

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 369**

51 Int. Cl.:

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/90 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12197885 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2746313**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento para la separación de un diéster cíclico de masas fundidas poliméricas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.01.2018

73 Titular/es:

**UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (100.0%)
Holzhauser Strasse 157-159
13509 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**HAGEN, RAINER y
MÜHLBAUER, UDO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 649 369 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

Dispositivo y procedimiento para la separación de un diéster cíclico de masas fundidas poliméricas

5 La presente invención se refiere a un dispositivo así como a un procedimiento para la separación y recuperación de un diéster cíclico, en particular de diláctido o bien glicólido de masas fundidas poliméricas, que contienen el diéster cíclico como impureza. El dispositivo así como el procedimiento de acuerdo con la invención permiten la recuperación del diéster cíclico con alto rendimiento y al mismo tiempo alta pureza.

10 En la polimerización de PLA (poliláctido) contiene el polímero, debido al equilibrio químico de anillo-cadena, siempre láctido en una concentración que depende de la temperatura de polimerización y asciende a entre el 1 % y el 5 %. Este valor es independiente de si el PLA se prepara mediante polimerización con apertura de anillo a partir de láctido o mediante policondensación directa de ácido láctico. En la polimerización con apertura de anillo puede adoptar la concentración del láctido también valores más altos, cuando la reacción se interrumpe ya antes de la obtención del equilibrio químico, por ejemplo mediante adición de una sustancia que desactiva el catalizador de polimerización.

15 Las concentraciones de láctido en el PLA superiores al 0,5 % en peso hacen que el polímero sea inservible para fines técnicos. Éstas conducen en el procesamiento de PLA en la masa fundida, como hilado de hilos, colada de láminas, moldeo por inyección etc., a humo que provoca tos, ensucia dispositivos y corroe. El granulado de PLA que contiene láctido absorbe humedad durante el almacenamiento en aire ambiente, hidrolizándose láctido para dar el dímero lineal del ácido láctico. Durante el procesamiento de la masa fundida conduce este producto de hidrólisis debido a la alta temperatura de fusión necesaria para ello de > 170 °C (punto de fusión de PLA) a la rápida degradación de las cadenas de PLA, de modo que el polímero pierde propiedades técnicamente importantes, tales como resistencia, transparencia etc., y se vuelve inservible.

20 Cuanto más baja sea la concentración residual del láctido en el PLA, más duraderos son los productos fabricados a partir del mismo y mejor se comporta en el procesamiento. Por tanto se tiene como objetivo una concentración lo más baja posible de láctido en la masa fundida de PLA desmonomerizada con gasto económicamente justificable.

25 Por estos motivos es necesario separar del PLA el láctido tras la polimerización hasta obtener concentraciones residuales por debajo del 0,5 % en peso, preferentemente por debajo del 0,2 % en peso. En el estado de la técnica se realiza esto mediante evaporación del monómero que no ha reaccionado de la masa fundida. El vacío o un gas de arrastre inerte facilitan la evaporación, usándose con frecuencia ambos al mismo tiempo.

30 Como es sabido se logra la separación de componentes volátiles de una masa fundida polimérica de manera más completa cuanto más alto sea el vacío. Por otro lado dificulta el alto vacío la deposición del láctido del flujo de vapor. En el estado de la técnica se selecciona por tanto el vacío en la desmonomerización en la mayoría de los casos de modo que sea posible una condensación en forma líquida. Esto limita sin embargo el vacío que puede aplicarse a presiones que son claramente más altas que la presión en el punto triple del láctido. Con ello está limitada igualmente la concentración de láctido que puede conseguirse en la masa fundida.

35 El documento DE 196 30 121 A1 (Shimadzu) describe la separación de monómeros de masa fundida de PLA con vacío con ayuda de un evaporador de película delgada o reactores horizontales de un solo eje o doble eje. La deposición del monómero se realiza mediante condensación en forma líquida, antes de que se reconduzca éste a la polimerización. El tipo de bomba de vacío usada no se describe.

40 En el documento EP 0 499 747 A2 (Novacor Chemicals) se proponen para la separación de monómeros desgasificadores de hilo descendente, prensas extrusoras con desgasificación o evaporadores de capa delgada. Los vapores de la desgasificación se hacen precipitar en uno o varios condensadores conectados uno detrás de otro. Para la generación de vacío se usan unidades de una o varias etapas, no designadas en más detalle, que generan un vacío de hasta 0,002 atm. (= 2 mbar). Para reducir la presión parcial del láctido que va a separarse y facilitar con ello la evaporación y reducir el contenido en monómero residual en el polímero se menciona la adición de agentes de arrastre tales como nitrógeno, tolueno, etilbenceno como posibilidad. Aunque no se menciona de manera explícita, sugiere el uso del término "condensador" que los vapores se precipitan en forma líquida. La deposición en forma sólida no se menciona.

45 El documento WO 98/36012 (Neste) prefiere para la evaporación a vacío un desgasificador de hilo descendente, descendiendo hacia abajo la masa fundida polimérica en forma de hebras en un recipiente que evidentemente no se encuentra a vacío. En el desgasificador se introduce por soplado gas inerte caliente como nitrógeno o aire seco, para facilitar la evaporación del láctido desde la superficie de las hebras que caen. El gas caliente que contiene láctido se enfría tras abandonar el aparato de desgasificación rápidamente hasta 20-40 °C, precipitando láctido como polvo cristalino. Preferentemente se realiza esto en una "cámara de cristalización" mediante mezclado con aire frío. Sin aplicación de vacío se encuentra la presión durante la deposición de láctido ampliamente por encima del punto triple. Es desventajoso de este procedimiento el mezclado de láctido con grandes cantidades de gas inerte, que hacen difícil recuperar completamente el láctido y requieren el gasto adicional para la separación del gas del polvo de láctido (ciclón, filtro de gas).

En el documento EP 2 055 730 A2 (Hitachi) van los vapores desde la desmonomerización de PLA hacia un recipiente para la recuperación, que se evacua con una bomba de vacío. Este recipiente se enfría “con medios conocidos”, de modo que se deposita láctido por ejemplo en forma de polvo y puede usarse de nuevo como materia prima para la preparación de PLA. No se realiza ninguna indicación con respecto a la realización técnica del recipiente y con respecto a condiciones de presión y temperatura durante la deposición. Igualmente faltan indicaciones con respecto a la realización técnica de la bomba de vacío. La extracción del polvo del recipiente que se encuentra a vacío no está resuelta. La extracción y el transporte del polvo para la reconducción al procedimiento de polimerización puede realizarse con dificultad, debido a la gran superficie específica del polvo con la sensibilidad conocidamente alta del láctido frente a la humedad del aire.

El documento US 2009/0299018 A1 (Hitachi) describe un procedimiento y un dispositivo para la generación de vacío durante la desmonomerización de PLA. El vapor de láctido que procede de la desmonomerización se hace precipitar en un condensador en contacto directo con un líquido, que contiene como parte constituyente principal ácido láctico. El líquido fluye a continuación hacia un recipiente de recogida atmosféricamente sumergido y se reconduce desde allí hacia el condensador. Desde el recipiente de recogida se extrae un flujo parcial para extraer el láctido precipitado del circuito. Para impedir una obstrucción del condensador mediante láctido de policondensación, se alimenta ácido láctico que contiene agua procedente del material condensado de la siguiente etapa de vacío al circuito.

El vacío necesario se genera con una secuencia de 3 bombas inyectoras y una bomba a vacío no descrita en más detalle. Cada una de estas bombas inyectoras está equipada con un condensador de inyección, que está conectado con un recipiente de recogida de material condensado atmosféricamente sumergido. El material condensado que está constituido principalmente por agua se conduce en el circuito, yendo éste hacia un generador de vapor que suministra vapor motriz a la respectiva bomba inyectora. El procedimiento tiene el inconveniente de que el láctido precipitado se produce en una mezcla con ácido láctico que contiene agua. A partir de esta mezcla puede aislarse éste no en forma pura debido a su sensibilidad frente a la hidrólisis y por tanto no puede usarse directamente como materia prima de la polimerización con apertura de anillo. Éste reacciona con agua y ácido láctico rápidamente para dar oligómeros lineales del ácido láctico, que son inservibles para la polimerización con apertura de anillo debido al contenido en grupos terminales demasiado alto.

La presencia de ácido láctico que contiene agua durante la condensación del láctido no permite ajustar una presión por debajo de la presión de vapor de la mezcla líquida. Con ello está limitado el vacío que puede conseguirse y como consecuencia de esto la concentración residual de láctido en el PLA desmonomerizado.

Sin embargo es desventajoso en todos los procedimientos descritos anteriormente que pueda recuperarse láctido de una unidad de desmonomerización para PLA no en alta pureza de manera que permita que se reconduzca el láctido de nuevo directamente en la polimerización. Tampoco se conoce por el estado de la técnica depositar láctido en forma sólida, compacta, es decir no como polvo de la fase gaseosa y extraerlo de un recipiente que se encuentra a vacío. Además no se conoce por el estado de la técnica realizar durante una desmonomerización de este tipo una optimización de las proporciones de presión, que al mismo tiempo permita un rendimiento a ser posible alto, por otro lado una pureza a ser posible alta del diláctido recuperado.

También el documento US 5 866 677 A indica un procedimiento para la recuperación de vapores de láctido, que presenta algunas debilidades. El procedimiento está acoplado por ejemplo a la preparación de poliláctido. Está previsto que el vapor de láctido se extraiga directamente del recipiente de reacción, en el que se realiza la polimerización de láctido para dar poliláctido. Esto repercute desventajosamente en la conversión de láctido para dar poliláctido. El dispositivo que pertenece al procedimiento presenta los mismos inconvenientes.

El documento WO 2012/110117 A1 divulga un procedimiento para la preparación de poli(ácido láctico), en el que la masa fundida de PLA bruta, que se produce mediante polimerización con apertura de anillo (ROP), se purifica y con ayuda de un vacío generado en una sola etapa mediante una bomba se libera del láctido monomérico aún contenido. El láctido gaseoso se libera de impurezas entonces mediante cristalización múltiple y de nuevo fusión o mediante desublimación sólo antes de que éste se alimente de nuevo al procedimiento de polimerización.

El documento EP 2 055 730 A2 se refiere a un dispositivo y a un procedimiento para la desgasificación de una masa fundida de poliláctido. Se describe que para ello debía usarse una presión que fuera más pequeña que la presión durante la reacción de polimerización. No se describe el tratamiento posterior de los vapores de láctido separados de la masa fundida.

Por consiguiente es objetivo de la invención recuperar el láctido separado por motivos de rentabilidad, en la forma más pura posible y con rendimiento lo más grande posible y usarlo de nuevo para la polimerización. Si el láctido se recupera en forma pura, éste debe añadirse en el caso de la polimerización con apertura de anillo directamente a la materia prima de la polimerización. En el caso de la policondensación directa del ácido láctico debe reconvertirse este láctido tras adición de agua mediante hidrólisis en ácido láctico y añadirse directamente a la materia prima para la policondensación.

Un problema que ha de solucionarse a este respecto lo forman productos de degradación volátiles del PLA, que se producen en la polimerización. Éstos evaporan en la desmonomerización a vacío junto con el láctido y a ser posible

no deben condensarse de manera conjunta con éste. A este respecto puede tratarse de ácido láctico y sus oligómeros lineales, de los componentes principales de la degradación térmica de PLA monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y acetaldehído, así como de trazas de aldehídos superiores como propionaldehído, butiraldehído, crotonaldehído e isovaleraldehído, además de pentadieno, diversos furanos como 2,5-dimetilfurano, ácidos carboxílicos, especialmente ácido acético y ácido propiónico en bajas concentraciones. Otros productos secundarios pueden producirse de catalizadores, estabilizadores y otros aditivos, que se añaden antes o tras la conclusión de la polimerización. Algunas de estas sustancias concomitantes impurificarían el láctido depositado, decolorando éstas a éste, alterándolo olorosamente o modificándolo químicamente con apertura de anillo. El láctido puede reconducirse entonces sólo tras una purificación como recristalización o rectificación como materia prima en la polimerización. En el caso de la hidrólisis del láctido puede reconducirse el ácido láctico producido sólo tras una purificación en la policondensación. Esto origina elevado gasto técnico y económico. Por tanto otro objetivo de la presente invención es evitar tal impurificación del láctido depositado mediante productos secundarios.

Otro problema que va a solucionarse a este respecto lo forma la generación de vacío para la desmonomerización. En la presente invención se requiere alto vacío para conseguir concentraciones especialmente bajas en el PLA desmonomerizado y depositar el láctido evaporado en forma sólida. El experto sabe que en la condensación o desublimación, debido a la presión de vapor, cuanto mayores cantidades residuales de componentes volátiles como láctido permanezcan en el flujo de gas, más alto se selecciona el vacío. Además ha experimentado la parte inventora que es extraordinariamente difícil condensar o desublimar vapores de láctido, sin que lleguen a la bomba de vacío cantidades residuales bajas como aerosol sólido o líquido junto con el aire de fuga inevitable y se depositen allí. Aunque estas cantidades residuales son muy bajas, son suficientes debido a la corrosividad y abrasividad del láctido para destruir bombas de vacío mecánicas habituales (por ejemplo bomba Roots, bomba rotativa a paletas, bomba helicoidal) en poco tiempo. Por tanto, otro objetivo consistía en encontrar unidades de vacío que fueran insensibles frente a láctido en forma sólida o líquida y no requirieran medidas de protección caras, como la preparación de materiales resistentes a la corrosión y a la abrasión.

Un requerimiento secundario de bombas de vacío adecuadas es la escalabilidad para grandes capacidades de instalación, en particular la evitación de realización paralela de múltiples ramales. Ésta debería aumentar el número de bombas a vacío de manera proporcional a la capacidad de la instalación y así impedir la deseada degresión de costes con grandes capacidades de instalación.

Estos objetivos se solucionan con un dispositivo con las características de la reivindicación 1 así como con un procedimiento con las características de la reivindicación 15. Las respectivas reivindicaciones adicionales representan a este respecto perfeccionamientos ventajosos.

En el contexto de la descripción de la presente invención se remite a las siguientes definiciones que han de entenderse de manera unívoca continuamente en el contexto de la terminología usada para la descripción de la invención:

Desublimación: transición directa de una sustancia desde el estado en forma de vapor hacia el estado sólido con presiones y temperaturas por debajo del punto triple, es decir sin pasar entremedias por el estado líquido. Lo contrario de sublimación.

Dispositivo de deposición o separador de láctido: a continuación ha de entenderse por esto un aparato técnico de procedimiento en el que se deposita diéster en forma de vapor, por ejemplo láctido en superficies enfriadas en forma sólida y del que puede recuperarse mediante separación por fusión con presiones y temperaturas por encima del punto triple.

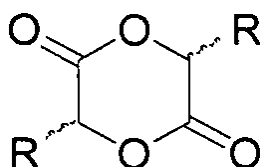
Punto triple: punto en el diagrama de presión-temperatura de un sustancia pura, en el que todas las tres fases, sólida, líquida y gaseosa coexisten. En el punto triple se encuentran las líneas límites de fases sólido/líquido, líquido/forma de vapor y sólido/forma de vapor. Para L-láctido puro se encuentra este punto a 96,9 °C y 1,4 mbar. En el contexto de esta invención ha de observarse este valor sólo como ejemplo, éste depende de la composición del láctido depositado en el procedimiento presentado. Tanto el contenido del láctido en los estereoisómeros L-láctido, meso-láctido y D-láctido repercute en el punto triple, como también productos secundarios de la polimerización de PLA que evaporan o subliman conjuntamente con el láctido en la desmonomerización. En este caso pueden mencionarse ácido láctico y otros oligómeros cíclicos o lineales del PLA así como productos de degradación de la polimerización de PLA, que se mencionaron ya en la descripción. Las impurezas en una sustancia pura como L-láctido reducen generalmente su punto de fusión. Debido a la amplia independencia de la presión del punto de fusión se aplica esto también para el punto triple. Las impurezas en el láctido desplazan según esto el punto triple en la figura 2 hacia la izquierda, sobre una prolongación imaginaria de la curva de presión de vapor a, hacia temperaturas y presiones más bajas en comparación con un L-láctido puro.

Desgasificación, desgasificador: separación o bien aparato para la separación de una sustancia volátil de una masa fundida mediante evaporación o vaporización, es decir por debajo del punto de ebullición de la masa fundida y por encima o por debajo del punto de ebullición de la sustancia volátil pura. La desgasificación y el desgasificador se usa en el presente documento de manera sinónima con evaporación y evaporador.

Desgasificador de hilo descendente: desgasificador continuo, en el que se divide el flujo de masa fundida polimérica por una pluralidad de orificios de boquilla en hilos (o también hebras), que recorren en caída perpendicular el espacio interior de un recipiente evacuado. En el tiempo de caída entre la salida de la masa fundida del orificio y el choque contra la base del recipiente evapora el monómero contenido. La masa fundida se retira continuamente de la base del recipiente y se descarga.

Inmersión atmosférica: dispositivo conocido por el experto para llevar líquido continuamente desde un sistema que se encuentra a vacío sin bomba hasta presión atmosférica y descargarlo. En el caso de agua como líquido está dispuesto el recipiente que conduce vacío en más de 10 m de altura por encima de un denominado recipiente de inmersión (figura 1, n.º 4 y 6), que contiene agua y se encuentra bajo presión atmosférica. Desde el recipiente que conduce vacío se dirige una tubería hacia abajo hacia el recipiente de inmersión, donde finaliza ésta por debajo del nivel de agua. Como consecuencia del vacío se succiona agua en este tubo hacia arriba hasta que la altura hidrostática de la columna de agua equilibre la diferencia de presión entre los dos recipientes. En el caso de agua asciende esta altura como máximo a 10 m por encima del nivel en el recipiente de inmersión. Puede fluir agua así sin impedimentos desde el vacío hasta la presión atmosférica. Los líquidos con densidad más alta que el agua, como por ejemplo ácido láctico, consiguen el fin ya con altura hidrostática más baja.

Por consiguiente, de acuerdo con la invención se describe un dispositivo para la separación y recuperación de un diéster cíclico de fórmula general I



Fórmula I

en la que R se selecciona de hidrógeno o restos alifáticos lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, de masas fundidas poliméricas, que contienen el diéster de fórmula general I, que comprende

a) al menos un dispositivo de desmonomerización para la separación del diéster de fórmula general I en estado agregado gaseoso de la masa fundida polimérica,

b) al menos un dispositivo de deposición conectado posteriormente al al menos un dispositivo de desmonomerización y que se encuentra en conexión fluida con el al menos un dispositivo de desmonomerización para la deposición del diéster de fórmula general I, en el que el diéster de fórmula general I se transfiere a través del estado agregado sólido al estado agregado líquido, estando diseñado el al menos un dispositivo de deposición de manera que una deposición del diéster de fórmula general I mediante enfriamiento hasta temperaturas por debajo de la temperatura de punto triple

i) se realiza con presiones por encima de la presión de punto triple del diéster de fórmula I en una superficie calentada hasta por debajo de la temperatura de punto triple del al menos un dispositivo de deposición, transfiriéndose el diéster de fórmula I al estado agregado sólido, ajustándose la presión en el al menos un dispositivo de desmonomerización hasta de 1,4 a 100 mbar así como la presión en el al menos un dispositivo de deposición durante la transferencia al estado agregado sólido hasta de 1,4 a 100 mbar, o

ii) se realiza con presiones por debajo de la presión de punto triple del diéster de fórmula I en una superficie calentada hasta por debajo de la temperatura de punto triple del al menos un dispositivo de deposición, desublimándose el diéster de fórmula I y por consiguiente transfiriéndose al estado agregado sólido, ajustándose la presión en el al menos un dispositivo de desmonomerización hasta como máximo 1,4 mbar, preferentemente de 0,01 a 1,4 mbar, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,4 mbar así como la presión en el al menos un dispositivo de deposición durante la desublimación hasta como máximo 1,4 mbar, preferentemente de 0,01 a 1,4 mbar, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,4 mbar,

así como

c) al menos un dispositivo conectado posteriormente al al menos un dispositivo de deposición y que se encuentra en conexión fluida con el al menos un dispositivo de deposición para la generación de un vacío, en el que el al menos un dispositivo de deposición dispone de al menos una salida en el lado de la base, a la que está conectado posteriormente al menos un tanque de recogida para el diéster de fórmula general I y en el que al al menos un dispositivo para la generación de un vacío está conectado previamente al menos un dispositivo para la generación de un vacío previo, que se encuentra en conexión fluida con el al menos un dispositivo para la generación de un vacío.

- El dispositivo de acuerdo con la presente invención contiene con ello al menos tres partes constituyentes esenciales, concretamente un dispositivo de desmonomerización, un dispositivo de deposición así como un dispositivo para la generación de un vacío. Los dispositivos están conectados sucesivamente a este respecto en una serie, de modo que por medio del vacío parcial generado por el dispositivo para la generación del vacío pueden conducirse gases o vapores desde el dispositivo de desmonomerización a través del dispositivo de deposición. En el dispositivo de deposición se realiza en superficies enfriadas adecuadas una desublimación o bien una deposición del diéster de fórmula general I en estado agregado sólido. Con ello, la temperatura de deposición no está limitada hacia abajo por el punto de fusión del láctido. La descarga del diéster así depositado desde el dispositivo de deposición se realiza sin embargo en el estado agregado líquido.
- El dispositivo de acuerdo con la invención permite una separación eficaz del diéster cíclico, es decir éste puede recuperar una gran parte del diéster cíclico separado en forma de gas en el dispositivo de deposición mediante la desublimación o deposición en el estado agregado sólido. Además es posible con el dispositivo de acuerdo con la invención igualmente recuperar el diéster cíclico en alta pureza, de modo que sea adecuado el diéster cíclico por ejemplo directamente para el uso posterior, en particular para una polimerización con apertura de anillo.
- Una forma de realización preferente prevé que el al menos un dispositivo de deposición disponga de medios con superficies que pueden enfriarse y/o calentarse, en particular tubos, haces tubulares, placas, registro de placas y/o paredes, etc., en las que se realice la desublimación o deposición del diéster de fórmula general I.
- El al menos un dispositivo de deposición, en particular los medios con superficies que pueden enfriarse o calentarse del dispositivo de deposición pueden llevarse a las respectivas temperaturas de funcionamiento mediante suministro activo con correspondientes medios fríos o bien calientes. Según esto es ventajoso cuando al al menos un dispositivo de deposición está conectada previamente al menos una válvula de tres vías para suministrar en particular a los medios con superficies que pueden enfriarse o calentarse un medio enfriador o calentador y/o está conectada posteriormente al menos una válvula de tres vías para la descarga de un medio enfriador o calentador. De acuerdo con esta forma de realización puede suministrarse al respectivo dispositivo de deposición por consiguiente de manera opcional un medio enfriador o calentador, de modo que sea posible un correspondiente funcionamiento alterno del dispositivo de deposición.
- En particular se prefiere que el dispositivo de acuerdo con la invención comprenda al menos dos dispositivos de deposición, que pueden hacerse funcionar de manera alterna y se encuentran en conexión fluida a través de una válvula de tres vías con el dispositivo de desmonomerización y a través de una válvula de tres vías con al menos un dispositivo para la generación de un vacío. Esta forma de realización prevé por ejemplo que en el caso de al menos dos dispositivos de deposición se suministre a un dispositivo de deposición un medio enfriador y por consiguiente esté a disposición la deposición de diéster cíclico. El otro dispositivo de deposición puede regenerarse a este respecto, alimentándose por ejemplo un medio calentador a este dispositivo de deposición y descongelándose o fundiéndose el diéster cíclico depositado en el mismo y por consiguiente transfiriéndose al estado agregado líquido. La mayoría de los dispositivos de deposición, en particular dos dispositivos de deposición, pueden estar conectados a este respecto a través de una conexión fluida conjunta en cada caso con el dispositivo de desmonomerización y en cada caso con el dispositivo para la generación de un vacío, de modo que por ejemplo el dispositivo en el que puede realizarse precisamente una deposición del diéster cíclico puede estar conectado a través de las dos válvulas de paso variable tanto con el dispositivo de desmonomerización, como también con el dispositivo para la generación del vacío.
- A través de la salida en el lado de la base, durante la regeneración del dispositivo de deposición, es decir durante el calentamiento y por consiguiente la separación por fusión del diéster cíclico depositado previamente en estado agregado sólido, puede descargarse en el lado de la base el diéster recogido en el dispositivo de deposición y puede alimentarse a un tanque de recogida.
- El tanque de recogida puede servir por ejemplo para el almacenamiento temporal del diláctido, igualmente se proporciona la posibilidad de que el tanque de recogida esté conectado directamente con un dispositivo de polimerización y el diéster cíclico recogido puede alimentarse a través del tanque de recogida a este dispositivo de polimerización.
- Preferentemente es el al menos un dispositivo para la generación de un vacío una bomba de vacío inyectora, en particular una bomba de vacío inyectora de vapor o una cascada de al menos dos, preferentemente al menos tres bombas de vacío inyectoras, en particular bombas de vacío inyectoras de vapor. En particular la disposición de varias bombas de vacío inyectoras para dar una cascada permite la generación de bajas presiones, lo que permite una separación eficaz del diéster cíclico de la masa fundida polimérica. Según esto es especialmente ventajoso que la cascada de al menos 2 bombas de vacío inyectoras esté realizada sin condensación intermedia. Con respecto a una cascada de este tipo con condensación intermedia se remite al documento US 2009/0299018, que indica en particular en la figura 2 así como la correspondiente descripción una correspondiente cascada. Una cascada de este tipo sin condensación intermedia se usa también en el dispositivo de acuerdo con la invención representado en la figura 1. Esta cascada está caracterizada allí con los números de referencia 3a, 3b, 3c. La condensación intermedia representa un gasto adicional, que por regla general es necesario para no limitar demasiado la potencia de las bombas inyectoras o limitar el consumo de agentes expansores. Se encontró que en el presente caso pueden

hacerse funcionar hasta 3 bombas inyectoras sin condensación intermedia, siendo aceptable la potencia y el consumo de agente expansor.

Los dispositivos de desmonomerización preferentes se seleccionan a este respecto del grupo que está constituido por evaporadores de película descendente, evaporadores de hilo descendente, prensas extrusoras de desgasificación, amasadoras de vacío, separadores de vapor y/o evaporadores de capa delgada.

Otras ventajas resultan cuando al al menos un dispositivo para la generación de un vacío está conectado posteriormente al menos un condensador, en particular un condensador de superficie, que se encuentra en conexión fluida con una salida del al menos un dispositivo para la generación de un vacío. Esta forma de realización prevé que los vapores de procedimiento o vapores de agua que salen desde el al menos un dispositivo para la generación de un vacío se condensen, pudiendo condensarse y por consiguiente separarse partes constituyentes condensables, como por ejemplo diésteres cíclicos de acuerdo con la fórmula general I eventualmente contenidos o los correspondientes ácidos que forman el diéster cíclico de fórmula I.

Es además posible que al al menos un condensador esté conectado posteriormente al menos un recipiente de recogida de material condensado, que se encuentra en conexión fluida con el al menos un condensador, en particular con una tubería.

Otra forma de realización prevé que al al menos un condensador esté conectado previamente al menos un dispositivo para la generación de un vacío previo, en particular al menos una bomba de anillo de agua, que se encuentra en conexión fluida con el al menos un condensador. La conexión previa de otro dispositivo para la generación de un vacío previo delante de los propios dispositivos para la generación del vacío mejora la calidad y la estabilidad del vacío. Con el dispositivo para la generación del vacío previo, en particular de una bomba de anillo de agua, pueden generarse normalmente presiones de aprox. 40 mbar. Con los propios dispositivos para la generación del vacío, por ejemplo la cascada de bombas inyectoras, pueden generarse normalmente presiones de 1 mbar e inferiores.

Otra forma de realización preferente prevé que el dispositivo de acuerdo con la invención comprenda una columna de purificación, que es en particular una columna de destilación. Esta columna de purificación puede estar conectada posteriormente al al menos un recipiente de recogida de material condensado, al al menos un dispositivo para la generación de un vacío y/o al al menos un condensador y se encuentra en comunicación fluida con las partes constituyentes respectivas mencionadas anteriormente. La columna de purificación presenta a este respecto una entrada en el lado de la cabeza para material condensado, una entrada de gases en el lado de la base, una salida de gases en el lado de la cabeza así como una salida de líquidos en el lado de la base. Por medio de esta columna de purificación pueden separarse del material condensado las partes constituyentes volátiles solubles en el mismo, en particular productos de degradación volátiles del diéster cíclico de fórmula general 1, como por ejemplo aldehídos volátiles, en particular acetaldehído etc. y pueden retirarse a través de la salida de gases.

Otra forma de realización del dispositivo de acuerdo con la invención prevé que a la al menos una columna de purificación, en particular a la columna de destilación, al al menos un dispositivo para la generación de un vacío, al al menos un condensador y/o al al menos un recipiente de recogida de material condensado esté conectado posteriormente al menos un generador de vapor, que presenta una entrada de líquidos, que se encuentra en conexión fluida con la al menos una columna de purificación, en particular la columna de destilación a través de una salida de líquidos, una salida del al menos un dispositivo para la generación de un vacío, del al menos un condensador y/o del al menos un recipiente de recogida de material condensado. Al generador de vapor puede alimentarse por consiguiente el material condensado generado y puede evaporarse de nuevo. Esta forma de realización se prefiere en particular cuando el dispositivo para la generación de un vacío es una bomba de vacío inyectora de vapor. En este sentido puede el agua, que se usa en forma de vapor para el funcionamiento de la bomba de vacío inyectora de vapor, en el circuito. Con ello se reduce de manera decisiva la necesidad de agua fresca para el funcionamiento de las bombas inyectoras, asimismo el agua residual producida, lo que eleva la rentabilidad del funcionamiento de la bomba inyectora.

Además se prefiere cuando el al menos un generador de vapor

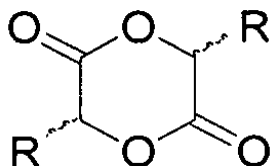
a) comprende al menos un quemador, que presenta al menos una alimentación para el combustible así como una alimentación de agente de oxidación gaseoso para el combustible, que se encuentra en conexión fluida con la salida de gases en el lado de la cabeza der columna de purificación, en particular de la columna de destilación; y/o

b) presenta una descarga para el vapor generado, que está conectada con una bomba de vacío inyectora de vapor o una cascada de al menos dos, preferentemente al menos tres bombas de vacío inyectoras de vapor, de modo que la bomba de vacío inyectora de vapor o la cascada de al menos dos, preferentemente al menos tres bombas de vacío inyectoras de vapor pueda hacerse funcionar mediante vapor generado por el generador de vapor.

Con un generador de vapor de este tipo pueden alimentarse por ejemplo las partes constituyentes volátiles, separadas de la masa fundida de poliéster directamente al quemador y allí se oxidan o bien se queman y con ello se

eliminan. El calor residual adicional que se produce a este respecto puede usarse para la generación de vapor. Para el caso de que se trata en caso de los dispositivos para la generación del vacío de bombas de vacío inyectoras de vapor, puede usarse el vapor generado por el generador de vapor directamente para el funcionamiento de estos dispositivos.

- 5 La invención se refiere igualmente a un procedimiento para la separación y recuperación de un diéster cíclico de fórmula general I



Fórmula I

10 en la que R se selecciona de hidrógeno o restos alifáticos lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, de masas fundidas poliméricas, que contienen el diéster de fórmula general I, con un dispositivo de acuerdo con la invención, en el que la masa fundida polimérica se solicita en al menos un dispositivo de desmonomerización con vacío y el diéster de fórmula general I se separa mediante transición en el estado agregado en forma de gas de la masa fundida polimérica al menos parcialmente o completamente y el diéster en forma de gas separado de fórmula general I en al menos un dispositivo de deposición mediante enfriamiento hasta temperaturas por debajo de la temperatura de punto triple

15 a) se transfiere con presiones por encima de la presión de punto triple del diéster de fórmula I en una superficie calentada hasta por debajo de la temperatura de punto triple del al menos un dispositivo de deposición al estado agregado sólido, ajustándose la presión en el al menos un dispositivo de desmonomerización hasta de 1,4 a 100 mbar así como la presión en el al menos un dispositivo de deposición durante la transferencia en el estado agregado sólido hasta de 1,4 a 100 mbar o

20 b) se desublima con presiones por debajo de la presión de punto triple del diéster de fórmula I en una superficie calentada hasta por debajo de la temperatura de punto triple del al menos un dispositivo de deposición y por consiguiente se transfiere al estado agregado sólido, ajustándose la presión en el al menos un dispositivo de desmonomerización hasta como máximo 1,4 mbar, preferentemente de 0,01 a 1,4 mbar, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,4 mbar así como la presión en el al menos un dispositivo de deposición durante la desublimación hasta como máximo 1,4 mbar, preferentemente de 0,01 a 1,4 mbar, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,4 mbar

25 y en el que se realiza a continuación una fluidificación y una descarga del diéster de fórmula general I desde el al menos un dispositivo de deposición, en el que se descarga diéster de fórmula general I desde el al menos un dispositivo de deposición a través de al menos una salida en el lado de la base y se recoge en un tanque de recogida conectado posteriormente, en el que al vacío, que se genera mediante al menos un dispositivo para la generación de un vacío, se conecta previamente un vacío previo, que se genera mediante al menos un dispositivo para la generación de un vacío previo, que se encuentra en conexión fluida con el al menos un dispositivo para la generación de un vacío.

30 La invención se refiere por consiguiente a dos formas de realización alternativa. Por un lado puede realizarse la deposición del diéster de fórmula I por debajo de la presión en el punto triple del diéster (y al mismo tiempo por debajo de la temperatura de punto triple del diéster de fórmula I), en este caso se realiza una desublimación del diéster de fórmula I en las partes frías del dispositivo de deposición. El diéster de fórmula I precipita con un estado similar a la escarcha sobre las superficies enfriadas del dispositivo de deposición.

35 Preferentemente se realiza la deposición sin embargo por encima de la presión en el punto triple del diéster de fórmula I, según esto se encuentra sin embargo la temperatura por debajo de la temperatura de punto triple de fórmula I. En este caso se realiza en primer lugar una condensación para dar gotas líquidas finas (niebla), que se solidifican a continuación sobre las partes frías del dispositivo de deposición para dar una capa compacta.

40 La descarga del diéster depositado desde el al menos un dispositivo de deposición se realiza tras fundición del diéster.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención permite sorprendentemente la deposición del diéster de fórmula I en alto rendimiento con al mismo tiempo alta pureza. Además, el presente procedimiento lleva a cabo un enriquecimiento sencillo del diéster que se obtiene en forma sólida en el dispositivo de deposición. Tras el aumento de la presión en el recipiente por encima del punto triple del diéster depositado puede extraerse éste mediante separación por fusión de manera sencilla en forma líquida del dispositivo de deposición.

Una forma de realización preferente del procedimiento prevé que el diéster de fórmula general I tras la desublimación o deposición en el estado agregado sólido se transfiera al estado agregado líquido y se recoja en el lado de lavase en el al menos un dispositivo de deposición y a continuación se descargue del al menos un dispositivo de deposición. El diéster obtenido presenta una alta pureza y puede transferirse por ejemplo directamente a una reacción de policondensación para la preparación de un polímero a partir del diéster, por ejemplo mediante polimerización con apertura de anillo. Eventualmente puede transferirse el diéster tras la descarga también a un tanque de recogida y allí almacenarse temporalmente.

A través de los medios del al menos un dispositivo de deposición para la desublimación o transferencia al estado agregado sólido del diéster de fórmula general I se hacen fluir preferentemente de manera alterna un medio calentado hasta por debajo de la temperatura de punto triple y para la transferencia al estado agregado líquido un medio calentado hasta por encima de la temperatura de punto triple. De acuerdo con esta forma de realización es posible un funcionamiento alterno del dispositivo de deposición, de modo que durante un ciclo durante el cual se hace fluir a través del dispositivo de deposición un medio frío, es posible una deposición del diéster en las respectivas condiciones. En el recorrido del ciclo en el que se calienta el dispositivo de deposición puede descongelarse el diéster y recogerse en la base del dispositivo de deposición, desde donde es posible una descarga a través de la salida.

Además se prefiere cuando dentro del al menos un dispositivo de deposición durante la desublimación o transferencia en el estado agregado sólido del diéster de fórmula general I se ajusta una presión reducida en comparación con la transferencia al estado agregado líquido, ajustándose preferentemente la presión durante la transferencia al estado agregado líquido hasta al menos 2,5 mbar, más preferentemente de 2,5 a 1050 mbar, de manera especialmente preferente de 10 a 50 mbar.

La fusión del diéster depositado puede realizarse también con igual presión que durante la deposición. En este caso asciende la presión a al menos 2,4 mbar, preferentemente 2,5 - 50, de manera especialmente preferente entre 2,5 y 10 mbar.

Además se prefiere cuando están comprendidos al menos dos dispositivos de deposición, que se hacen funcionar de manera alterna. Esta conducción de procedimiento permite una separación casi continua del diéster de la masa fundida polimérica.

Para el caso de que se realice una desublimación del diéster de fórmula I, es decir se trabaje con presiones por debajo de la presión del punto triple, es necesario que la presión sea al menos igual de manera natural en la desmonomerización, debido a la pérdida de presión en la dirección de flujo, preferentemente asciende a de 0,01 mbar a 1 mbar por encima de la presión en el separador. En particular se ajusta la presión en el al menos un dispositivo de desmonomerización hasta como máximo 1,4 mbar, preferentemente de 0,01 a 1,4 mbar, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,4 mbar así como la presión en el al menos un dispositivo de deposición durante la desublimación hasta como máximo 1,4 mbar, preferentemente de 0,01 a 1,4 mbar, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,4 mbar.

Por otro lado es igualmente posible una transferencia del diéster en el estado agregado sólido por encima del punto triple del diéster de fórmula I. Según esto se encuentra la presión en el al menos un dispositivo de desmonomerización en como máximo 1050 mbar, preferentemente de 1,4 a 1050 mbar, de manera especialmente preferente de 1,4 a 100 mbar así como la presión en el al menos un dispositivo de deposición durante la transferencia al estado agregado sólido en como máximo 1050 mbar, preferentemente de 1,4 a 1050 mbar, de manera especialmente preferente de 1,4 a 100 mbar.

Las formas de realización mencionadas anteriormente, que mencionan presiones absolutas, son ventajosas a este respecto en particular para diláctido como diéster de fórmula general I, es decir R = metilo.

Considerado de manera absoluta funciona el procedimiento de acuerdo con la invención por tanto en un intervalo de trabajo de 0,01 mbar a 1050 mbar, preferentemente de 0,1 mbar a 100 mbar, con la condición de que durante el procedimiento de deposición los elementos de refrigeración en el dispositivo de deposición se enfrían hasta temperaturas en las que puede realizarse una solidificación del láctido.

Los vapores procedentes de las bombas inyectoras se conducen preferentemente en un condensador. El vapor de agua que se usa para el funcionamiento de las bombas inyectoras, condensa junto con las cantidades residuales del diéster cíclico y productos de degradación procedentes de la desmonomerización. Por lo demás queda gas residual que no puede condensarse, por ejemplo aire de fuga del procedimiento. El gas residual se separa por succión por la bomba de vacío previo y se conduce al entorno o al hogar de la caldera.

Más preferentemente se añade el material condensado en el lado de la cabeza en la al menos una columna de purificación, preferentemente la al menos una columna de destilación, y se solicita en contracorriente con un gas de purificación, preferentemente aire. Esta forma de realización permite la separación de productos de degradación disueltos del PLA del material condensado, como por ejemplo aldehídos, en particular acetaldehído, que pueden separarse por consiguiente de manera correspondiente y pueden eliminarse.

Además es ventajoso cuando el material condensado extraído en el lado de la base desde la al menos una columna de purificación, preferentemente la al menos una columna de destilación se alimenta al al menos un evaporador y allí se evapora, usándose el vapor producido para el funcionamiento de la bomba de vacío inyectora de vapor o de la cascada de varias bombas de vacío inyectoras de vapor.

- 5 El gas de purificación extraído desde la salida de gases en el lado de la cabeza de la columna de purificación puede añadirse junto con el agente de oxidación, en particular aire u oxígeno, para el combustible en el al menos un quemador del al menos un generador de vapor.

En particular es adecuado el procedimiento para la separación de láctido o bien glicólido de masas fundidas de poliéster, en particular poliláctido o poliglicólido y/o copoliésteres de éstos. En el caso de láctidos o bien poliláctidos puede separarse cualquier estereoisómero discrecional de los láctidos de una correspondiente masa fundida de poliéster.

10

La presente invención se explica en más detalle por medio de la figura adjunta así como de las siguientes realizaciones, sin que la invención se limite a los parámetros especiales representados allí.

15 La figura 1 muestra una construcción a modo de ejemplo de un dispositivo de acuerdo con la invención para la realización de un procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 2 muestra un diagrama de fases no específico de materia de un diéster usado de acuerdo con la invención.

El dispositivo de acuerdo con la invención comprende a este respecto un dispositivo de desmonomerización 1, que dispone de una entrada de masa fundida C así como una salida de masa fundida C1 para un poliéster, por ejemplo poliláctido. El dispositivo de desmonomerización 1 presenta una salida de gases C2, que está conectada con una válvula de tres vías 10. Por encima de la válvula de tres vías 10 puede suministrarse opcionalmente a un dispositivo de deposición 2a o 2b un flujo de gas procedente del dispositivo de desmonomerización 1. Cualquiera de los dispositivos de deposición 2a y 2b está construido a este respecto de manera idéntica y presenta en el interior superficies enfriadas. Estas superficies pueden suministrarse a través de una válvula de paso variable 11a o bien 11b con un medio frío A o bien un medio caliente B. En la figura 1 está representado un funcionamiento alterno de los dos dispositivos de deposición 2a y 2b, según esto se suministra de manera momentánea el dispositivo de deposición 2a a través de la válvula de paso variable 11a con un medio frío A, mientras que el dispositivo de deposición 2b se suministra a través de la válvula de paso variable 11b con un medio caliente B. Tras recorrer el cuerpo de refrigeración se descarga el medio A o bien B a través de una válvula de paso variable 12a o bien 12b desde el respectivo dispositivo de deposición 2a o bien 2b. En el caso de la figura 1 se realiza de manera momentánea una inserción del flujo de gas C2 que procede del dispositivo de desmonomerización 1 en el dispositivo de deposición 2a. Según esto se realiza una deposición del diéster cíclico contenido en el flujo de gas, por ejemplo del láctido en las superficies enfriadas del dispositivo de deposición 2a en estado sólido. Ambos dispositivos de deposición 2a y 2b están conectados a este respecto a través de una válvula de paso variable 13 con una cascada de bombas de vacío inyectoras de vapor 3a, 3b y 3c. Tal como es evidente a partir de la figura 1, se solicita de manera momentánea únicamente el dispositivo de deposición 2a con vacío a través de la válvula de paso variable 13. El dispositivo de deposición 2b se encuentra en el estado representado en la figura 1 de manera momentánea en regeneración, haciéndose fluir a través de las superficies enfriadas del dispositivo de deposición 2b con un medio caliente B. El diéster cíclico, por ejemplo láctido, sólido que se encuentra ya en las superficies calentadas ahora se calienta por consiguiente y se transfiere con presiones correspondientemente altas y temperaturas correspondientemente altas a la fase líquida. El diéster líquido se separa por goteo por consiguiente de las superficies calentadas y se recoge en la base del dispositivo de deposición 2b y puede descargarse allí a través de una válvula de paso variable de control 14 y puede alimentarse a un recipiente de recogida 9. El recipiente de recogida 9 dispone de una salida I en el lado de la base.

20

25

30

35

40

45 La cascada de las bombas de vacío inyectoras de vapor, 3a, 3b, 3c se suministra en cada caso con vapor D. A la cascada de bombas de vacío inyectoras de vapor está conectada posteriormente un condensador 4, en el que pueden condensarse el vapor que se descarga desde las bombas de vacío inyectoras de vapor así como partes constituyentes no depositadas en los dispositivos de deposición 2a o bien 2b. El condensador 4 se hace funcionar a este respecto con un medio enfriador E y contiene superficies enfriadas dispuestas en el interior, por ejemplo un haz de tubos. Al condensador 4 está conectada posteriormente una bomba de anillo de agua 5 para la generación de un vacío, que puede ascender por ejemplo a 40 mbar. Los correspondientes gases residuales H pueden emitirse sin purificación adicional al medio ambiente o quemarse en el hogar del generador de vapor D.

50

Además describe la figura 1 una forma de realización, en la que al condensador está conectado posteriormente un tanque de recogida 6, en el que pueden recogerse los correspondientes materiales condensados acuosos y almacenarse. El tanque de recogida 6 está conectado a través de una bomba 15 con una columna de destilación 7, que presenta una alimentación 18 en el lado de la cabeza para el material condensado. La alimentación puede presentar por ejemplo una cabeza de escurrimiento o boquilla pulverizadora, de modo que el material condensado se distribuya uniformemente a través de la sección transversal de la columna. Además dispone la columna de destilación una entrada de gases 19 dispuesta en la proximidad de la base, con la que puede introducirse por

55

soplado a través de un soplador 16 un gas F, por ejemplo aire, en la columna de destilación 7. Por consiguiente se conduce aire en contracorriente al material condensado introducido por escurrimiento anteriormente, de manera que el material condensado puede liberarse de partes constituyentes volátiles. Éstas pueden descargarse a través de la salida de gases 20 en el lado de la cabeza desde la columna de destilación 7, mientras que el material condensado purificado se acumula en la base y puede descargarse allí en el lado de la base 21 desde la columna de destilación 7. A través de una bomba 17 es posible una alimentación del material condensado a un generador de vapor, en el que a partir del material condensado se genera vapor D, que puede usarse de nuevo para la ejecución de la cascada de bombas de vacío inyectoras de vapor 3a, 3b, 3c. Los gases descargados desde la columna de destilación 7 en el lado de la cabeza 20 pueden alimentarse en la alimentación para agente de oxidación 23 de un quemador de gas 22, que se hace funcionar con un combustible G. Por consiguiente pueden quemarse partes constituyentes volátiles, que se separaron del material condensado en la columna de destilación 7. El aire de escape H del generador de vapor 8 se emite al medioambiente.

A continuación se indica una forma de realización preferente a modo de ejemplo para la realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, que describe la invención por medio del ejemplo de la separación de láctido de una masa fundida de poliláctido (PLA) que contiene láctido.

Una masa fundida de PLA que contiene monómero se libera de láctido tras la polimerización de manera conocida mediante evaporación a vacío. Esto puede realizarse de manera continua o de manera discontinua. Ejemplos son procedimientos estáticos como el flujo libre de la masa fundida de PLA a vacío a través de superficies de módulos como chapas inclinadas, mezcladoras estáticas o paquetes de intercambio de materias o películas, hilos o hebras de masa fundida que caen libremente en cámaras de vacío, movimiento mecánicamente forzado de la masa fundida como en una prensa extrusora de desgasificación, una amasadora a vacío o distribución en capa delgada sobre superficies calentadas con ayuda de escobillas mecánicas (evaporador de capa delgada). Todos estos procedimientos tienen en común que favorecen la evaporación mediante vacío y/o gas de arrastre, grandes superficies, alimentación de calor y mezclado y así generan un flujo de vapor que contiene láctido.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el láctido inicialmente en forma de vapor se deposita tras la descarga desde el dispositivo para la desmonomerización mediante enfriamiento a vacío en forma sólida. La desmonomerización y deposición del láctido se realizan por ejemplo con la misma presión, manteniéndose una caída de presión baja desde la desmonomerización hasta la deposición mediante disposición del sistema de vacío tras la deposición, para producir un transporte por flujo en esta dirección. El enfriamiento de los vapores se realiza en superficies enfriadas. Las superficies enfriadas están dispuestas en un recipiente que se encuentra a vacío, que se designa en este caso como separador de láctido.

La adición mediante mezclado de gas inerte frío al flujo de vapor de láctido para fines de enfriamiento se evita, ya que a este respecto se vuelve demasiado alto el flujo de gas que no puede condensarse, que finalmente ha de densificarse desde el vacío hasta la presión ambiente y a este respecto consume mucha energía. Sin adición de gas inerte puede depositarse el láctido fácilmente desde la fase gaseosa y obtenerse en forma compacta (no como polvo).

La deposición puede realizarse con presiones por debajo de la presión en el punto triple del láctido, es decir por tanto mediante desublimación. La deposición del láctido mediante desublimación da como resultado un láctido especialmente puro, dado que se produce directamente en forma cristalina, excluyéndose en gran parte las impurezas. Este láctido, debido a su pureza, puede reconducirse directamente al procedimiento de polimerización o tras hidrólisis a la policondensación. Las sustancias concomitantes mencionadas anteriormente, que conducirían a la decoloración o apertura de anillo del láctido, puede contenerse en nivel de concentración especialmente bajo. La temperatura de deposición durante la sublimación más baja en comparación con la condensación reduce el riesgo de la apertura de anillo del láctido mediante restos finales de estas sustancias concomitantes tales como ácido láctico o su dímero lineal. Es desventajosa la deposición sobre las superficies enfriadas como capa suelta, a modo de escarcha con adherencia parcialmente reducida.

El procedimiento funciona sin embargo también con presiones por encima de la presión en el punto triple, debiendo encontrarse la temperatura de deposición por debajo del punto de fusión del láctido. Esta temperatura de deposición ha de buscarse y ajustarse por debajo de la temperatura en el punto triple del L-láctido puro y depende de las impurezas mencionadas en el láctido. Éstas desplazan el punto de fusión hacia valores más bajos. Con el enfriamiento del vapor en las superficies enfriadas condensa el láctido en primer lugar en forma líquida como gotas (niebla), que tras chocar con las superficies enfriadas del separador de láctido forman capas sólidas.

Este tipo de deposición tiene la ventaja de que las gotas se adhieren bien a las superficies enfriadas y forman capas compactas. En este caso no ocurre una retirada de la superficie sólida ni un arrastre de láctido mediante el flujo de los gases y vapores no depositados, a diferencia de las capas a modo de escarcha que se obtienen durante la deposición por debajo de la presión en el punto triple. Como consecuencia de esto accede poco polvo de láctido arrastrado a la siguiente instalación de vacío, las pérdidas de láctido son más bajas e igualmente la carga corrosiva y abrasiva de las bombas de vacío.

Tanto en la deposición por encima de la presión en el punto triple como también por debajo de ésta ha de garantizarse que la temperatura en las superficies enfriadas se encuentre por debajo de la temperatura de fusión del láctido.

5 Independientemente de si la presión de deposición se encuentra por encima o por debajo de la presión en el punto triple, ofrece la elección de la temperatura de deposición un cierto potencial de optimización: cuanto más baja se seleccione esta temperatura, por ejemplo mediante uso de agua fría o refrigerantes líquidos, más completa es la deposición del láctido a partir de la fase gaseosa. Al mismo tiempo aumenta sin embargo también la concentración de productos secundarios en el láctido depositado, ya que su temperatura de condensación o de desublimación se queda por debajo. Se aplica por tanto encontrar una temperatura de deposición que permita una alta pureza del
10 láctido con pérdidas de láctido asumibles en el gas de escape del separador de láctido.

La extracción del láctido depositado desde el separador se realiza preferentemente mediante aumento periódico de la presión en el recipiente y de la temperatura en los tubos y placas ocupados con láctido por encima de la temperatura en el punto triple del láctido. Esto conduce a la separación por fusión del láctido sólido de las superficies ocupadas. A este respecto se acumula el láctido líquido en la base del recipiente. Con ayuda de bombas de líquido en sí conocidas se transporta desde el vacío hasta la presión ambiente y se almacena temporalmente. La realización técnica se describe de manera más exacta a continuación en el ejemplo.
15

En el caso de que la presión durante la deposición se haya encontrado ya por encima de la presión en el punto triple, no es necesario en principio un aumento de la presión para la separación por fusión. Sin embargo se recomienda tanto en este caso como también en la deposición de láctido por debajo de la presión en el punto triple, aumentar la presión durante la separación por fusión en tanto que el intervalo de temperatura entre el punto de fusión y el punto de ebullición del láctido sea suficientemente amplio, para impedir nuevas evaporaciones involuntarias como consecuencia de oscilaciones técnicamente inevitables de la conducción de temperatura en el recipiente.
20

Preferentemente se usan bombas inyectoras para la generación de vacío. Éstas no contienen partes móviles y son por tanto especialmente robustas frente a deposiciones de láctido en forma sólida o líquida. Éstas pueden fabricarse sin dificultades a partir de material resistente a la corrosión. Éstas han resultado también resistentes contra la abrasión mediante aerosoles de láctido. Esto no pudo esperarse por el experto, dado que la velocidad de flujo del vapor en estas bombas alcanza como es sabido la velocidad supersónica y las partículas sólidas con altas velocidades son especialmente abrasivas. Las bombas inyectoras son adecuadas por tanto de manera especial para separar láctido de masa fundida de PLA en combinación con los separadores de láctido descritos. Mediante la conexión en serie de varias bombas inyectoras pueden conseguirse de manera sencilla también presiones por debajo del punto triple y así alcanzar concentraciones residuales especialmente bajas en el PLA.
25
30

La generación de vacío con bombas inyectoras de vapor requiere como agente expansor vapor de agua. Para mantener bajo el consumo de la instalación de agua fresca y la emisión de agua residual en el medio ambiente, es ventajoso recuperar el agua tras las bombas inyectoras al menos completamente y usarla de nuevo para la generación de vapor. Se encontró que una recirculación del agua se tropieza con problemas. Las bombas inyectoras de vapor ya no podían mantenerse estables a este respecto tras breve tiempo del vacío previsto o no podían alcanzarlo en absoluto. Para hacer posible el uso de bombas inyectoras debían encontrarse las causas del problema y las medidas adecuadas para el remedio.
35

Sorprendentemente se encontró sin embargo que a pesar de una bomba de anillo de agua conectada en el lado de la atmósfera delante del juego de bombas inyectoras, que proporciona el vacío previo necesario y junto con el gas residual separa también productos secundarios volátiles del circuito del agua, aparentemente quedan aún productos secundarios disueltos en el agua y llegan al generador de vapor. Debido a ello se empeora la calidad del vapor en el circuito de agua cerrado rápidamente y conduce a los problemas de vacío mencionados. Éstos se solucionan mediante la disposición ventajosa de una columna de destilación delante del generador de vapor. Esta columna extrae del agua productos secundarios de la polimerización de PLA volátiles, sin embargo solubles en agua y con ello que pueden acumularse, con ayuda de un flujo de aire. Se condicen agua y aire en la columna de destilación en contracorriente, de modo que escapa el aire de escape cargado con productos secundarios en el extremo superior de la columna. En el extremo inferior se produce el agua purificada y se alimenta al generador de vapor. Este procedimiento no plantea exigencias a la calidad del aire usado, de modo que puede usarse aire ambiente filtrado de manera libre de polvo.
40
45
50

El aire de escape de la columna puede alimentarse a continuación al aire de combustión para un hogar de la caldera necesario de todas formas en instalaciones de polimerización. De esta manera se eliminan los productos secundarios de manera no dañina y económica. Esto es ventajoso desde puntos de vista medioambientales, dado que algunos de los productos de degradación tienen un olor muy intenso.
55

La figura 2 muestra un diagrama de fases de una sustancia pura, que es en este caso el diéster. P y T son presión y temperatura del diéster en un recipiente cerrado. Las curvas dibujadas (a, b, c) separan 3 campos uno de otro, la fase sólida, líquida y gaseosa (vapor). Las curvas se encuentran en el denominado punto triple, en el que las 3 fases se encuentran en equilibrio entre sí. El punto triple está caracterizado para la sustancia pura considerada.

5 “a” es la curva de presión de vapor, en la cual se encuentra en equilibrio líquido en ebullición con vapor. “b” es la curva de presión de sublimación, en la cual se encuentra material sublimado sólido en equilibrio con vapor. “c” es la curva de presión de fusión, ésta muestra la temperatura de fusión del diéster dependiendo de la presión. Como con la mayoría de las sustancias están formada esta dependencia sólo débilmente y ha de pasarse por alto con las presiones con las que se trabaja de acuerdo con la invención.

Una escala de presión y temperatura falta en los ejes de la figura 2, dado el modo de procedimiento de acuerdo con la invención en este caso debe explicarse sólo en principio. En particular dependen el valor del punto triple y el desarrollo de las curvas de equilibrio del tipo del diéster. En el caso del láctido tiene también la composición de D, L y meso-láctido una influencia sobre la posición exacta.

10 El punto W caracteriza presión y temperatura del vapor de diéster, que procede de la desmonomerización 1 de la figura 1, en la entrada del separador 2a.

15 Las superficies enfriadas en el separador tienen una temperatura, que está caracterizada por el punto X. El punto X se encuentra con respecto a la presión y la temperatura por debajo del punto triple del diéster. Como consecuencia del enfriamiento de las superficies disminuye la temperatura de vapor y alcanza la curva de presión de sublimación “b”. Allí se separa diéster sólido en las superficies enfriadas, que tras un cierto tiempo que depende del espesor de capa adquiere la temperatura de la superficie (punto X). Este procedimiento continúa hasta que las superficies disponibles en el separador 2a están cubiertas con capas gruesas de modo que la transferencia de calor desde el vapor a las superficies disminuya fuertemente. Como consecuencia de esto aumenta la temperatura de vapor en la salida, se finaliza la alimentación de vapor en el separador 2a y se conduce el vapor procedente de la desmonomerización al separador 2b.

20 Para la regeneración del separador 2a se eleva la presión en el recipiente, por ejemplo mediante introducción de gas inerte, hasta que se haya conseguido el punto Y. En el punto Y se encuentra el diéster depositado a una temperatura por debajo de la temperatura de punto triple y con una presión por encima de la presión de punto triple. Ahora se interrumpe el medio de refrigeración A y se cambia al medio de calentamiento B. El diéster sólido, que se adhiere a las superficies, se calienta, funde, fluye desde las superficies y se acumula en forma líquida en la base del separador. Durante el flujo desde las superficies ahora calentadas adopta el diéster la temperatura de estas superficies, que está caracterizada por el punto Z.

25 Después de que se descargara el diéster fundido en el recipiente 9, se evacúa el separador 2a de nuevo hasta la presión que impera en el recipiente 2b en W y se enfría hasta la temperatura en el punto X. Éste se encuentra a disposición tras esto de nuevo para la carga, tan pronto como se encuentra completo el separador 2b.

El recorrido desde el punto W al punto X ilustra la deposición del diéster por debajo de la presión en el punto triple.

El dispositivo y el procedimiento de acuerdo con la invención permiten también una deposición del diéster por encima de la presión en el punto triple. Este modo de trabajo muestra el recorrido desde el punto W' a X' en la figura 2.

35 El punto W' caracteriza la presión y temperatura del vapor del diéster que procede de la desmonomerización en la entrada del separador 2a. Las superficies enfriadas en el separador tienen una temperatura, que está caracterizada por el punto X'. El punto X' se encuentra con respecto a la presión por encima del punto triple, sin embargo con respecto a la temperatura por debajo de éste.

40 Como consecuencia del enfriamiento en las superficies enfriadas, en el separador disminuye la temperatura de vapor a presión constante y alcanza en primer lugar la zona de la fase líquida. El diéster condensa en forma de gotas finas, que precipitan en las superficies frías y allí se congelan mediante disminución adicional de su temperatura. Se forma una capa sólida del diéster sobre las superficies enfriadas que, en un cierto tiempo que depende del espesor de capa, adopta la temperatura de estas superficies (punto X').

45 El espesor de esta capa aumenta continuamente, hasta que el vapor procedente de la desmonomerización 1 se alimenta al separador 2a. Cuando la transferencia de calor se impida muy fuertemente mediante el espesor de capa, aumenta la temperatura en la salida de vapor. La alimentación de vapor procedente de la desmonomerización se interrumpe y el vapor se conduce al segundo separador 2b.

50 Para la regeneración se eleva la presión en el separador 2a a temperatura constante, por ejemplo mediante introducción de gas inerte, hasta que se haya alcanzado el punto Y. El otro modo de procedimiento corresponde a la regeneración tal como se ha descrito en la deposición del diéster por debajo de la presión en el punto triple.

55 En principio es posible la regeneración tras la deposición del diéster por encima de la presión en el punto triple también sin aumento de la presión. A este respecto se separa por fusión el diéster depositado, cuya temperatura está caracterizada por X', con presión constante mediante aumento de la temperatura hasta un valor que está caracterizado por Z'. Tras la retirada del diéster líquido en el recipiente 9 está a disposición el separador para un nuevo ciclo.

Tal como puede deducirse de la figura 2, el intervalo de temperatura en el que se encuentra líquido el diéster es claramente inferior que con presión elevada. Debido a esto aumenta el riesgo de que se evapore o de que se congele de nuevo el diéster con una regulación de la temperatura o presión no precisa y así de perder el objetivo del procedimiento.

- 5 Por encima de la presión en el punto triple puede usarse como alternativa al procedimiento de acuerdo con la invención también un condensador, que se haga funcionar continuamente y por consiguiente de manera más sencilla. Por encima de la presión en el punto triple no existe esta alternativa y el procedimiento de acuerdo con la invención es el único posible. Para un condensador se aplica sin embargo la limitación mencionada anteriormente de que en la proximidad por encima del punto triple es muy pequeño el intervalo de temperatura entre la fase sólida y la fase de vapor, de modo que con la regulación insuficiente de la temperatura o de la presión o bien se produce la congelación del condensador o la ausencia de la condensación. En la proximidad por encima del punto triple no es posible por tanto ningún funcionamiento seguro (libre de alteraciones) de un condensador y el procedimiento de acuerdo con la invención es más ventajoso a pesar el funcionamiento discontinuo.

Ejemplo 1:

- 15 Este ejemplo ilustra el procedimiento, en el que se realiza la deposición de láctido por debajo de la presión en el punto triple.

En una instalación para la preparación de PLA mediante polimerización con apertura de anillo está realizado el sistema de gas de escape de la desmonomerización de acuerdo con la figura 1. La tubuladura de escape del aparato para la desmonomerización 1 está conectada con dos separadores de láctido 2a, 2b conectados en paralelo, de los cuales en cada caso uno está en funcionamiento y el otro se encuentra en regeneración. La salida del separador de láctido 2a que se encuentra en funcionamiento está conectada con un juego de 3 bombas de vacío inyectoras de vapor 3a, 3b, 3c conectadas una detrás de otra. El vacío previo para este juego lo genera una bomba de anillo de agua 5, que compacta el flujo de gas residual hasta presión ambiente.

Los separadores de láctido 2a, 2b son recipientes resistentes al vacío, que contienen tubos y placas enfriados. Los tubos y las placas llenan el espacio interior que se encuentra a vacío de modo que los vapores y gases que pasan través aún calientes a 190 °C en la entrada entran en contacto intenso con las superficies enfriadas, sin que se produzcan cortocircuitos. En el lado exterior de los tubos y las placas enfriados desde el interior con agua hasta 40 °C precipita diláctido en forma sólida y forma capas cuyo espesor crece continuamente con el transcurso del funcionamiento. La capa creciente reduce la transferencia de calor por el gas en las superficies enfriadas, de modo que la potencia de deposición del aparato se vuelve más baja en el transcurso de un ciclo. Antes de que aparezcan cantidades notables de láctido no depositado en la salida de gases de separador de láctido, distinguible en un aumento de la temperatura en este punto, se cambia el flujo de gas que contiene láctido procedente del desmonomerizador al segundo separador de láctido, que entretanto se regeneró y está preparado. En el primer separador de láctido se completa el vacío mediante introducción de nitrógeno hasta 20 mbar, de modo que la presión se encuentre por encima del punto triple. La alimentación de agua de refrigeración se sustituye por la de agua a presión caliente B con 120 °C. A este respecto funden las capas de láctido desde las superficies, el láctido líquido se acumula en la base del separador de láctido y se descarga en un tanque de almacenamiento calentado. Desde allí se alimenta de nuevo a la polimerización. Hacia el final del procedimiento de separación por fusión se coloca el aparato de nuevo a vacío completo y está a disposición para otro ciclo de desublimación.

El gas residual procedente del separador de láctido, que está constituido por aire de fuga y los productos de degradación volátiles del PLA, se separa por succión mediante 3 bombas inyectoras 3a - 3c conectadas en serie, que trabajan con vapor de agua de 3 bar abs. como agente expansor. El juego de bombas se hace funcionar de modo que en la salida de gases del separador de láctido 2a se aplica una presión de 0,5 mbar abs. En la salida de gases del desmonomerizador 1 asciende la presión como consecuencia de las pérdidas en el separador de láctido a 1,5 mbar. El vapor del juego de bombas inyectoras se alimenta sin condensación intermedia tras la 3ª etapa a un condensador de superficie 4, que se mantiene con agua fría hasta 24 °C. La presión asciende en este caso a 30 mbar. Una bomba de anillo de agua 5 compacta el gas residual que queda tras la condensación hasta presión ambiente y lo transporta a la atmósfera.

El agua condensada en el nivel de presión de 30 mbar fluye debido a una diferencia de altura de > 10 m hacia un recipiente de recogida 6 que se encuentra bajo presión atmosférica. Desde allí se bombea hacia la cabeza de una columna de destilación 7, donde fluye en contracorriente con respecto al aire aspirado desde el ambiente a través de una empaquetadura de cuerpos llenadores. En el extremo inferior de la columna está el agua ampliamente purificada de modo que ésta puede alimentarse a la caldera de vapor 8, que genera el vapor expansor. El aire de escape de la columna de destilación 7 se introduce en el aire de alimentación del hogar de la caldera y se quema.

El láctido producido en los separadores de láctido tiene tras la fusión y descarga del recipiente de recogida 9 una concentración de grupos carboxilo de 20 mmol/kg y forma una masa fundida transparente, incolora. Éste se añade sin purificación adicional al láctido fresco, que sirve como materia prima para la polimerización con apertura de anillo en la instalación. La reconducción no modifica el color del granulado de PLA amorfo ni la masa molar promedio, medida a través de la viscosidad intrínseca en comparación con el funcionamiento de la instalación sin esta

reconducción.

5 La masa fundida de PLA que tras la polimerización con apertura de anillo entra en la desmonomerización tiene una concentración de láctido del 4,5 %. Esta concentración ha disminuido en el PLA C1 que procede de la desmonomerización 1 hasta una concentración de láctido del 0,15 %, medida con cromatografía de gases, tras enfriar rápidamente la masa fundida en agua y granularla. En una muestra de agua del recipiente 6 se mide el contenido en ácido mediante titulación (procedimiento analítico 1) y se convierte en láctido. Esta concentración de láctido es una medida de la pérdida de láctido mediante arrastre desde los separadores 2a y 2b hacia la instalación de vacío. La concentración de láctido en el agua asciende al 1,5 % en peso.

Ejemplo 2:

10 Este ejemplo ilustra la separación de láctido por encima de la presión en el punto triple. Corresponde al ejemplo 1 con las siguientes diferencias:

15 En el lado externo de los tubos y las placas enfriados desde el interior con agua hasta 35 °C precipita diláctido en forma sólida. El juego de bombas de vacío se hace funcionar de modo que en la salida de gases del separador de láctido 2a se aplica una presión de 4 mbar abs. En la salida de gases del desmonomerizador 1 asciende la presión como consecuencia de pérdidas en el separador de láctido a 5 mbar.

20 El láctido producido en los separadores de láctido tiene tras la fusión y descarga del recipiente de recogida 9 una concentración de grupos carboxilo de 50 mmol/kg y forma una masa fundida transparente, ligeramente amarilla. Éste se añade sin purificación adicional al láctido fresco, que sirve como materia prima para la polimerización con apertura de anillo en la instalación. La reconducción no modifica el color del granulado de PLA amorfo ni la masa molar promedio, medida a través de la viscosidad intrínseca en comparación con el funcionamiento de la instalación sin esta reconducción.

25 La masa fundida de PLA que tras la polimerización con apertura de anillo entra en la desmonomerización tiene una concentración de láctido del 4,5 %. Esta concentración ha disminuido en el PLA C1 que procede de la desmonomerización 1 (figura 1) hasta una concentración de láctido del 0,32 %, medida con cromatografía de gases, tras enfriar rápidamente la masa fundida en agua y granularla. La concentración del láctido en el agua del recipiente 6, medida como en el ejemplo 1, asciende al 0,5 % en peso.

Procedimientos analíticos:

1. Grupos carboxilo en el láctido:

30 La muestra de láctido se disuelve en metanol. A continuación se titula la solución con solución de KOH en alcohol bencílico 0,1 N. El punto final se registra de manera potenciométrica.

2. Contenido en láctido residual en el PLA:

35 La muestra de PLA se disuelve en cloroformo y se hace precipitar con isopropanol. El PLA precipitado se separa por filtración, a este respecto permanecen en la solución las partes constituyentes de bajo peso molecular. Tras adición de pentametilbenceno como patrón interno se separa la solución en el cromatógrafo de gases en una columna capilar DB-5; 15/0,32 en sus partes constituyentes y se detectan.

3. Determinación de la viscosidad intrínseca de solución:

40 La cantidad de polímero pesada se disuelve en un volumen definido de cloroformo. En un viscosímetro capilar de Ubbelohde, que se encuentra en un baño de agua termostático ajustado hasta 20 °C +/- 0,1 °C, se mide el tiempo de recorrido de la solución y del disolvente puro. El cociente de los dos es la viscosidad relativa de solución. Ésta se convierte con el procedimiento de un solo punto según J. Dorgan *et al.*, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics, vol. 43, 3100-3111 (2005), en la viscosidad intrínseca (I.V.). La I.V. se encuentra en relación con el promedio en peso de la masa molar del polímero, que se describe con la denominada ecuación de Mark-Houwink. Para el par de sustancias PLA/cloroformo reza la ecuación (J. Dorgan, a.a.O.):

$$I.V. = K * M_w^a, \text{ con } K = 1,53 * 10^{-4}, a = 0,759$$

45

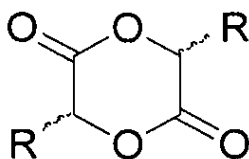
ES 2 649 369 T3

Leyendas con respecto a la figura 2

TP	punto triple
a	curva de presión de vapor
b	curva de presión de sublimación
c	curva de presión de fusión
W→X	Deposición por debajo de la presión en el punto triple (desublimación)
W'→X'	Deposición por encima de la presión en el punto triple
X/X' → Y	Aumento de la presión tras finalizar la fase de deposición
Y → Z	Separación por fusión del diéster
X' → Z'	Separación por fusión del diéster sin aumento de la presión
Z/Z' → X/ X'	Evacuación y enfriamiento tras separación por fusión y vaciado del separador

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la separación y recuperación de un diéster cíclico de fórmula general I



Fórmula I

5 en la que R se selecciona de hidrógeno o restos alifáticos lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, de masas fundidas poliméricas, que contienen el diéster de fórmula general I, que comprende

a) al menos un dispositivo de desmonomerización (1) para la separación del diéster de fórmula general I en estado agregado gaseoso de la masa fundida polimérica,
 10 b) al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b) conectado detrás al al menos un dispositivo de desmonomerización (1) y que se encuentra en conexión fluida con el al menos un dispositivo de desmonomerización (1) para la deposición del diéster de fórmula general I, en el que el diéster de fórmula general I se transfiere del estado agregado sólido al estado agregado líquido, estando diseñado el al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b) de manera que una deposición del diéster de fórmula general I mediante enfriamiento hasta temperaturas por debajo de la temperatura de punto triple

15 i) se realiza con presiones por encima de la presión de punto triple del diéster de fórmula I en una superficie calentada hasta por debajo de la temperatura de punto triple del al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b), transfiriéndose el diéster de fórmula I al estado agregado sólido, ajustándose la presión en el al menos un dispositivo de deposición durante la transferencia al estado agregado sólido hasta de 1,4 a 100 mbares, o

20 ii) se realiza con presiones por debajo de la presión de punto triple del diéster de fórmula I en una superficie calentada hasta por debajo de la temperatura de punto triple del al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b), desublimándose el diéster de fórmula I y por consiguiente transfiriéndose al estado agregado sólido, ajustándose la presión en el al menos un dispositivo de desmonomerización (1) hasta como máximo 1,4 mbares, preferentemente de 0,01 a 1,4 mbares, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,4 mbares
 25 así como

30 c) al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) conectado detrás al al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b) y que se encuentra en conexión fluida con el al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b) para la generación de un vacío,

en el que el al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b) dispone de al menos una salida en el lado de la base, a la que está conectado detrás al menos un tanque de recogida (9) para el diéster de fórmula general I y

35 en el que al al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío está conectado delante al menos un dispositivo (5) para la generación de un vacío previo, que se encuentra en conexión fluida con el al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío.

2. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** están comprendidos al menos dos dispositivos de deposición (2a, 2b), que pueden hacerse funcionar de manera alterna y se encuentran en conexión fluida a través de una válvula de tres vías (10) con el dispositivo de desmonomerización (1) y a través de una válvula de tres vías (13) con al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío.

3. Dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío es una bomba de vacío inyectora, en particular una bomba de vacío inyectora de vapor o una cascada de al menos dos, preferentemente al menos tres bombas de vacío inyectoras, en particular bombas de vacío inyectoras de vapor, realizándose la cascada preferentemente de al menos dos bombas de vacío inyectoras sin condensación intermedia.

4. Dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** al al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío está conectado detrás al menos un condensador (4), en particular un condensador de superficie, que se encuentra en conexión fluida con una salida del al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío.

50 5. Dispositivo según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** al al menos un condensador (4) está

conectado detrás al menos un recipiente de recogida de material condensado (6), que se encuentra en conexión fluida con el al menos un condensador (4).

5 6. Dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** al al menos un condensador (4) está conectado delante al menos un dispositivo (5) para la generación de un vacío previo, en particular al menos una bomba de anillo de agua que se encuentra en conexión fluida con el al menos un condensador (4).

10 7. Dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** al al menos un recipiente de recogida de material condensado (6), al al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío y/o al al menos un condensador (4) está conectada detrás al menos una columna de purificación (7), en particular una columna de destilación, que se encuentra en conexión fluida con el al menos un recipiente de recogida de material condensado (6), el al menos un condensador (4) y/o una salida del al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío y presenta una entrada en el lado de la cabeza (18) para material condensado y/o vapores, una entrada de gases en el lado de la base (19), una salida de gases en el lado de la cabeza (20) así como una salida de líquidos en el lado de la base (21).

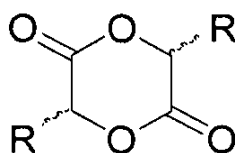
15 8. Dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** a la al menos una columna de purificación (7), en particular a la columna de destilación, al al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío, al al menos un condensador (4) y/o al al menos un recipiente de recogida de material condensado (6) está conectado detrás al menos un generador de vapor (8), que presenta una entrada de líquidos, que se encuentra en conexión fluida con la al menos una columna de purificación (7), en particular la columna de destilación a través de la salida de líquidos (21), una salida del al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío, el al menos un condensador (4) y/o el al menos un recipiente de recogida de material condensado (6).

20 9. Dispositivo según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el al menos un generador de vapor (8)

25 a) comprende al menos un quemador (22), que presenta al menos una alimentación para el combustible (G) así como una alimentación (23) de agente de oxidación en forma de gas para el combustible, que se encuentra en conexión fluida con la salida de gases en el lado de la cabeza (20) de la columna de purificación (7), en particular de la columna de destilación; y/o

30 b) presenta una descarga para el vapor (D) generado, que está conectada a una bomba de vacío inyectora de vapor o a una cascada de al menos dos, preferentemente al menos tres bombas de vacío inyectoras de vapor, de modo que puede hacerse funcionar la bomba de vacío inyectora de vapor o la cascada de al menos dos, preferentemente al menos tres bombas de vacío inyectoras de vapor mediante vapor (D) generado por el generador de vapor (8).

10. Procedimiento para la separación y recuperación de un diéster cíclico de fórmula general I



Fórmula I

35 en la que R se selecciona de hidrógeno o restos alifáticos lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, de masas fundidas poliméricas, que contienen el diéster de fórmula general I, con un dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la masa fundida polimérica en al menos un dispositivo de desmonomerización (1) se solicita con vacío y el diéster de fórmula general I mediante transición al estado agregado gaseoso se separa de la masa fundida polimérica al menos parcial o completamente y el diéster en forma de gas separado de fórmula general I en al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b) mediante enfriamiento hasta temperaturas por debajo de la temperatura de punto triple

45 a) con presiones por encima de la presión de punto triple del diéster de fórmula I en una superficie calentada hasta por debajo de la temperatura de punto triple del al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b) se transfiere al estado agregado sólido, ajustándose la presión en el al menos un dispositivo de desmonomerización (1) hasta de 1,4 a 100 mbares así como la presión en el al menos un dispositivo de deposición durante la transferencia en el estado agregado sólido hasta de 1,4 a 100 mbares, o

50 b) con presiones por debajo de la presión de punto triple del diéster de fórmula I en una superficie calentada hasta por debajo de la temperatura de punto triple del al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b) se desublima y por consiguiente se transfiere al estado agregado sólido, ajustándose la presión en el al menos un dispositivo de desmonomerización (1) hasta como máximo 1,4 mbares, preferentemente de 0,01 a 1,4 mbares, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,4 mbares así como la presión en el al menos un dispositivo de deposición durante la desublimación hasta como máximo 1,4 mbares, preferentemente de 0,01 a 1,4 mbares, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,4 mbares,

- caracterizado porque** a continuación se realiza una fluidificación y una descarga del diéster de fórmula general I desde el al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b), descargándose diéster de fórmula general I desde el al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b) a través de al menos una salida en el lado de la base y recogándose en un tanque de recogida (9) conectado detrás,
- 5 conectándose previamente al vacío, que se genera mediante al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío, un vacío previo que se genera mediante al menos un dispositivo (5) para la generación de un vacío previo, que se encuentra en conexión fluida con el al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** a través de los medios del al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b) para la desublimación o la transferencia al estado agregado sólido del diéster de fórmula general I se hacen fluir de manera alterna un medio (A) calentado hasta por debajo de la temperatura de punto triple y para la transferencia al estado agregado líquido un medio (B) calentado hasta por encima de la temperatura de punto triple, ajustándose preferentemente dentro del al menos un dispositivo de deposición (2a, 2b) durante la desublimación o la transferencia al estado agregado sólido del diéster de fórmula general I una presión reducida en comparación con la transferencia al estado agregado líquido, ajustándose preferentemente la presión en la transferencia al estado agregado líquido hasta al menos 2,5 mbares, más preferentemente de 2,5 a 1050 mbares, de manera especialmente preferente de 10 a 50 mbares.
- 15 12. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** están comprendidos al menos dos dispositivos de deposición (2a, 2b), que se hacen funcionar de manera alterna.
- 20 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** los vapores que salen desde el al menos un dispositivo (3a, 3b, 3c) para la generación de un vacío, preferentemente de la bomba de vacío inyectora, en particular de la bomba de vacío inyectora de vapor o de una cascada de al menos dos, preferentemente al menos tres bombas de vacío inyectoras, en particular bombas de vacío inyectoras de vapor, se condensan en el al menos un condensador (4) y se transfieren preferentemente al al menos un recipiente de recogida de material condensado (6).
- 25 14. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el material condensado se añade en el lado de la cabeza en la al menos una columna de purificación (7), preferentemente la al menos una columna de destilación y se solicita en contracorriente con un gas de purificación, preferentemente aire, en el que preferentemente
- 30 a) el material condensado extraído desde la al menos una columna de purificación (7), preferentemente la al menos una columna de destilación en el lado de la base (21) se alimenta al al menos un evaporador (8) y allí se evapora, usándose preferentemente el vapor producido para el funcionamiento de la bomba de vacío inyectora de vapor o de la cascada de varias bombas de vacío inyectoras de vapor, y/o
- 35 b) el gas de purificación extraído desde la salida de gases (20) en el lado de la cabeza junto con el agente de oxidación para el combustible (G) se añade en el al menos un quemador (22) del al menos un generador de vapor (8).
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado porque** la masa fundida polimérica es una masa fundida de un poliéster, en particular poliláctido, poliglicólido y/o copoliéster de los mismos y el diéster de fórmula general I es láctido y/o glicólido.
- 40

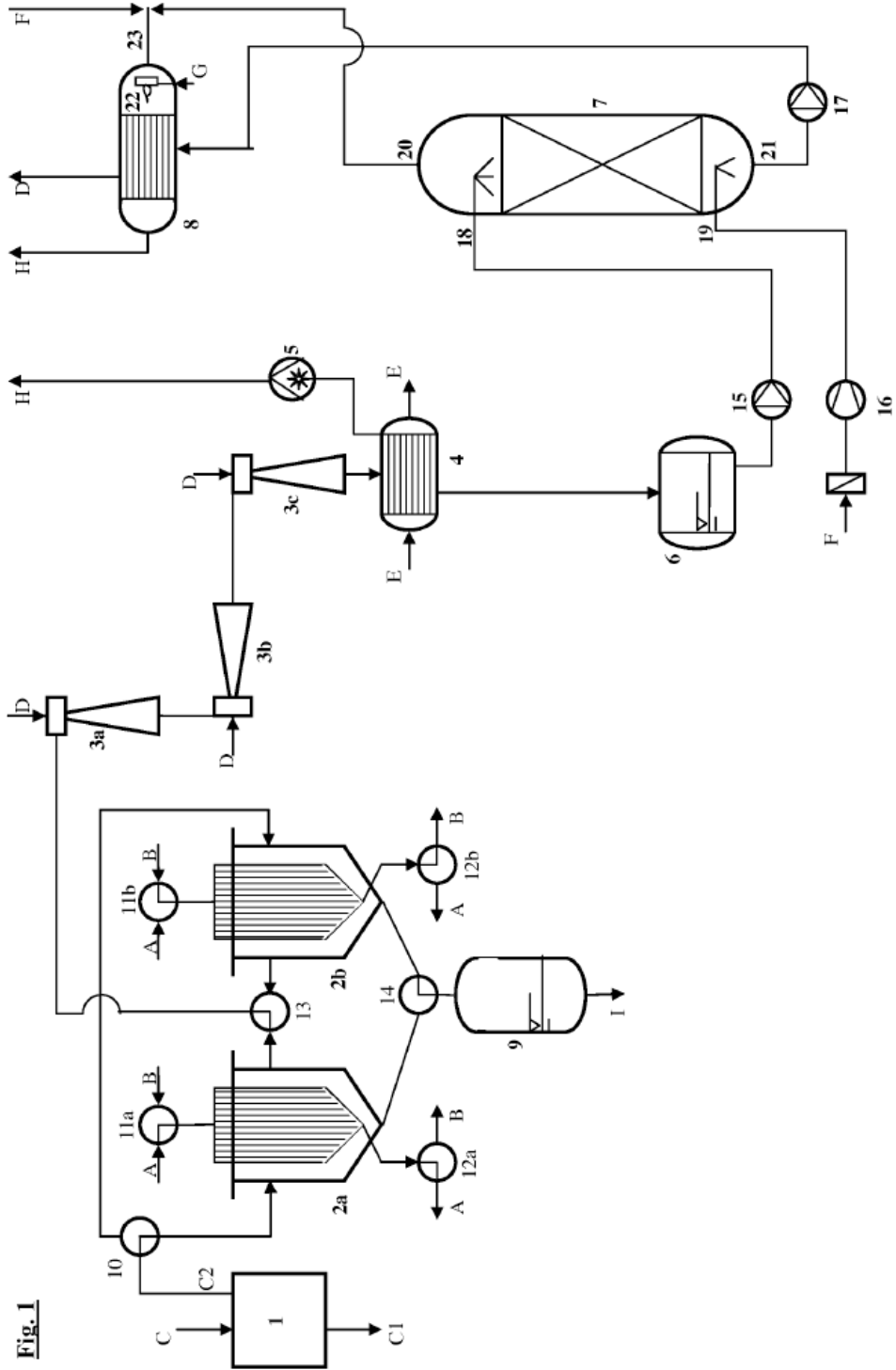


Fig. 1

FIGURA 2

