necesidad se aborda mediante la provisión de un proceso continuo para la polimerización de apertura de anillo de monómeros de éster cíclico a una temperatura entre 100-240°C, que comprende las fases de:

a) provisión continua de monómero de éster cíclico y un catalizador de polimerización a un reactor de bucle de mezcla continua, el reactor siendo accionado a condiciones eficaces para polimerización para formar una mezcla reactiva prepolimerizada con un grado de polimerización de entre 5 y 90% en peso,

40 b) eliminación continua de la mezcla reactiva prepolimerizada del reactor de bucle de mezcla continua y provisión continuamente de una mezcla reactiva prepolimerizada a un reactor con flujo tipo pistón, el reactor con flujo tipo pistón siendo accionado bajo condiciones de polimerización, donde la mezcla reactiva se polimeriza a un grado de polimerización de al menos el 90% para formar el polímero

c) eliminación continua del polímero del reactor con flujo tipo pistón.

45 [0014] El promedio de masa molar (Mn) del producto final en el gramos/mol es generalmente al menos 10 000 g/mol, más en particular al menos 30 000 g/mol, todavía más en particular al menos 50 000 g/mol.

El límite superior de la masa molar no es crítico para el proceso según la invención.

Generalmente está por debajo de 500 000 g/mol, más específicamente por debajo de 300 000 g/mol.

50 [0015] La polimerización de apertura de anillo se realiza por lo general a una temperatura de al menos 100°C, en particular al menos 150°C.

La temperatura de polimerización generalmente 240°C como máximo, en particular 220°C como máximo, todavía más en particular 200 °C como máximo.

55 La temperatura en ambos reactores puede ser igual o diferente.

En ambos casos, debería ser suficientemente alta para que el medio presente en el reactor se encuentre en fase líquida.

60 [0016] La presente invención se refiere a la polimerización realizada en ausencia sustancial de disolvente, concretamente a polimerización de fusión.

Si se desea, pueden estar presentes en el proceso cantidades menores de disolvente, por ejemplo añadido como un disolvente para el catalizador u otros componentes de reacción.

65 El proceso está pensado para abarcar situaciones donde la mezcla reactiva contiene menos del 5 % en peso de disolvente para el polímero, en particular menos del 2 % en peso, más en particular menos del 1 % en peso, todavía más en particular menos del 0.5 % en peso.

[0017] La presión no es crítica para la reacción.

La presión aplicada será apropiada para asegurar el flujo de los componentes del reactor líquido a través del reactor. Está dentro del campo de conocimientos del experto en la materia el determinar la reacción adecuada de la presión.

5 [0018] La prepolimerización en el reactor de bucle de mezcla continua y la otra polimerización en el reactor con flujo tipo pistón son preferiblemente realizados en condiciones inertes, como bajo un nitrógeno seco o una cubierta de argón.

10 [0019] Se ha observado que con el proceso según la invención, los periodos de permanencia inferiores a tres horas, más en particular menores de dos horas, todavía más en particular menores de una hora, a temperaturas inferiores a 200°C con cantidades convencionales de catalizador bastan para obtener un grado de conversión de al menos el 90%, en particular al menos del 93%, más en particular al menos del 97%, todavía más en particular dentro del 1% de la conversión de equilibrio químico.

15 Esto es significativamente más rápido que el tiempo de polimerización en procesos convencionales donde se habla de 10 horas y más.

Se hace referencia, por ejemplo, a "Two step process for continuous polymerisation of polylactic acid", N. Okamoto, T. Matuso, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 41, No. 6, págs. 474-484, 2008.

20 [0020] El periodo de permanencia es calculado desde la introducción del monómero en el reactor de bucle de mezcla continua hasta la eliminación del polímero en el reactor con flujo tipo pistón.

[0021] En la primera fase del proceso según la invención, el monómero de éster cíclico y el catalizador de polimerización son continuamente añadidos a un reactor de bucle de mezcla continua.

25 [0022] Reactores de bucle se usan de forma convencional para preparar poliolefinas tales como polipropileno y otros polímeros de adición como poliestireno, metacrilato de polimetilo, o copolímeros de acrilonitrilo de estireno.

En una forma de realización, el reactor de bucle usado comprende elementos de mezcla estática.

Esto asegurará una buena homogeneidad de la mezcla reactiva que comprende productos polimerizados en combinación con una eliminación óptima del calor de reacción.

30 En el reactor de bucle, el monómero adicionado y catalizador son profundamente mezclados con un producto parcialmente polimerizado que está ya presente en el reactor.

Un resultado beneficioso de esto es que el comportamiento reológico de la mezcla reactiva solo cambia gradualmente en el reactor de bucle.

Esto ayuda al control del flujo fluido en el reactor.

35 Se evitan saltos mayores en la viscosidad sobre distancias cortas y el calor despedido por la reacción se distribuye uniformemente en el reactor.

Debido a la velocidad de flujo aumentada y los elementos de mezcla que están presentes preferiblemente, el índice de eliminación de calor del reactor mejora significativamente, ayudando además a controlar las condiciones de reacción.

40 Más en particular, la combinación de una alta velocidad de flujo y elementos de mezcla producen una homogeneidad de temperatura mejorada, y así una distribución de temperatura aún mejor en el reactor de bucle.

También produce una distribución reducida del periodo de permanencia.

Se evitan puntos calientes, habiendo así menos decoloración del polímero.

45 La mezcla profunda en el reactor de bucle es también responsable del periodo de permanencia reducido necesario para esta reacción de polimerización.

Por lo tanto, este diseño de reactor lleva a una intensificación significativa del proceso en comparación con otras técnicas.

[0023] En el reactor de bucle de mezcla continua, la mezcla reactiva es prepolimerizada.

50 El grado de polimerización en el reactor de bucle de mezcla continua es al menos del 5 % en peso, más en particular al menos del 10 % en peso.

El grado de polimerización puede ser como máximo el 40 % en peso, o incluso el 50 % en peso.

El grado de polimerización está por debajo del 90 % en peso, más en particular en un máximo del 85 % en peso.

55 El grado de polimerización dirigido para la continua mezcla en el reactor de bucle y otros, dependerá de la viscosidad de la mezcla reactiva.

[0024] La mezcla reactiva prepolimerizada se retira continuamente del reactor de bucle de mezcla continua y es continuamente proporcionada a un reactor con flujo tipo pistón, donde este se polimeriza hasta un grado de polimerización de al menos el 90%.

60 En el reactor con flujo tipo pistón, que está preferiblemente equipado con elementos de mezcla estática, la polimerización se puede completar hasta altos índices de conversión.

Los elementos de mezcla estática usados aquí proporcionan además un mezclado intenso y una distribución de temperatura homogénea.

Debido a esto, la distribución de peso molecular, el grado de conversión, y la distribución de periodo de permanencia pueden controlarse con firmeza.

65 Además, el perfil de temperatura de la reacción a lo largo del reactor con flujo tipo pistón se puede controlar a un

grado alto, que permite la optimización del proceso de polimerización.

[0025] En una forma de realización, el reactor de bucle y/o el reactor con flujo tipo pistón son rectores estáticos de mezclado.

5 Esto significa que los reactores están equipados con elementos de mezclado estáticos. Los elementos de mezclado estáticos adecuados son descritos en US 4,314,606.

[0026] Los reactivos proporcionados al reactor de bucle de mezcla continua incluyen monómeros de éster cíclico y catalizadores de polimerización.

10 Si se desea, pueden añadirse también componentes adicionales tales como cocatalizadores, iniciadores para el control de peso molecular y/o aditivos.

Los componentes se pueden añadir al reactor directamente, bien de por sí o bien en un disolvente, o (en algunos casos) los reactivos se pueden combinar antes de añadirlos al reactor de bucle de mezcla continua.

15 [0027] Los monómeros de éster cíclico adecuados son monómeros que abarcan 5-7 átomos de carbono enlazados de manera covalente en el anillo, al menos uno, generalmente uno o dos, átomos de oxígeno en el anillo, y un átomo de oxígeno de carbonilo sustituido sobre el átomo de carbono adyacente al átomo de oxígeno en el anillo (generando juntos la conexión de éster).

20 Donde hay más de un átomo de oxígeno en el anillo, los átomos de oxígeno se pueden sustituir por los átomos de carbono adyacentes para todos los átomos de oxígeno, o solo para uno.

Los átomos de carbono en el anillo se pueden sustituir con grupos de alquilo C1-C4.

Los monómeros adecuados incluyen lactida, glicólido, carbonato de trimetileno, epsilon-caprolactona, p-dioxanona y sus mezclas derivadas.

Donde se usa más de un tipo de monómero se obtendrá un copolímero de poliéster.

25 Donde se menciona el polímero en la presente especificación, un copolímero es también encerrado, a menos que esté específicamente excluido.

[0028] La lactida es el monómero de éster cíclico preferido para usarse como materia prima, en combinación o no con uno o varios de glicólido, carbonato de trimetileno, y epsilon-caprolactona.

30 La lactida usada en la presente invención puede ser l-lactida (derivada de dos moléculas de ácido láctico L), d-lactida (derivada de dos moléculas de ácido láctico D), mesolactida (derivada de una molécula de ácido láctico L y una molécula de ácido láctico D), o una mezcla de dos o más de las anteriores.

Una mezcla al 50/50 de l-lactida y d-lactida con un punto de fusión de aproximadamente 126 °C es frecuentemente referida en la bibliografía como D, L-lactida o rac-lactida.

35 [0029] En una forma de realización de la presente invención, la lactida usada como materia prima es L- lactida con hasta el 50% de otra lactida.

Por ejemplo, la lactida usada como material de inicio puede ser L- lactida conteniendo entre el 50 y el 10% de d-lactida.

40 En otra forma de realización, la lactida es l-lactida sustancialmente pura, donde las palabras sustancialmente pura significan que esta puede contener hasta el 10 % en peso de otra lactida, por ejemplo, hasta el 5 % en peso, o hasta el 1 % en peso.

45 En otra forma de realización, la lactida es d-lactida sustancialmente pura, donde las palabras sustancialmente pura significan que esta puede contener hasta el 10 % en peso de otra lactida, por ejemplo, hasta el 5 % en peso, o hasta el 1 % en peso.

[0030] En otra forma de realización, la D, L y/o D lactida se polimerizan con L lactida para formar polímeros con una cantidad de monómeros de L/D lactida de al menos 1:1.

50 [0031] En una forma de realización preferida se usa lactida de alta calidad.

[0032] La lactida de alta calidad se define aquí como lactida con un contenido de libre de ácido bajo y un contenido bajo de agua: el contenido libre de ácido debería ser inferior a 50 miliequivalentes por kg (meq/kg), preferiblemente inferior a 20 meq/kg y de la forma más preferible inferior a 10 meq/kg.

55 El contenido de agua debería ser inferior a 2000 ppm, preferiblemente inferior a 500 ppm, de forma más preferible inferior a 200 ppm y de forma aún más preferible inferior a 100 ppm.

El uso de lactida de alta calidad asegura la producción económica de poliláctido con un índice de amarillez bajo con un índice de polimerización alto y con un buen control del peso molecular medio.

60 Donde el reactor de mezcla continua es un reactor de bucle, los monómeros deberían ser proporcionados en forma líquida.

Donde los monómeros se deben proporcionar al reactor de bucle de mezcla continua en el estado líquido, pueden ser fundidos, por ejemplo, en un tanque de fusión o un extrusor, como se conoce en la técnica.

[0033] Además del monómero de éster cíclico, se añade un catalizador de polimerización.

65 Los catalizadores adecuados para usar en la invención se conocen en la técnica. En una forma de realización de la presente invención, la lactida se polimeriza con un catalizador de la fórmula

(M) (X1, X2 ... Xm)ⁿ

5 donde M se selecciona del grupo de metales 1, 2, 4, 8, 9, 10, 12, 13, 14, y 15 de la tabla periódica de elementos, (X1, X2 ... Xm) son independientemente seleccionados del grupo de alquilos, arilos, óxidos, carboxilatos, haluros, alcóalxidos, alquilésteres, m es un número entero que varía de 1 a 6, y n es un número entero que varía de 1 a 6, donde los valores para m y n dependen del estado de oxidación del ión metálico.

10 [0034] Dentro de grupo 1, se prefiere el uso de Na.
 Dentro de grupo 2, se prefiere el uso de Ca.
 Dentro de grupo 4, se prefiere el uso de Ti.
 Dentro de grupo 8, se prefiere el uso de Fe.
 Dentro de grupo 12, se prefiere el uso de Zn.
 Dentro de grupo 13, se prefiere el uso de Al, Ga, In, y Tl puede ser mencionado.
 15 Dentro de grupo 14, se prefiere el uso de Sn y Pb.
 Dentro de grupo 15, se prefiere el uso de Sb y Bi.
 En general, se prefiere el uso de metales de los grupos 4, 14 y 15.
 Se prefiere para M que sea seleccionado entre Sn, Pb, Sb, Bi, y Ti. El uso de un Sn basado en un catalizador puede ser particularmente preferido para monómeros de éster cíclico.

20 [0035] Para haluros, pueden ser mencionados haluros de estaño como SnCl₂, SnBr₂, SnCl₄, y SnBr₄.
 Para óxidos, pueden ser mencionados SnO y PbO.
 En el grupo de alquilésteres, octoatos (=2-etilhexanoatos), estearatos y acetatos pueden ser mencionados, por ejemplo, en forma de octoato de Sn, (también conocido como Sn(II) bis 2-etilhexanoato) estearato de Sn, diacetato de dibutiltina, tributilo de estaño (2-etilhexanoato), Sb (2-etilhexanoato), Bi (2-etilhexanoato), triacetato de Sb, Na (2-etilhexanoato), estearato de Ca, estearato de Mg y estearato de Zn.

30 [0036] Otros compuestos adecuados incluyen tetrafeniltina, Sb tri(etilenoglicoxido), alcóxidos de aluminio y alcóxidos de zinc.

[0037] La concentración del catalizador es generalmente de al menos 5 ppm, calculado como peso metálico, más en particular de al menos 10 ppm.
 Donde mayor son las cantidades convencionales usadas, la concentración del catalizador es de al menos 30 ppm, más en particular de al menos 50 ppm.
 35 La concentración del catalizador está generalmente a un máximo de 200 ppm, en particular un máximo de 150 ppm.

[0038] El uso de Sn(II)-bis(2-etilhexanoato), también indicado como octoato de estaño, puede ser preferido, dado que este material está comercialmente disponible, en líquido a temperatura ambiente y a temperatura de reacción, y soluble en lactida líquida.
 40 Además, el compuesto ha recibido la aprobación de la FDA para muchos usos finales convencionales.

[0039] Si se desea, el cocatalizador se puede añadir a la lactida y el catalizador, es decir, un compuesto que además aumenta el índice de polimerización.
 Los cocatalizadores adecuados se conocen en la técnica. Se hace referencia a ellos, por ejemplo, en US 6,166,169.
 45 Esta referencia describe cocatalizadores de la fórmula

(Y)(R1, R2... Rq)^p

50 donde Y es un elemento seleccionado de grupo 15 o 16 del sistema periódico, (R1, R2 ... Rq) es un sustituyente, seleccionado de una de las clases de compuestos de alquilos, arilos, óxidos, halogenuros, oxialquilos, aminoalquilos, tionalquilos, fenóxidos, aminoarilos, tioarilos, q es un número entero que varía de 1 a 6, y p es un número entero que varía de 1 a 6.

El cocatalizador es generalmente usado en una cantidad del mismo rango que la cantidad del catalizador, por ejemplo, en una proporción molar de catalizador a cocatalizador de 50:1 a 1:50.
 55 US 6,166,169 indica que el cocatalizador incluye preferiblemente un compuesto con fósforo, en particular P(R1, R2, R3)₃ con R1, R2, R3 siendo independientemente seleccionado de los grupos de arilo y alquilo.
 P(Ph)₃ se indica como particularmente preferido.
 La selección de un cocatalizador apropiado, un iniciador y aditivos opcionales tales como antioxidantes, fosfatos, aceite vegetal epoxidizado, plasticizadores, etcétera, se encuentran dentro del campo de conocimiento del experto en la técnica.
 60

[0040] En la fase b) del proceso según la invención, la reacción de polimerización se realiza además hasta una conversión de al menos el 90%, calculado a partir de la lactida inicial.
 Más en particular, la polimerización puede llevarse a cabo hasta que se obtiene una conversión de al menos el 93%, más en particular al menos el 97%, todavía más en particular dentro del 1% de la conversión de equilibrio químico.
 65 La conversión completa de lactida no es posible para cuestiones termodinámicas.

La conversión máxima dependerá de la temperatura de reacción y el periodo de permanencia.

Un contenido inferior de monómero residual, que corresponde con una mayor conversión, se obtendrá a temperaturas de polimerización inferiores.

La conversión obtenida generalmente será de más del 98%.

5 La conversión debe ser determinada directamente después de la polimerización.

[0041] La segunda parte de la polimerización puede producirse adecuadamente en un reactor con flujo tipo pistón debido a que la diferencia en la viscosidad del producto de reacción prepolimerizado que entra en el reactor con flujo tipo pistón del reactor de bucle y el polímero que se retira del reactor con flujo tipo pistón es suficientemente pequeña como para evitar la canalización.

10 Además, dicha mezcla radial asegurará una fuerza de transmisión máxima para la reacción de polimerización, donde la conversión también ha avanzado para causar una concentración reducida de reactivos.

Como se ha mencionado anteriormente, los periodos de estancia corta se pueden alcanzar en la fase dos de esta polimerización.

15 [0042] En una forma de realización, el reactor con flujo tipo pistón se coloca verticalmente o inclinado. Esto se prefiere para reducir las oportunidades de canalización u otro tipo de distribución de flujo errónea.

[0043] La proporción de flujo del reactor de bucle de mezcla continua y del reactor con flujo tipo pistón es generalmente entre 1,5 y 50, de forma más preferible entre 1,5 y 15, de la forma más preferible entre 1,5 y 12.

[0044] El polímero formado es continuamente retirado del reactor con flujo tipo pistón.

25 [0045] En una forma de realización, el material obtenido material así está sujeto a una fase de devolatilización para reducir el contenido de monómero del polímero.

Antes de o simultáneamente a la fase de devolatilización, el polímero se puede someter a una fase de estabilización. Dicha fase de estabilización comprende el tratamiento del polímero obtenido del reactor de flujo tipo pistón con compuestos que aumentan la estabilidad del compuesto frente a la despolimerización, decoloración y degradación en general.

30 Ejemplos de compuestos adecuados para la estabilización son peróxidos orgánicos, antioxidantes tales como compuestos con fosfito, ácidos carboxílicos de múltiples funciones, compuestos fenólicos obstaculizantes, agentes desactivadores de catalizadores tales como alquilo obstaculizante, arilo e hidrazidas fenólicas, amidas de alifático y aromático mono- y ácidos dicarboxílicos, amidas cíclicas, hidrazonas y bishidrazonas de alifáticos y aldehídos aromáticos, hidrazidas de alifático y monocarboxilos y dicarboxilos ácidos aromáticos, derivados de hidracina bis-

35 acilada, compuestos heterocíclicos, extremos con anhídrido acético, y mezclas derivadas. El polímero se trata con los compuestos de estabilización mediante la incorporación del compuesto estabilizador al polímero, por ejemplo, a una temperatura del mismo rango como la temperatura de polimerización.

Esto puede hacerse mediante un mezclador estático, un extrusor, o cualquiera otra forma convencional de mezclar materiales de los cuales al menos uno es altamente viscoso.

40 [0046] Si catalizadores usados se basan en iones metálicos tales como Sn(II), Pb(II), Sb(III), Bi (III), y Ti(II), se prefiere la utilización de peróxidos orgánicos como compuestos estabilizadores contra la despolimerización y la reducción de viscosidad de fusión.

45 Se cree que la combinación de un catalizador de este tipo particular y un peróxido produce una composición de polímero altamente estable, en particular una composición de poliláctido.

Dentro de esta forma de realización se prefiere particularmente la utilización de un catalizador Sn(II).

Para otras especificaciones sobre los catalizadores adecuados en esta forma de realización, se hace referencia a lo expuesto anteriormente.

50 [0047] En general se pueden utilizar los peróxidos orgánicos de los siguientes grupos, con la condición que reúnan los requisitos anteriores: peróxidos de dialquilo de la fórmula R-O-O-R', hidroperóxidos de la fórmula R-O-O-H, peroxiésteres de la fórmula R-(CO)-O-O-R', diacilperóxidos de la fórmula R-(CO)-O-O-(CO)-R', peroxicarbonatos de la fórmula R-O-(CO)-O-O-R', peroxidicarbonatos de la fórmula R-O-(CO)-O-O-(CO)-O-R', y peroxicetales de la fórmula C(O-O-R)2R".

55 En todo lo anterior, R, R', y R" son alquilos orgánicos o grupos de arilo con una cantidad entre 1-20 átomos de carbono, puros o ramificados, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados, y provisto o no de heteroátomos.

Se conocen peróxidos adecuados en la técnica, y con las pautas arriba indicadas se encuentra dentro del campo de conocimiento del experto en la materia el seleccionar un material adecuado.

60 Los peróxidos adecuados incluyen peróxido de benzoilo, peróxido de dilauroilo, terbutilperóxido de dietilacetato, terbutilperóxido-2-etilhexanoato, terbutilperóxido de isobutirato, terbutilperóxido de acetato, terbutilperóxido e benzoato, y peróxido de dibenzoilo.

[0048] El peróxido es generalmente añadido en una cantidad de al menos 0,01 % en peso, en particular en una cantidad de al menos 0,05 % en peso.

65 La cantidad de peróxido añadido es generalmente de un máximo del 3 % en peso, en particular de un máximo del 2 % en peso.

[0049] Si se usan peróxidos para la estabilización del polímero o para crear PLA (poliácido láctico o polylactic acid en inglés) como es conocido en la técnica, se podrán usar cantidades más altas de catalizador que de forma convencional para aumentar aún más la velocidad de reacción.

5 Estas cantidades mayores han sido mencionadas con anterioridad.

[0050] Como la presencia de cantidades sustanciales de monómero en el polímero puede afectar perjudicialmente a las propiedades mecánicas y al comportamiento del polímero en el proceso, el polímero también se somete normalmente a una fase de devolatilización.

10 La fase de devolatilización se realiza para eliminar volátiles, en particular monómero que no ha reaccionado al polímero fundido o sólido.

Los volátiles se eliminan a temperatura aumentada bajo presión reducida, por ejemplo al vacío.

En el producto que se obtiene después de la fase de devolatilización, el monómero, en el caso de un poliláctido, monómero de lactida, está generalmente presente en una cantidad inferior al 2 % en peso, más en particular en una cantidad inferior al 1 % en peso, todavía más en particular en una cantidad inferior al 0,5 % en peso.

15 Ejemplos de devolatilizadores incluyendo extrusores, especialmente extrusores de doble tornillo, evaporadores de película rotatoria, evaporadores de película descendente, devolatilizadores rotatorios, devolatilizadores de discos giratorios, devolatilizadores centrífugos, devolatilizadores de placa plana y cámaras de expansión estáticas que implican una distribución especiales, por ejemplo, la tecnología de devolatilización Sulzer como se describe en EP1800724.

El uso de una cámara de expansión estática es considerada preferida.

La devolatilización en varios niveles y/o una combinación de varios tipos de aparatos es también posible.

La eliminación de gases como el nitrógeno se puede aplicar a uno o más niveles para facilitar la devolatilización.

25 Devolatilización también puede llevarse a cabo en el equipo de pospolimerización en estado sólido o por secado de un producto sólido granulado al vacío o por flujo de gas inerte, por ejemplo, en una secadora de tambor.

Se puede realizar opcionalmente una fase de cristalización antes de la fase de secado.

[0051] Tras la fase de devolatilización, el polímero puede ser directamente procesado en su uso final por extrusión, soplado, moldeado de láminas, soplado de láminas, termoconformado, formación por espuma, o hilado de fibras a temperaturas elevadas para formar artículos útiles.

30 Si se desea, el polímero puede componerse de aditivos tales como agentes de núcleo antioxidante, rellenos minerales, vidrio o fibras naturales, auxiliares de procesamiento, estabilizadores UV, y otros aditivos poliméricos conocidos por el experto en la materia.

[0052] Esto también es posible para permitir al polímero solidificarse para formar un producto intermedio sólido.

35 Por ejemplo, se puede convertir en partículas tales como perlas, lascas u otros productos granulados o en polvo de maneras conocidas en la técnica y luego venderse a los usuarios finales.

[0053] El proceso de polimerización de apertura de anillo según la invención proporciona poliésteres, en particular poliésteres, más en particular polímeros basados en lactida o copolímeros de controlables, consistentes y de alta calidad en cuanto al peso molecular, arquitectura de cadenas poliméricas, color y contenido del monómero residual. En caso de que solo se usen lactidas ópticamente puras como monómeros, se obtiene también una pureza óptica altísima.

45 [0054] La presente invención será dilucidada por los siguientes ejemplos, sin estar limitados por ellos o ni debido a ellos.

Ejemplo comparativo 1

[0055] La L-lactida (Purasorb L, por ejemplo, PURAC Biomaterials) fue fundida de forma discontinua en un tanque de 50 litros bajo una atmósfera de nitrógeno.

La lactida fundida a una temperatura de 110-125°C fue bombeada continuamente a un reactor de polimerización tubular directa calentado por aceite, mediante una bomba de pistón a una velocidad de flujo de 3-6 kg/h.

55 El volumen interno del reactor de polimerización directa fue equipado con elementos de mezclado estáticos diseñados para proporcionar una mezcla y comportamiento profundos del flujo pistón.

La temperatura y la presión fueron registradas en 4 puntos diferente igualmente distribuidos a lo largo del reactor de polimerización lineal.

[0056] La lactida fundida fue calentada a una temperatura de reacción de 180-220°C en la primera parte del reactor de polimerización.

El catalizador de polimerización de octoato de estaño y el iniciador de dodecanol fueron añadidos a la lactida fundida como una solución concentrada en el tolueno mediante una bomba de cromatografía líquida de alta eficacia o HPLC.

65 La concentración de solución y velocidad del flujo fueron ajustadas para llegar a una concentración del catalizador típica de 500ppm SnOct₂ y una concentración de dodecanol del 0,15 % en peso, correspondiente con un promedio teórico Mn de 122kg/mol del poliácido L-láctida o PLLA al 100% de conversión.

[0057] La polimerización de apertura de anillo comenzó y la viscosidad fundida aumentó por consiguiente mientras la mezcla progresa a través del reactor tubular lineal.

5 [0058] La mezcla reactiva deja el reactor tubular a través de una placa matriz con 1 agujero circular montado en el extremo del reactor.
La cadena viscosa fue enfriada al baño maría y granulada mediante una cadena de granulado.

[0059] Durante polimerización de la lactida, una caída de presión variable con un valor máximo de 80 bares se desarrolla sobre el reactor.
10 La temperatura aumenta ligeramente justo después de la posición donde catalizador e iniciador fueron añadidos, indicando la aparición de polimerización.
El aumento de temperatura de la fusión en aproximadamente 5°C fue provocado por la incapacidad del circuito de aceite que recubre el reactor tubular para absorber el calor generado por la reacción de polimerización exotérmica.

15 [0060] Los experimentos demostraron que este reactor tubular de polimerización lineal fue configurado con mezcladores estáticos internos que podrían no accionarse en una condición de régimen estacionario.
Más en particular, la temperatura de masa y la presión registrada fluctúan imprevisibles.
La salida del reactor fue modificada del polímero a la lactida derretida y viceversa, y la lactida se pulverizó fuera de la placa matriz.
20 El análisis de metales de la lactida que vino de fuera de la matriz reveló que contiene la cantidad prevista de catalizador de polimerización de estaño, así que debería polimerizarse.
La observación de lactida fundida (con catalizador) fuera la matriz implica que el periodo de permanencia del monómero de lactida en el reactor fue demasiado corta para polimerizar poliláctidos.
Aparentemente, la lactida poco viscosa encuentra un pequeño canal a través de la mezcla reactiva de alta viscosidad y escapa del reactor lineal antes de la polimerización.
25

Ejemplo 1 según la invención

[0061] La L-lactida (Puralact L, por ejemplo, PURAC) fue fundida de forma discontinua en un tanque de agitado de 100 litros con calentamiento de aceite externo bajo una atmósfera de nitrógeno.
30 La lactida fundida a una temperatura de 110-125°C fue transferida bajo gravedad y presión de nitrógeno a un tanque de alimentación de 200 litros.
El monómero de lactida en el tanque de alimentación fue bombeado continuamente en un primer mezclador estático calentado por aceite del reactor de polimerización mediante una microbomba de corona dentada a una velocidad de flujo de 25kg/h.
35 Una mezcla de catalizador de polimerización de octoato de estaño e iniciador de hexanol fue continuamente añadida a la lactida fundida mediante una bomba de HPLC.
La velocidad de flujo de la mezcla fue ajustada para llegar a una concentración de catalizador típica de 200-300ppm SnOct₂ y una concentración de hexanol correspondiente con un promedio teórico Mn de 100kg/mol del PLLA al 100% conversión.
40

[0062] Este primer mezclador estático mezcla la lactida con el catalizador y el iniciador y calienta este a 170-190°C. El periodo de permanencia en este primer mezclador estático fue de 1-2 minutos, que es demasiado breve para desarrollar una viscosidad de fusión significativa.
45

[0063] Posteriormente, la mezcla reactiva de baja viscosidad fue llevada a otro reactor de polimerización tubular con una configuración de bucle.
El volumen interno del reactor de bucle fue equipado con una colección de elementos de mezcla estática interna, y una bomba de engranajes separada.
50 El nivel de flujo de la masa en este reactor de bucle se establece típicamente en 250kg/h.
En el reactor de ciclo continuo, la viscosidad de la fusión aumenta y la conversión se desarrolla al aproximadamente 80-85% en una situación de régimen estacionario.

[0064] El reactor de bucle fue accionado a una temperatura de polimerización equitativamente constante elegida entre 180 y 200°C.
55 No se registró ningún aumento de temperatura significativa durante la adición del catalizador/iniciador al monómero de lactida.

[0065] En el lado opuesto de la zona de alimentación, un reactor con flujo tipo pistón tubular lineal equipado con elementos de mezcla estática interna fue conectado al reactor de bucle.
60 El material prepolimerizado fue continuamente retirado del reactor de bucle y llevado al reactor con flujo tipo pistón mediante una bomba de engranajes.
Una placa matriz con dos agujeros circulares fue montada en el extremo del reactor con flujo tipo pistón.
El polímero altamente viscoso abandona el reactor a través de la matriz, y las cadenas poliméricas se enfrían al baño maría y posteriormente se granulan mediante una cadena de granulado.
65 Los gránulos obtenidos fueron PLLA transparentes, prácticamente incoloros y amorfos.

5 [0066] Durante la polimerización de lactida en la cascada de reactores de polimerización equipados con mezcladores estáticos internos, una caída de presión constante sobre el reactor desarrollado, con un valor máximo de hasta 60 bares en el reactor de bucle, una presión máxima de 40 bares en el lado de bomba del reactor con flujo tipo pistón y una presión disminuyendo constantemente al final del reactor.

10 [0067] Durante los ensayos de polimerización, temperatura y presión fueron estables durante al menos varias horas y nunca se observó canalización de lactida. Así, la polimerización de lactida podría realizarse consistentemente con esta disposición de reactores de polimerización equipados con mezcladores estáticos internos.

15 [0068] La poli(L-lactida) con un elevado punto de fusión se recoge de una operación estable del proceso típicamente expuesto a un contenido de isómero D inferior a 0,4%. Los análisis de peso molecular del PLLA mediante cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) usando cloroformo como eluyente y estándares de calibración PS, revela valores Mn de 130-150 kg/mol, valores PM de 190-210kg/mol y una polidispersidad de 1,4-1,5. El contenido de lactida residual en el PLLA fue de 4-5% si el reactor con flujo tipo pistón opera a una temperatura de aprox. 190°C.

20 [0069] Este ejemplo muestra que el uso de una combinación de un reactor de bucle con elementos de mezcla estáticos internos para efectuar la prepolimerización y un reactor con flujo tipo pistón con elementos de mezcla estáticos internos para finalizar la polimerización produce un proceso de polimerización estable.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso continuo para la polimerización de apertura de anillo en monómeros de éster cíclico para formar poliésteres alifáticos a una temperatura entre 100-240°C, que comprenden las fases de:
- 10 a) provisión constante de monómero de éster cíclico y catalizador de polimerización a un reactor de bucle de mezcla continua, el reactor opera a condiciones eficaces para la polimerización con objeto de formar una mezcla reactiva prepolimerizada con un grado de polimerización de entre el 5 y el 90 % en peso,
- 10 b) eliminación constante de la mezcla reactiva prepolimerizada del reactor de bucle de mezcla continua y provisión constante de la mezcla reactiva prepolimerizada a un reactor con flujo tipo pistón, el reactor con flujo tipo pistón opera bajo condiciones de polimerización, donde la mezcla reactiva se polimeriza a un grado de polimerización de al menos el 90% para formar el polímero,
- 15 c) eliminación constante del polímero del reactor con flujo tipo pistón.
2. Proceso según la reivindicación 1, donde la proporción de flujo del reactor de bucle de mezcla continua y el reactor con flujo tipo pistón es entre 1,5 y 50, de forma más preferible entre 1,5 y 15, de la forma más preferible entre 1,5 y 12.
- 20 3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el reactor de bucle de mezcla continua y/o el reactor con flujo tipo pistón es un reactor mezclador estático que comprende elementos de mezcla estáticos.
4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el reactor con flujo tipo pistón se coloca verticalmente o inclinado.
- 25 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el monómero cíclico es seleccionado entre lactida (L-lactida, D-lactida, DL-lactida, meso-lactida), glicólido, carbonato de trimetileno (TMC), epsilon-caprolactona, p-dioxanona, y combinaciones de los mismos.
- 30 6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el grado de polimerización en el reactor de bucle de mezcla continua se encuentra entre el 10 y el 85 % en peso.
7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la mezcla reactiva se polimeriza en el reactor con flujo tipo pistón a un grado de polimerización de al menos el 93%, más en particular al menos el 97%.
- 35 8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el monómero de éster cíclico comprende lactida, dicha lactida presenta un contenido libre de ácido inferior a 50 miliequivalentes por kg (meq/kg), preferiblemente inferior a 20 meq/kg y de la forma más preferible inferior a 10 meq/kg.
- 40 9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el polímero eliminado del reactor con flujo tipo pistón está sujeto a una fase de devolatilización para reducir el contenido de monómero del polímero.
10. Proceso según la reivindicación 9, donde la devolatilización se realiza en una cámara de expansión estática.
- 45 11. Proceso según las reivindicaciones 9 o 10, donde la devolatilización tiene lugar en más de una fase.
12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde después de la fase de devolatilización el contenido de monómero del polímero es inferior al 2 % en peso, más en particular inferior al 1 % en peso, todavía más en particular inferior al 0,5 % en peso.
- 50 13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde antes de o simultáneamente a la fase de devolatilización el polímero está sujeto a una fase de estabilización donde el polímero está sujeto a un tratamiento de desactivación de catalizador.
- 55 14. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el monómero de éster cíclico, el catalizador de polimerización, y opcionalmente el cocatalizador, el iniciador y/o los aditivos se combinan antes de alimentar el reactor de bucle de mezcla continua.