

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 690**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/91** (2006.01)

**C08G 63/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2009 E 09780292 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2300513**

54 Título: **Procedimiento para tratar polímeros que contienen catalizador residual**

30 Prioridad:

**11.07.2008 EP 08160202**

**19.02.2009 US 153842 P**

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

**08.07.2016**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL N.V. (100.0%)**

**Velperweg 76**

**6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**HOGT, ANDREAS HERMAN y**

**FRIJLINK, WILHELM KLAAS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 576 690 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 tratar polímeros que contienen catalizador residual

5 Los polímeros biodegradables constituyen un grupo de materiales sujetos a un desarrollo continuado. Entre éstos están los poli(hidroxiácidos), que son polímeros realizados a partir de monómeros que contienen, tanto un grupo ácido carboxílico como un grupo hidroxilo. Ejemplos de dichos polímeros incluyen ácido poliláctico (es decir, polilactida, APL), poli(hidroxi butirato), poliglicolida, y poli( $\epsilon$ -caprolactona). El ácido poliláctico, que se suele preparar a partir de la lactida (es decir, dímero de ácido láctico) se usa en la actualidad para aplicaciones médicas tales como suturas, clavos biodegradables para fracturas de huesos, y liberación controlada de medicamentos.

10 En este momento, hay un interés creciente en el uso del ácido poliláctico para otras aplicaciones aparte de las médicas, tales como para productos de higiene, películas para la agricultura, y aplicaciones de empaquetado, sólo por nombrar algunas.

15 El ácido poliláctico se puede producir directamente por reacciones de policondensación que son típicas en la producción de poliésteres. Sin embargo, las masas más altas se logran mediante polimerización por apertura de anillo de lactida. La polimerización por apertura de anillo requiere el uso de un catalizador. Los catalizadores que contienen Sn(II), en particular 2-etilhexanoato de Sn(II) (referido comúnmente como octoato de estaño(II)) es el catalizador más ampliamente utilizado, aunque también los catalizadores que contienen Sb, Pb, y Bi son conocidos como catalizadores adecuados.

20 Una desventaja importante del APL es su mala estabilidad térmica e hidrolítica, que causa problemas en el control del procesamiento y proporciona propiedades no deseadas en el producto final. La degradación del fundido del APL ha sido ampliamente estudiada, y uno de los principales motivos de la degradación no deseada parece ser la despolimerización catalizada por residuos del catalizador. Se ha encontrado que la adición de ciertos peróxidos puede desactivar el catalizador de estaño residual en el polímero, retardando por lo tanto la degradación del fundido (Södergård y Näsman, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 35, 1996, pp. 732-735).

25 Sin embargo, este documento no describe las cantidades de peróxido, en base al peso del polímero, ni la relación de peróxido/Sn(II) requerida y usada.

De ahí, que exista la necesidad de optimizar el procedimiento para estabilizar térmicamente el APL. Esta optimización es el objeto de la presente invención.

30 Los autores de la presente invención han encontrado que la estabilidad térmica de la APL se puede optimizar modificando la concentración de peróxido y la relación en moles de peróxido/Sn(II). Más en particular, se ha encontrado que la estabilidad térmica mejorada, es decir, la degradación minimizada, se puede obtener usando tipos específicos de peróxidos y en un limitado intervalo de concentración, con respecto a la resina y Sn(II). El mismo efecto ocurre con los catalizadores que contienen Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), y Ge(II).

35 Los catalizadores que contienen Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), o Ge(II) también se usan en la preparación de otros polímeros, en particular, aquellos que también implican la polimerización por apertura de anillo. Los mismos efectos positivos del tipo y cantidad de peróxido se pueden obtener aplicando el procedimiento de la presente invención a estos polímeros.

40 Aunque en el presente procedimiento se requiere el uso de peróxido para desactivar Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), y Ge(II) residuales, la cantidad de peróxido usado debería ser relativamente baja con el fin de minimizar los cambios en las cadenas poliméricas, para reducir la cantidad de productos de descomposición del peróxido en el producto final. Estos productos de descomposición pueden causar decoloración amarillenta, pueden dejar mal olor y/o sabor, y su presencia es por lo tanto indeseada para productos destinados al contacto con alimentos. Especialmente, los productos de descomposición de peróxidos aromáticos, tal como hidroperóxido de cumilo, son conocidos por producir estos efectos secundarios no deseados.

45 En consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para estabilizar térmicamente un polímero que contiene residuos de un catalizador que contiene Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), o Ge(II) tratando el polímero a una temperatura superior a la temperatura de fusión con un peróxido seleccionado del grupo que consiste en peróxidos de cetona, hidroperóxidos orgánicos, perácidos, peróxido de hidrógeno, y mezclas de los mismos, en donde dicho peróxido se usa en una cantidad inferior a 0,2% en peso, en base al peso del polímero y en donde la relación en moles de las funcionalidades peroxi de dicho peróxido (p) a metal (M) - es decir, p/M - varía de 1 a 100; M se selecciona de los grupos que consisten en Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), y Ge(II). Los más preferiblemente, M es Sn(II). A continuación, se describe un procedimiento para determinar el contenido en metal (M) del polímero.

55 La relación en moles p/M debe ser inferior a 100, preferiblemente de 1 a 50, más preferiblemente de 1 a 20, y lo más preferiblemente de 1 a 10, con el fin de minimizar la degradación del polímero. La relación en moles p/M debe ser de al menos 1, con el fin de obtener una desactivación eficaz del catalizador que contiene metal, color mejorado (amarilleo reducido) y transparencia mejorada del polímero.

- El número de funcionalidades peroxi (p) se define como el número total de funcionalidades -O-O- presentes en y originadas a partir del peróxido seleccionadas del grupo que consiste en peróxidos de cetona, hidroperóxidos orgánicos, perácidos, peróxido de hidrógeno, y mezclas de los mismos. En consecuencia, 1 mol de funcionalidades peroxi se refiere al número de moles de dicho peróxido por el número de funcionalidades peroxi por molécula de dicho peróxido. El número de funcionalidades peroxi no incluye cualesquiera funcionalidades peroxi originadas a partir de otros tipos de peróxidos distintos a los peróxidos de cetona, hidroperóxidos orgánicos, perácidos, peróxido de hidrógeno, y mezclas de los mismos.
- La cantidad del peróxido se selecciona del grupo que consiste en peróxidos de cetona, hidroperóxidos orgánicos, perácidos, peróxido de hidrógeno, y mezclas de los mismos, usada en el procedimiento debe ser inferior a 0,2% en peso, preferiblemente inferior a 0,15% en peso, más preferiblemente inferior a 0,1% en peso, en base al peso del polímero. La cantidad de dicho peróxido usado en el procedimiento es preferiblemente superior a 0,0001% en peso, más preferiblemente superior a 0,0002% en peso, y lo más preferiblemente superior a 0,0005% en peso, en base al peso del polímero.
- Además de peróxidos de cetona, hidroperóxidos orgánicos, perácidos, peróxido de hidrógeno, y mezclas de los mismos, pueden estar presentes otros peróxidos durante el procedimiento, si se desea. Sin embargo, al calcular la cantidad de peróxido inferior a 0,2% en peso y la relación en moles de funcionalidades peroxi a M, este otro peróxido adicional no se debe tomar en cuenta.
- El peróxido a usar en el procedimiento de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en peróxidos de cetona, hidroperóxidos orgánicos, perácidos, peróxido de hidrógeno, y mezclas de los mismos. El peróxido tiene preferiblemente un bajo contenido en agua y no se mezcla con disolventes, especialmente con aquellos que puedan causar hidrólisis y/o transesterificación del polímero, tal como los ftalátos. Más preferiblemente, el peróxido se usa en forma pura.
- Los peróxidos orgánicos, y más particularmente los peróxidos de cetona, hidroperóxidos, y mezclas de los mismos, son los peróxidos preferidos. Lo más preferiblemente, el peróxido es un hidroperóxido.
- Ejemplos de peróxidos de cetona adecuados incluyen peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isopropil cetona, peróxido de acetil cetona, y peróxido de ciclohexanona.
- Ejemplos de hidroperóxidos adecuados incluyen hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de t-butilo, monohidroperóxido de 1,2-diisopropilbenceno, hidroperóxido de t-amilo, hidroperóxido de t-hexilo, hidroperóxido de hexilenglicol, hidroperóxido de 1,2,3,4-tetrahidro-1-naftilo, hidroperóxido de m/p-diisopropilbenceno, hidroperóxido de etilbenceno, dihidroperóxido de 1,4-diisopropilbenceno, dihidroperóxido de 1,3-diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-mentano, 2,5-dihidroperoxi-2,5-dimetilhexano, hidroperóxido de pinano, e hidroperóxido de 2-isopropil naftilo.
- El peróxido preferido para usar en el procedimiento de la presente invención es hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, puesto que es un peróxido no aromático que se puede preparar de manera segura en su forma pura con bajo contenido en agua y proporciona la mejor estabilidad térmica del polímero.
- Los polímeros que se pueden estabilizar térmicamente mediante el procedimiento de la presente invención, incluyen cualquier polímero que contenga residuos de un catalizador que contiene Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), o Ge(II). Esto se aplica, en particular, a polímeros preparados mediante polimerización por apertura de anillo. Más preferiblemente, el procedimiento se usa para tratar poli(hidroxiácidos), tales como APL, poli(hidroxibutirato), poliglicólido, poli( $\epsilon$ -caprolactona), y copolímeros y mezclas de los mismos. Aún más preferiblemente, el procedimiento de la presente invención se usa para tratar ácido poliláctico, que incluye poli(L-láctido) (APLL) y poli(D-láctido) (APDL).
- El polímero a tratar por el procedimiento de la presente invención, tiene preferiblemente un peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) de 20.000-500.000, más preferiblemente de 40.000 a 400.000. El peso molecular medio en número ( $M_n$ ) es preferiblemente de 10.000 a 300.000, más preferiblemente de 10.000 a 200.000.
- El contenido en Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), o Ge(II) del polímero está por lo general en el intervalo de 1 a 1.000 ppm, más particularmente de 10 a 500 ppm.
- Este contenido en metal se puede determinar según el siguiente procedimiento: (i) disolver el polímero en un disolvente orgánico, siendo dicho disolvente capaz de formar una fase separada con agua, (ii) añadir una disolución acuosa de Fe(III), (iii) agitar el sistema de 2 fases resultante, oxidando así el metal y reduciendo el Fe(III) a Fe(II), (iv) añadir agua, (v) complejar el Fe(II) resultante en la capa de agua con un agente complejante dando como resultado un complejo de Fe(II) coloreado, (vi) determinar el contenido en Fe(II) usando espectroscopía, y (vii) deducir de dicho contenido en Fe(II) el contenido en metal del polímero.
- En una realización preferida, se añade Fe(III) al polímero disuelto como una disolución ácida, más preferiblemente como una disolución que contiene HCl.

Ejemplos de agentes complejantes adecuados para Fe(II) son sal monosódica del ácido 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina-4,4'-disulfónico (también conocida como FerroZine®), sal disódica del ácido 3-(2-piridil)-5,6-di(2-furil)-1,2,4-triazina-5',5''-disulfónico (también conocida como Ferene), 2,4,6-tripiridil-(2)-1,3,5-triazina (TPTZ), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (también conocida como batofenantrolina), 1,10-fenantrolina (también conocida como orto-fenantrolina), y 4,7-dihidroxi-1,10-fenantrolina. Un agente complejante preferido para Fe(II) es la sal monosódica del ácido 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina-4,4'-disulfónico (FerroZine®) en un medio acuoso tamponado de pH 4,8. La absorbancia de la disolución coloreada de rosa resultante se puede medir por espectrofotometría a  $\lambda=562$  nm.

Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son diclorometano, cloroformo, y tolueno. El disolvente orgánico debe ser capaz de disolver el polímero y formar una fase separada con agua, permitiendo así que la reacción redox del metal residual y Fe(III) que tenga lugar en la interfase de agua-disolvente orgánico.

El método anterior permite determinar cantidades muy pequeñas de los metales con bajo estado de oxidación antes mencionados (p. ej., Sni(II)), incluso en presencia de sus contrapartes con un estado de oxidación más alto (p. ej., Sni(IV)). En contraste con el método descrito por S.J. Bajic y B. Jaselskis (Analyst, vol. 116 (1999) 1059-1061), el método anterior usa un disolvente orgánico además de agua, mientras que el método de la técnica anterior usa sistemas completamente acuosos. Como resultado - y en contraste con el método de la técnica anterior - el método anterior permite determinar metales que están presentes en polímeros insolubles en agua. Además, éste permite determinar metales que están presentes como complejos insolubles en agua.

El catalizador es preferiblemente un catalizador que contiene Sni(II), más preferiblemente un compuesto de organo-estaño(II), lo más preferiblemente 2-etilhexanoato de estaño (II).

La estabilización térmica según el procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo tratando el polímero con el peróxido a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero. La expresión "temperatura de fusión" se refiere, o bien al punto de fusión o bien al intervalo de fusión del polímero, cualquiera que sea aplicable.

Para la mayoría de los polímeros, esta temperatura de fusión será superior a 60°C (policaprolactona), más preferiblemente superior a 130°C, y lo más preferiblemente superior a 150°C. Se entiende que la temperatura debe ser inferior a la temperatura de degradación. En consecuencia, la temperatura es preferiblemente inferior a 300°C, más preferiblemente inferior a 275°C, y lo más preferiblemente inferior a 250°C. Para el APL, la temperatura está en el intervalo de 150 a 250°C, incluso más preferiblemente de 160 a 240°C, y lo más preferiblemente de 170 a 230°C.

El peróxido se añade preferiblemente al polímero fundido hacia el final del procedimiento de polimerización, antes de la extrusión y peletización. Alternativamente, el peróxido se puede introducir en el reactor de polimerización después de que la polimerización se haya completado, o se puede dosificar al fundido polimérico durante la extrusión.

Durante el procesamiento, se pueden incorporar diversos aditivos al polímero con el fin de adaptar el polímero a su uso final pretendido. Ejemplos de dichos aditivos son plastificantes, pigmentos, antioxidantes, materiales de relleno y otros adyuvantes de procesamiento. Los plastificantes adecuados son por lo general plastificantes comercialmente disponibles tales como ésteres de ácido di- o tricarbónico, aceites u óxidos de epóxido, poliésteres poliméricos, diésteres alifáticos, mono- o diésteres de alquiléter, ésteres de glicerina, y mezclas de los mismos. Una cantidad adecuada de plastificante es 0,5-30% en peso, en base al peso del polímero. Los materiales de relleno adecuados son los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos convencionales tales como carbonato de calcio, caolín, mica, talco, óxido de silicio, zeolita, materiales de relleno nano, fibras o esferas de vidrio, almidón, y aserrín. Una cantidad adecuada de material de relleno es 0,5-50% en peso, en base al peso del polímero.

#### Figuras

La Figura 1: curvas de estabilidad al calor de APL de fuerza frente a tiempo a 220°C para los compuestos de APL preparados usando 500 ppm de Sn-Oct<sub>2</sub> (véase la Tabla 2). Se presentan curvas medias de análisis duplicadas.

La Figura 2: curvas de estabilidad al calor de APL de fuerza frente a tiempo a 220°C para los compuestos de APL preparados usando 50 ppm de Sn-Oct<sub>2</sub> (véase la Tabla 3). Se presentan curvas medias de análisis duplicadas.

La Figura 3: curvas de estabilidad al calor de APL de fuerza relativa frente a tiempo a 220°C para los compuestos de APL preparados usando 50 ppm de Sn-Oct<sub>2</sub> (véase la Tabla 3). Se presentan curvas medias de análisis duplicadas.

#### Ejemplos

#### Métodos

#### Índice de fluidez en masa fundida

El índice de fluidez en masa fundida (MFI, del inglés melt-flow index) se midió con un Gottfert® Melt indexer Modelo MP-D según DIN 53735/ASTM 1238 (190°C, 21,6 N de carga). El MFI se expresa en g/10 min.

**Caracterización de peso molecular y ramificaciones**

El peso molecular de los polímeros se determinó usando un sistema de cromatografía por exclusión de tamaño (SEC), que consiste en

Bomba	: Bomba Knauer Smartline 1000
Eluyente	: 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP)
Flujo	0,6 ml/min
Inyección	: automuestras Spark Holland Triathlon, 50 µl
Concentración	: aproximadamente 2 mg/ml
Disolvente	: 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol
Columna	: 2x PSS PFG lineal XL 7µ, 300 x 8 mm
Detección	: Viscotek TDA 302 Tetra Detector Array

- 5 Los pesos moleculares de las muestras, es decir, los pesos moleculares medio en número (Mn), medio en peso (Mw), y medio z (Mz), se calcularon mediante detección por dispersión de luz (LS, del inglés light scattering). La dispersidad (D) se calculó como Mw/Mn. La viscosidad intrínseca (IV, del inglés intrinsic viscosity) se determinó en un detector viscosímetro.

- 10 A partir de las gráficas de Mark-Houwink, el índice de ramificaciones (Bn, es decir, el número medio de ramificaciones por molécula) y la frecuencia ( $\lambda$ , es decir, las ramificaciones por 100 unidades monoméricas) se calcularon según la teoría de Zimm y Stockmayer, J. Chem. Phys. 17 (1949) 1301. El factor  $\epsilon$  de estructura para los polímeros aleatoriamente ramificados se tomó como 0,75.

**Color**

El color de las muestras granuladas se comparó visualmente.

**15 Estabilidad térmica**

Antes del análisis, las muestras se secaron durante la noche en un horno de vacío a 50°C, dando como resultado contenidos en agua residual de aproximadamente 0,1%. La estabilidad térmica de los materiales extruidos se midió a 220°C durante 30 minutos, bajo atmósfera de nitrógeno usando una micro extrusora de 5 cm<sup>3</sup> de DSM (nº de serie 97023).

**20 Determinación de Sn(II)**

Con el fin de minimizar el Sn(II) a oxidar por aire-oxígeno, todos los recipientes de vidrio y reactivos se purgaron con nitrógeno gaseoso.

- 25 Se pesó una muestra de APL (0,5-1,0 g) en un vial GC de 30 ml. Se introdujo diclorometano (15 ml) a dicho vial al tiempo que se purgó con nitrógeno gaseoso. Se tapó el vial y todas las posteriores adiciones se realizaron a través del tabique. Se añadió una disolución de FeCl<sub>3</sub> (0,5 ml, 0,1 M) y se agitó el vial durante 30 minutos. Se añadió agua (5 ml) y se agitó el vial durante otros 10 minutos. A continuación, se añadieron otros 10 ml de agua, dando como resultado el posicionamiento de alguna cantidad de precipitado de APL en la interfase de las dos capas. La capa de agua se transfirió a un matraz volumétrico de 50 ml y después se diluyó con agua hasta aproximadamente 35 ml. Se añadieron una disolución tamponada de 10 ml y una disolución de 3 ml de FerroZine® y el volumen total se ajustó a 50 ml con agua.

Se midió la absorbancia resultante de la disolución coloreada de rosa frente a agua en una celda de 1 cm a 562 nm usando un espectrómetro (espectrómetro Dr. Lange LICO 200).

La disolución de FeCl<sub>3</sub> se preparó disolviendo 48 g de sulfato de hierro (III) y amonio dodecahidratado en 500 ml de agua y 200 ml de HCl al 36%, y se diluyó hasta 1 litro con agua.

La disolución tamponada se preparó añadiendo 100 ml de ácido acético glacial a 500 ml de agua, ajustando el pH a 4,8 usando una disolución de NaOH al 50% m/m, y diluyendo la disolución hasta 1 litro con agua.

La disolución de FerroZine® fue una disolución 0,02 M de sal monosódica del ácido 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina-4,4'-disulfónico en agua.

### 5 **Ejemplo Comparativo 1**

Se introdujeron gránulos de ácido poliláctico (APL) (ex NatureWorks) en una extrusora W&P ZSK30 (L/D=36) usando un alimentador vibrador Sympatec dispuesto en una balanza KTRON 1 para medir el caudal. La velocidad del husillo de la extrusora fue 200 rpm; la longitud del husillo fue 1.150 mm.

El siguiente perfil de temperatura se usó en la extrusora:

10 220 - 220 - 220 - 220 - 220 - 220°C. Se aplicó atmósfera de nitrógeno en la tolva y la boquilla.

Se inyectó hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (TMBH Special, ex AkzoNobel) al fundido de ácido poliláctico a una longitud de husillo de 439 mm. Se inició un purgado al vacío a una longitud de husillo de 895 mm. La inyección de peróxido se llevó a cabo usando una bomba dosificadora Knauer (suministrada por Separations) de 10 ml con lectura de presión y restricción de alta presión. El cabezal dosificador se enfrió con agua.

15 Las cantidades de TMBH añadido fueron (en base al ácido poliláctico): 0,25% en peso y 0,5% en peso.

Los cordones extruidos se alimentaron pasando por un baño de agua fría y se granularon usando un granulador Automatik ASG5. Las muestras de APL granuladas se secaron durante toda la noche en un horno de circulación a 50°C.

20 El MFI, la distribución del peso molecular, el índice de ramificaciones y la frecuencia del ácido poliláctico resultante se determinaron según los procedimientos explicados antes. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Peróxido	MFI	Mn	Mw	Mz	D	IV	Lambda	Bn
Ninguno	13,8	50.000	84.000	129.000	1,68	1,17	0,001	0,01
0,25% en peso de TMBH	26,6	35.000	70.000	114.000	2,00	1,00	0,004	0,08 g
0,5% en peso de TMBH	36,3	33.000	66.000	111.000	2,00	0,93	0,02	0,27

25 Esta tabla muestra que el uso de TMBH a concentraciones en el intervalo de 0,25-0,5% en peso dio como resultado un MFI aumentado, es decir, una degradación clara del ácido poliláctico. Sorprendentemente, también se produjeron ramificaciones de cadena larga en la cadena polimérica lineal.

### **Ejemplo 2**

30 Se repitió el Ejemplo comparativo 1, excepto que se usó un tipo diferente de ácido poliláctico ex Purac, se formuló TMBH sobre ácido poliláctico en polvo antes de la extrusión en lugar de aplicarlo directamente al fundido polimérico en la extrusora, y se llevó a cabo la extrusión a temperaturas inferiores en una extrusora más pequeña Haake en lugar de la extrusora ZSK30 (ambas extrusoras de doble husillo). Las cantidades de TMBH añadidas fueron sustancialmente menores que las del Ejemplo Comparativo 1, con el fin de minimizar la degradación del ácido poliláctico debido al peróxido durante la formación del compuesto.

El ácido poliláctico usado en este ejemplo - Purasorb®, un poli-L-lactido (APLL) biomédico en polvo (ex Purac) - fue el APL en polvo disponible en el mercado con el menor contenido posible de Sn.

35 Los compuestos se prepararon a partir de este APLL en polvo añadiendo 2-etilhexanoato de estaño (II) (ex Sigma, referido como Sn-Oct<sub>2</sub>) y un desactivador de metal (matador de catalizador). Los matadores de catalizador usados en este ejemplo son TMBH e Irganox® D1024 (2',3-bis[[3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propionil]] propiono hidrazida, ex Ciba).

40 En los experimentos donde TMBH se usó como matador de catalizador, Sn-Oct<sub>2</sub> y TMBH fueron bien formulados, por medio de disoluciones en diclorometano, en porciones separadas del APLL. El diclorometano se dejó que se evaporara del APLL durante aproximadamente 2 horas bajo purga de nitrógeno.

Cuando se usó Irganox® MD1024 como matador de catalizador, este material se añadió tal cual (polvo) al APLL.

Posteriormente, se combinaron y mezclaron muy bien formulaciones separadas de Sn-Oct<sub>2</sub>/APLL y un desactivador de metal/APLL.

5 Los compuestos resultantes se introdujeron, usando un alimentador Plasticolor 2000, en una extrusora Haake Rheocord 9000 provista de Rheomex TW100 (husillos de mezclamiento intensivo). La velocidad del husillo de la extrusora fue 200 rpm; El siguiente perfil de temperatura se usó en la extrusora (zonas 1-4): 130 - 180 - 180 - 180°C. Se aplicó atmósfera de nitrógeno en la tolva y la boquilla. Los cordones extruidos se alimentaron por un baño de agua fría y se granularon usando un granulador Automatik ASG5. Las muestras de APLL granuladas se secaron durante toda la noche en un horno de circulación a 50°C.

10 El MFI del ácido láctico modificado resultante se determinó según el procedimiento explicado antes. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Matador de catalizador	Sn-Oct <sub>2</sub>	Relación en moles de matador de catalizador/Sn(II)	MFI	Color
Ninguno	Ninguno	-	6,0	amarillo muy claro
Ninguno	500 ppm	-	n.m.	amarillo
0,02% en peso de TMBH	500 ppm	1	7,5	amarillo claro
0,04% en peso de TMBH	500 ppm	2	7,0	amarillo claro
0,04% en peso de TMBH	Ninguno	-	6,4	amarillo muy claro
0,1% en peso de MD1024	500 ppm	1,5	n.m.	amarillo claro
0,25 % en peso de MD1024	500 ppm	4	325	gris claro
n.m. = no medible (viscosidad muy baja, MFI >325)				

15 Las temperaturas del fundido polimérico medidas en las zonas 1, 2 y 4 de la extrusora Haake fueron aproximadamente 155°C, 183°C y 212°C.

Esta tabla muestra que el uso de TMBH según la presente invención, suprime eficazmente la degradación del ácido poliláctico durante la formación de compuesto por desactivación del catalizador Sn (II), comparado con el matador de catalizador de referencia MD1024.

20 En los posteriores ensayos de estabilidad térmica (véase la Figura 1) ninguna degradación adicional significativa del APL tratado según el procedimiento de la presente invención tuvo lugar a 220°C en los primeros 10 minutos. En condiciones de calentamiento prolongado la mayor concentración de TMBH parecía ser favorable.

Asimismo, el TMBH actúa como un agente blanqueante produciendo menor decoloración amarillenta del ácido poliláctico modificado, si se compara con el compuesto blanco de APLL/Sn-Oct<sub>2</sub> de 500 ppm.

### Ejemplo 3

25 Se repitió el Ejemplo 2, excepto que se añadieron 50 ppm de Sn-Oct<sub>2</sub> (en lugar de 500 ppm) y las cantidades de TMBH añadidas se bajaron proporcionalmente. También, se sometieron a ensayo los matadores de catalizador Trigonox® K-90 (disolución de hidroperóxido de cumilo al 90% en una mezcla de disolvente aromático, ex Akzo Nobel, referido como CHP) y MIBKP (disolución de peróxido de metil isobutil cetona al 40% en isoparafinas).

30 En un experimento, se añadió MD1024 al APLL en polvo por medio de una disolución en acetona para asegurar la distribución homogénea, con el fin de compararla con la adición de MD1024 como polvo (intervalo de fusión 221-232°C).

5 Los compuestos se prepararon a partir del APLL en polvo, Sn-Oct<sub>2</sub> y un desactivador de metal (matador de catalizador). El Sn-Oct<sub>2</sub> y el peróxido se formularon muy bien, por medio de disoluciones en diclorometano, en porciones separadas del APLL. El MD1024 fue, o bien añadido tal cual (polvo) o bien disuelto en acetona y formulado sobre el APLL. El diclorometano, respectivamente acetona, se dejaron evaporar del APLL durante aproximadamente 2 horas bajo purga de nitrógeno. Posteriormente, se combinaron y mezclaron muy bien formulaciones separadas de Sn-Oct<sub>2</sub>/APLL y un desactivador de metal/APLL.

Los compuestos resultantes se extruyeron y granularon como se describe en el Ejemplo 2. Las muestras de APLL granuladas se secaron durante toda la noche en un horno de circulación a 50°C.

10 El MFI del ácido láctico modificado resultante se determinó según el procedimiento explicado antes. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

Matador de catalizador	Sn-Oct <sub>2</sub>	Relación en moles de matador de catalizador/Sn(II)	MFI
Ninguno	Ninguno	-	5,8
Ninguno	50 ppm	-	6,6
0,002% en peso de TMBH	50 ppm	1 <sup>a</sup>	5,7
0,004% en peso de TMBH	50 ppm	2 <sup>a</sup>	5,7
0,02% en peso de TMBH	50 ppm	10 <sup>a</sup>	6,0
0,004 % en peso de CHP	50 ppm	2 <sup>a</sup>	5,9
0,004% en peso de MIBKP	50 ppm	1,5 <sup>a</sup>	5,8
0,1% en peso de MD1024 (en acetona)	50 ppm	15 <sup>b</sup>	8,1
0,1% en peso de MD1024 (como polvo)	50 ppm	15 <sup>b</sup>	8,1
0,25% en peso de MD1024 (como polvo)	50 ppm	40 <sup>b</sup>	7,7
<sup>a</sup> relación en moles funcionalidad peroxi/Sn(II)			
<sup>b</sup> relación en moles matador de catalizador/Sn(II)			

Las temperaturas del fundido polimérico medidas en las zonas 1, 2 y 4 de la extrusora Haake fueron aproximadamente 158°C, 181°C y 191°C.

15 Las tendencias en MFI observadas en el Ejemplo 2 también se pueden ver en la Tabla 3, aunque la degradación de APLL debido al catalizador de Sn(II) fue menos pronunciada. Por lo tanto, se confirma que incluso con una relación en moles de las funcionalidades peroxi:Sn(II) de 1:1, el uso de TMBH según la presente invención suprime eficazmente la degradación del ácido poliláctico durante la formación de compuesto por desactivación del catalizador de Sn(II), si se compara con el matador de catalizador de referencia MD1024. El mismo efecto se observó usando hidropéroxido aromático (CHP) y peróxido de cetona (MIBKP) en lugar de hidropéroxido alifático (TMBH). Adiciones de 0,1% en peso de MD1024 en polvo por medio de una disolución produjo el mismo MFI después de la formación de compuesto. Sin embargo, el MFI fue mayor que la relación del compuesto blanco APLL/Sn-Oct<sub>2</sub> de 50 ppm. En los posteriores ensayos de estabilidad térmica (véase la Figura 2 y 3) ninguna degradación adicional significativa del APLL tratado según el procedimiento de la presente invención tuvo lugar a 220°C en los primeros 10 minutos. En condiciones de calentamiento prolongado el TMBH mostró el mejor efecto estabilizante de todos los matadores de catalizadores, incluso mejor que el blanco de APLL.

20

25

Asimismo, parece favorable sobredosificar el TMBH (frente a Sn-Oct<sub>2</sub>) puesto que éste no sólo desactiva el catalizador de Sn(II) (véase la Tabla 3: TMBH al 0,02%), sino que también reduce la decoloración amarillenta del

ácido poliláctico modificado (véase la Tabla 2: TMBH al 0,02%). Sin embargo, la cantidad de peróxido no debe ser muy alta, porque, como se observa en la Tabla 1, esto podría llevar a la degradación del polímero.

#### Ejemplo 4

- 5 Con el fin de ilustrar el procedimiento descrito antes para la determinación del contenido de Sn(II) en el APL, el contenido de Sn(II) de una muestra de APL no estabilizado (gránulos) se determinó según el procedimiento descrito antes. Se usaron las muestras de APL (0,5 g o 1,0 g) y se realizaron las mediciones 5 veces. También, la determinación del blanco de reactivo se llevó a cabo 5 veces. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

Experimento	Peso de la muestra (g)	Absorbancia $\lambda=562$ nm	Sn(II) encontrado ( $\mu$ g)	Contenido de Sn(II) (mg/kg)
Blanco del reactivo <sup>1)</sup>		0,044		
		0,052		
		0,050		
		0,053		
		0,047		
APL <sup>2)</sup>	0,5529	0,088	4,2	7,7
	0,5110	0,084	3,8	7,4
	0,5054	0,085	3,9	7,7
	0,5040	0,091	4,6	9,1
	0,5218	0,093	4,8	9,2
Blanco del reactivo		0,070		
		0,070		
APL	0,5335	0,109	4,2	7,9
	0,5150	0,106	3,9	7,6
APL	0,9780	0,122	5,7	5,8
	0,9423	0,110	4,3	4,6
<sup>1)</sup> absorbancia media: 0,049, s=0,004, n=5				
<sup>2)</sup> contenido medio de Sn(II): 8,2 mg/kg, s=0,9 mg/kg, n=5				

- 10 En el siguiente experimento, se prepararon disoluciones estándar de Sn(II) disolviendo cantidades conocidas de 2-etilhexanoato de Sn(II) estándar validado en diclorometano (libre de oxígeno). De estas disoluciones estándar se tomaron cantidades conocidas y se añadieron a la capa de diclorometano de la muestra de APL, y se continuó el procedimiento como se describió antes. Se usaron diferentes cantidades aumentadas, respectivamente con 0,5 g y 4,0 g de la muestra de APL. Los resultados de recuperación se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Experimento	Peso de la muestra (g)	Sn(II) aumentado ( $\mu\text{g}$ )	Absorbancia $\lambda=562$ nm	Sn(II) encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Recuperación (%)
APL	0,5054		0,085	3,9	
	0,5218		0,093	4,8	
APLL + aumento	0,5048	41,6	0,398	38,8	84
	0,5209	102,7	0,981	101,2	94
	0,5074	116,6	1,036	107,3	89
APL	0,5335		0,109	4,2	
	0,5150		0,106	3,9	
APL + aumento	0,5178	6,8	0,159	9,7	83
	0,5142	7,4	0,148	8,5	61
APL	0,9780		0,122	5,7	
	0,9423		0,110	4,3	
APL + aumento	0,9824	9,4	0,175	11,4	68
	1,0064	18,1	0,271	21,8	93

5 Los resultados en las tablas 4 y 5 muestran que el método para el análisis de Sn(II) en APL es robusto y sensible. El método se puede usar para el análisis de contenidos de Sn(II) muy bajos. Las cantidades aumentadas de Sn(II) se recuperan suficientemente bien, incluso a niveles de adición muy bajos. Esto indica que la reacción entre Sn(II) y Fe(III) en la interfase de las dos capas tiene lugar de manera eficaz, pese a que Sn(II) está presente en forma de un complejo (p. ej., octoato de Sn(II)), y esa interferencia por aire-oxígeno se puede excluir de manera suficiente.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para estabilizar térmicamente un polímero que contiene residuos de un catalizador que contiene Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), o Ge(II) tratando el polímero a una temperatura superior a la temperatura de fusión con un peróxido seleccionado del grupo que consiste en peróxidos de cetona, hidroperóxidos orgánicos, perácidos, peróxido de hidrógeno, y mezclas de los mismos, en donde dicho peróxido se usa en una cantidad inferior a 0,2% en peso, en base al peso del polímero y en donde la relación en moles de las funcionalidades peroxi de dicho peróxido (p) a metal (M) - es decir, p/M - varía de 1 a 100; dicho metal (M) se selecciona del grupo que consiste en Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), y Ge(II).
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el polímero se obtiene polimerizando uno o más monómeros, dímeros, y/u oligómeros usando un catalizador que contiene Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), o Ge(II).
3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero se obtiene mediante una polimerización en fundido por apertura de anillo.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero es un poli(hidroxiácido).
5. El procedimiento para preparar un poli(hidroxiácido), que comprende las etapas de:
- a) convertir uno o más monómeros, dímeros, y/u oligómeros de un hidroxiácido en un poli(hidroxiácido) usando un catalizador que contiene Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), o Ge(II); y
- b) tratar el poli(hidroxiácido) a una temperatura superior a su temperatura de fusión con un peróxido seleccionado del grupo que consiste en peróxidos de cetona, hidroperóxidos orgánicos, perácidos, peróxido de hidrógeno, y mezclas de los mismos, en donde dicho peróxido se usa en una cantidad inferior a 0,2% en peso, en base al peso del poli(hidroxiácido) y en donde la relación en moles de las funcionalidades peroxi de dicho peróxido (p) a metal (M) varía de 1 a 100; M se selecciona del grupo que consiste en Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), y Ge(II).
6. El procedimiento según la reivindicación 4 o 5, en donde el poli(hidroxiácido) es un poliláctido.
7. El procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en donde la etapa (a) se lleva a cabo mediante polimerización en fundido por apertura de anillo.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador es un catalizador que contiene Sn(II) y el metal es Sn(II).
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde el catalizador que contiene Sn(II) es 2-etilhexanoato de Sn(II).
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho peróxido se selecciona de hidroperóxidos orgánicos, peróxidos de cetona, y mezclas de los mismos.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, en donde el peróxido es un hidroperóxido orgánico.
12. El procedimiento según la reivindicación 11, en donde el hidroperóxido es un hidroperóxido seleccionado del grupo que consiste en hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de t-amilo, y monohidroperóxido de 1,2-diisopropilbenceno.

Figura 1

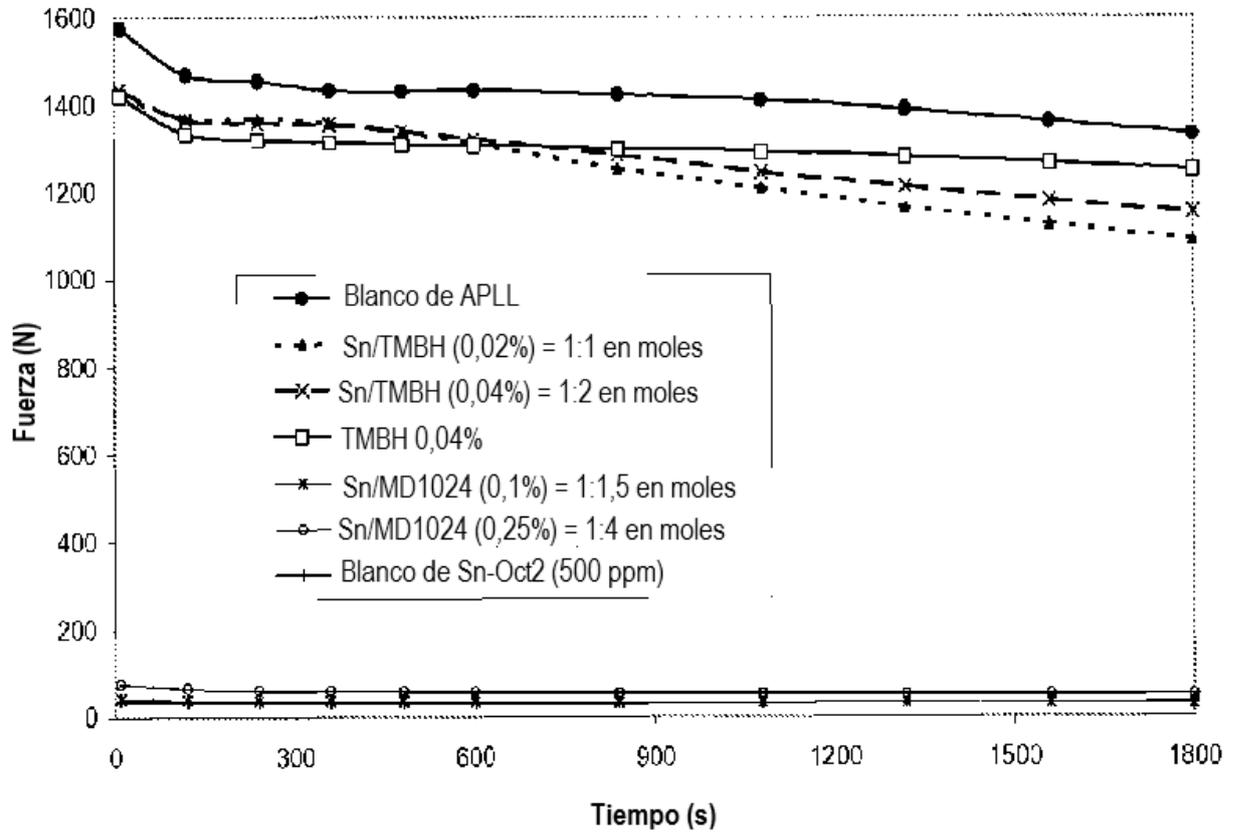


Figura 2

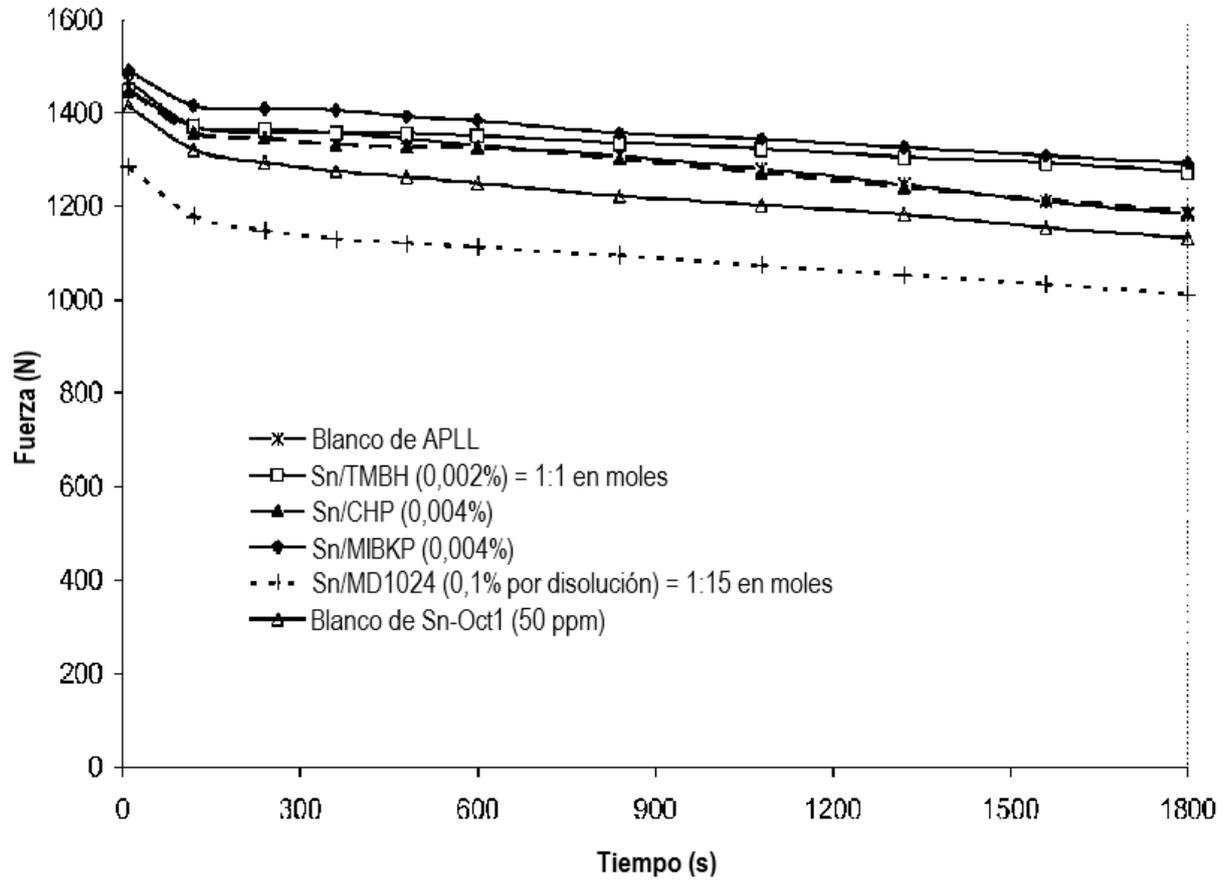


Figura 3

