

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 708**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/87** (2006.01)

**C08G 63/08** (2006.01)

**C08G 63/80** (2006.01)

**C08G 63/82** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2012 PCT/CN2012/076152**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12163261**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2012 E 12792688 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2716678**

54 Título: **Método de polimerización en fase sólida para preparar un poliéster alifático de alto peso molecular**

30 Prioridad:

**31.05.2011 CN 201110158244**

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

**06.08.2018**

73 Titular/es:

**NATUREWORKS LLC (100.0%)  
15305 Minnetonka Boulevard  
Minnetonka, Minnesota 55345, US**

72 Inventor/es:

**HE, YONG;  
ZUO, PUJING;  
YE, ZINONG;  
AOYAMA, MASATOSHI;  
ZENG, XIN;  
FAN, XIANGQUN;  
DAI, XIAJI y  
LU, JING**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 677 708 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

Método de polimerización en fase sólida para preparar un poliéster alifático de alto peso molecular

## 5 Campo de la invención

Esta invención se refiere al campo de los materiales de alto peso molecular y particularmente da a conocer un método de polimerización en fase sólida para preparar un poliéster alifático de alto peso molecular (HMW).

## 10 Antecedentes de la invención

La contaminación ambiental y la escasez de recursos se han convertido en problemas mundiales en el siglo XXI. Entretanto, atraen más y más la atención de los seres humanos. El material molecular sintetizado elaborado a partir de petróleo, ampliamente utilizado, ha hecho una gran contribución al desarrollo de la civilización humana. Sin embargo, dichos materiales son difíciles de reciclar, por lo que hoy en día han causado un problema grave denominado "contaminación blanca"; por otra parte, dado que el petróleo es un recurso no renovable, su consumo creciente ha obligado a los seres humanos a enfrentar una grave escasez de recursos. La gente espera plásticos biodegradables (principalmente hechos de un poliéster alifático) y especialmente desea que el desarrollo y la aplicación de dichos materiales biodegradables a partir de recursos renovables puedan aliviar significativamente los dos problemas en el futuro próximo.

Hay dos maneras de preparar un poliéster: polimerización por apertura de anillo (método indirecto) y policondensación directa (método directo). El método de polimerización por apertura de anillo se aplica principalmente a monómeros como lactona cíclica y lactida cíclica. El poliéster preparado mediante polimerización por apertura de anillo se caracteriza por tener alto peso molecular promedio en peso, elevada estabilidad térmica, elevada temperatura de vitrificación y alto punto de fusión, por lo que se usa ampliamente en la industria. Sin embargo, preparar un poliéster mediante polimerización por apertura de anillo requiere tecnologías como la preparación de un monómero cíclico y el refinado, etc., que son complicadas y lentas, por lo tanto aumentan el costo de preparar un poliéster por dicho método de polimerización por apertura de anillo.

Otro método común es sintetizar un poliéster por medio de policondensación directa. La polimerización directa de un poliéster es una reacción de policondensación clásica, y los monómeros libres, el agua (o alcohol micromolecular) y los oligómeros están en equilibrio en el sistema de reacción. En la fórmula para calcular el grado de polimerización de la reacción de policondensación:

$$DP = \sqrt{\frac{K}{n_w}}$$

DP representa el grado de polimerización de la reacción, K representa la constante de equilibrio de la reacción y  $n_w$  representa el agua residual.

Según la fórmula anterior, a una temperatura determinada, la única forma de mejorar el grado de polimerización es reducir el contenido de agua o de alcohol micromolecular, dado que K es una constante, por lo que podría obtenerse un poliéster con un alto peso molecular promedio en peso y un alto punto de fusión. Hay muchas formas de eliminar el agua o el alcohol micromolecular como por ejemplo reducir la presión, aumentar la temperatura y prolongar el tiempo de reacción. En general, es difícil preparar un producto de poliéster con un alto peso molecular por policondensación directa. Es difícil preparar un producto de poliéster cuyo peso molecular sea superior a 50 000, incluso sin tomar en cuenta la eficiencia de producción, ni prolongando el tiempo o ajustando la temperatura independientemente del costo. El poliéster aromático con un peso molecular entre 10 000 y 40 000 se sintetiza principalmente en la industria. Para el poliéster alifático, si el peso molecular es inferior a 50 000, perderá su valor comercial debido a los malos resultados. Por lo tanto, el método de policondensación directa apenas se usa en la industria para producir un poliéster alifático.

La policondensación directa para la preparación de un poliéster comprende principalmente cuatro métodos como los siguientes:

## 55 (1) Método de policondensación en estado fundido:

La polimerización en estado fundido es una reacción de polimerización que se lleva a cabo a una temperatura superior al punto de fusión de un polímero, la cual es una polimerización en bloque. Tiene las ventajas de poder obtener un producto puro y no requerir separación del medio. Por otra parte, el peso molecular del producto permanece generalmente bajo dado que cuanto más profundamente se procesa la reacción, más difícil es extraer el subproducto micromolecular, por lo tanto, el equilibrio se desplaza en la dirección de la polimerización con dificultad. Como

resultado, el poliéster con alto peso molecular y alto punto de fusión es difícil de preparar únicamente mediante polimerización en estado fundido.

(2) Método azeotrópico

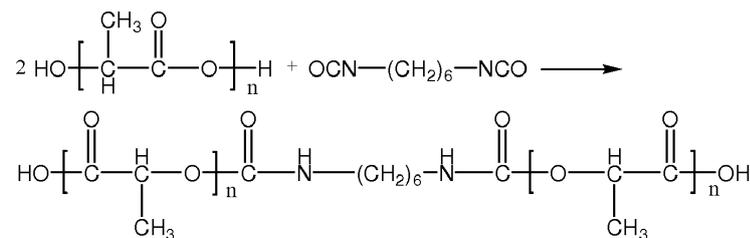
La clave para la policondensación directa a efectos de sintetizar un poliéster es extraer las moléculas de agua. Sólo cuando se extrae la mayor parte de las moléculas de agua, se puede obtener un producto con un alto peso molecular. En la reacción de policondensación se utiliza un solvente orgánico que no esté involucrado en la reacción de polimerización y que pueda disolver el polímero, y se lo procesa con monómeros y agua para reacción de azeotropía y de reflujo; luego, el reflujo regresa al recipiente de reacción después de la deshidratación y retira gradualmente trazas de humedad del sistema de reacción y además impulsa la reacción en la dirección de la polimerización de modo de obtener un producto con alto peso molecular. Este es el método de polimerización azeotrópica. Actualmente, el método de polimerización en solución para la síntesis directa de un poliéster se informa ampliamente en el extranjero. El método podría preparar un producto con un alto peso molecular promedio en peso y satisfacer la necesidad de una aplicación práctica. Japanese Ajioka et al. desarrollaron una tecnología de síntesis directa de ácido poliláctico mediante deshidratación azeotrópica, y el peso molecular promedio en peso del ácido poliláctico es superior a 300 000; y también se sintetiza directamente con la misma tecnología, una serie de compuestos de poliéster alifático con un peso molecular promedio en peso superior a 300 000. Utilizando óxido de difenilo como solvente, Zhao Yaoming et al. de China prepararon un polímero con un peso molecular promedio en viscosidad de 40 000 mediante polimerización en solución.

Sin embargo, la desventaja de dicho método se atribuye al solvente introducido en el sistema de reacción. Los solventes con altos puntos de fusión que son ampliamente utilizados en la actualidad tales como dimetilbenceno, difeniléter, anisol y dibenciléter, etc. son altamente tóxicos, lo que no solo tiene una influencia negativa sobre el medioambiente sino que también limita la aplicación del producto de poliéster preparado. Además, el uso masivo de los solventes ha aumentado el costo de producción.

(3) Policondensación directa + reacción de extensión de la cadena

Dado que la policondensación directa sobre monómeros no puede preparar fácilmente un producto con un alto peso molecular promedio en peso, ahora se está buscando una nueva forma de obtener un polímero con alto peso molecular promedio en peso: procesar un oligómero del poliéster que se prepara por policondensación directa con un extensor de cadena, obteniendo así un poliéster de alto peso molecular. La mayoría de las sustancias que sirven como extensores de cadena son compuestos moleculares muy activos con un grupo bifuncional o un grupo polifuncional.

Woo et al. adoptaron diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI) como el extensor de cadena, aumentando así el peso molecular promedio en peso del ácido poliláctico a 76 000 desde 1000. El mecanismo de reacción es el siguiente:



Seplala et al. también llevaron a cabo la reacción de extensión de cadena con bisoxazolona y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), y el peso molecular promedio en peso del ácido poliláctico preparado es superior a 200 000.

El método anterior presenta un problema para la aplicación del poliéster debido a la introducción en la reacción de un extensor de cadena tóxico. Además, la capacidad de cristalización y la velocidad del poliéster preparado disminuyen y la cristalinidad se reduce (o la cristalización puede incluso fallar), lo que da como resultado un bajo punto de fusión o ningún punto de fusión.

(4) Método de polimerización en fase sólida

El método de polimerización en fase sólida es una reacción de polimerización realizada para un oligómero en fase sólida a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión del polímero. Puede mejorar el peso molecular promedio en peso del polímero de poliéster de manera efectiva y sólo es aplicable a la polimerización de un poliéster cristalino.

El mecanismo de polimerización en fase sólida se describe de la manera siguiente: reunir el grupo funcional terminal, el monómero micromolecular y el catalizador en una región amorfa mediante cristalización de un prepolímero del

poliéster de bajo peso molecular (corte y polvo, etc.) para desplazar positivamente el equilibrio de la reacción; retirar el subproducto micromolecular del sistema de reacción por descompresión o utilizando gas inerte para que la cadena molecular pueda seguir creciendo y se pueda obtener un producto con un alto peso molecular. La polimerización en fase sólida del poliéster depende de la reacción química y la difusión física al mismo tiempo; a través de una reacción química reversible, el producto micromolecular difunde desde el interior de la partícula a la superficie de la partícula y posteriormente difunde a la atmósfera de descompresión o atmósfera de gas inerte circundante. De acuerdo con el principio de decisión de baja velocidad, la velocidad de reacción de toda la reacción de polimerización depende del paso más lento mencionado antes. El tiempo y la temperatura de polimerización, el catalizador, la velocidad de flujo de la presión o el gas inerte, la cristalinidad y la forma geométrica del prepolímero pueden influir en el proceso de reacción de polimerización en fase sólida.

Los catalizadores para la polimerización del poliéster que se comercializan en la actualidad son principalmente compuestos metálicos tales como alcóxido, acetilacetato, óxido, complejo, hidróxido o sal de ácido orgánico de titanio, estibio, germanio, magnesio, calcio, zinc, hierro, zirconio, litio o manganeso, etc. Estos catalizadores son muy activos en la polimerización, pero la actividad de tales catalizadores también da como resultado poca estabilidad térmica de los poliésteres sintetizados, especialmente para la polimerización del ácido poliláctico. Además, estos catalizadores pueden conducir fácilmente a reacciones secundarias como la racemización del monómero del ácido láctico.

Dada la situación anterior, Mitsui Chemicals dio a conocer un método para preparar un poliéster con ácido sulfónico volátil como catalizador (CN99108012.2, JP2000-302852, Jap2008-156665, JP2001-192443). Con este método se puede preparar un producto con alta estabilidad térmica ya que no se usa catalizador metálico en el mismo; además, el ácido sulfónico se volatiliza gradualmente durante la polimerización, por lo que sólo queda poco catalizador de ácido sulfónico en el producto de poliéster, por lo tanto, el producto presenta una alta estabilidad de resistencia frente a la hidrólisis. Sin embargo, todavía encontramos un problema con el método después de la investigación: el catalizador de ácido sulfónico se volatiliza rápidamente a una temperatura de polimerización alta, lo que resulta en un contenido excesivamente bajo del catalizador en el período medio y último de la polimerización y disminuye drásticamente la actividad de polimerización. Consecuentemente, la velocidad de polimerización permanece lenta y el poliéster con un alto peso molecular es difícil de preparar. Por otra parte, aunque la volatilización del catalizador de ácido sulfónico puede restringirse mediante la reducción de la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización también disminuye debido a la baja temperatura de polimerización. Además, para reducir la velocidad de flujo de la corriente de gas (velocidad de flujo o corriente de gas) durante la polimerización en fase sólida en gas inerte, también se puede controlar la volatilización del catalizador de ácido sulfónico. Sin embargo, impedirá la extracción del subproducto de la reacción de condensación del poliéster y finalmente dará como resultado una baja velocidad de polimerización. En todas las realizaciones que se usa sólo ácido sulfónico en las patentes de Mitsui Chemicals mencionadas antes, el proceso de polimerización en fase sólida requiere al menos 60 horas y el peso molecular promedio en peso del poliéster lineal obtenido es inferior a 150 000, sin excepción. Otros métodos que usan ácidos sulfónicos orgánicos como el catalizador volátil se describen en los documentos EP1153954A y EP1148075A.

La patente china CN200910004176.3 da a conocer un método para preparar un poliéster usando ácido disulfónico o ácido polisulfónico como catalizador. Debido a que el ácido disulfónico o el ácido polisulfónico son difíciles de volatilizar o no son volátiles, el contenido del catalizador durante todo el proceso de polimerización permanece básicamente igual, y el sistema tiene una actividad de polimerización extremadamente alta, por lo que se puede obtener un alto peso molecular. Al mismo tiempo, el no uso de catalizador metálico dota al producto preparado de gran estabilidad térmica. Todavía existe un problema en el método ya que el producto preparado contiene ácido disulfónico o ácido polisulfónico mucho más ácidos que son difíciles de eliminar en el proceso posterior, dando como resultado una baja resistencia a la hidrólisis del producto.

#### Resumen de la invención

Apuntando a los problemas del estado anterior de la técnica mencionados previamente, esta invención da a conocer un método de polimerización en fase sólida para preparar rápidamente un poliéster alifático de alto peso molecular. El poliéster alifático de alto peso molecular, especialmente el poliéster alifático lineal de alto peso molecular que se caracteriza por su gran estabilidad térmica, gran resistencia a la hidrólisis y buen color y brillo se puede preparar con este método en un plazo corto. Además, en este método no se utiliza catalizador metálico y, por lo tanto, se puede obtener un poliéster alifático sin metal.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un método de polimerización en fase sólida para preparar un poliéster alifático de alto peso molecular, con un peso molecular promedio en peso en un intervalo de 100 000 a 1 000 000, realizando la polimerización en fase sólida del prepolímero del poliéster alifático en una corriente de gas que contiene catalizador de ácido sulfónico, y durante la polimerización en fase sólida, la concentración Cg del catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas varía entre 0.0001 mmol/L y 1 mmol/L, y en donde el peso molecular promedio en peso del poliéster alifático se mide usando eluyente de CHCl<sub>3</sub> y muestras estándar de PS.

Dicho catalizador de ácido sulfónico de esta invención es una clase significativa de compuestos que contienen un grupo ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H) en la fórmula molecular. Además de esto, la invención no tiene ninguna restricción especial para las estructuras moleculares.

5 Dicho catalizador de ácido sulfónico podría ser el mismo o diferente del catalizador utilizado para preparar el prepolímero del poliéster alifático. Puede ser ácido monosulfónico o la mezcla de dos o múltiples ácidos sulfónicos. No existe una restricción especial para este tipo, y el catalizador de ácido sulfónico podría ser ácido monosulfónico o ácido disulfónico o ácido polisulfónico. Sin embargo, se prefiere el ácido monosulfónico ya que es fácil de eliminar en el proceso de eliminación del catalizador después de la polimerización en fase sólida. Asimismo, no existe una  
 10 restricción especial para la cantidad de átomos de carbono en el catalizador de ácido sulfónico. Considerando la compatibilidad entre el catalizador de ácido sulfónico y el poliéster alifático así como su contenido en la corriente de gas, el ácido sulfónico es preferentemente uno o múltiples ácidos monosulfónicos de C1-C50 y ácidos monosulfónicos de C1-C50 sustituidos con halógeno; más preferentemente, uno o múltiples ácidos monosulfónicos de C1-C30 y ácidos monosulfónicos de C1-C30 sustituidos con halógeno; muy preferentemente, uno o múltiples ácidos monosulfónicos de C1-C20 y ácidos monosulfónicos de C1-C20 sustituidos con halógeno. Preferentemente, el halógeno es flúor o cloro, y dicho catalizador de ácido sulfónico es uno o múltiples ácidos sulfónicos aromáticos o uno o múltiples ácidos sulfónicos alifáticos. Preferentemente, el ácido sulfónico aromático es uno o múltiples ácidos bencenosulfónicos, ácidos bencenosulfónicos sustituidos, ácidos naftalenosulfónicos o ácidos naftalenosulfónicos sustituidos. No existe una restricción especial para el grupo sustituyente en la molécula de ácido sulfónico aromático y puede ser alquilo, fenilo, alcoxi, carboxilo, hidroxilo o halógeno, preferentemente, alquilo, fenilo, alcoxi o halógeno; más preferentemente, alquilo, alcoxi o halógeno, aún más preferentemente, alquilo o halógeno; muy preferentemente, halógeno. Preferentemente, el ácido monosulfónico aromático es uno o múltiples ácidos bencenosulfónicos, ácidos bencenosulfónicos sustituidos con alquilo o ácidos bencenosulfónicos sustituidos con halógeno; más preferentemente, uno o múltiples ácidos bencenosulfónicos, ácidos para-toluenosulfónicos o ácidos para-clorobencenosulfónicos. Preferentemente, el ácido sulfónico alifático es uno o múltiples ácidos alquilsulfónicos, ácidos nafténicosulfónicos, ácidos C2-C10 alquilsulfónicos, ácidos C2-C10 alquilsulfónicos sustituidos, ácidos nafténicosulfónicos sustituidos, ácidos C2-C10 alquilsulfónicos sustituidos o ácidos C2-C10 alquilsulfónicos sustituidos; no existe una restricción especial para el grupo sustituyente en la molécula de ácido sulfónico alifático y puede ser alquilo, fenilo, alcoxi, carboxilo, hidroxilo o halógeno, etc., preferentemente, alquilo, fenilo, alcoxi o halógeno; más preferentemente, alquilo, alcoxi o halógeno; aún más preferentemente, alquilo o halógeno; muy preferentemente, halógeno. Preferentemente, el ácido monosulfónico alifático es ácido n-alquilsulfónico de C1-C10 o n-alquilsulfónico de C1-C10 sustituido con flúor; más preferentemente, ácido n-alquilsulfónico de C1-C6 o n-alquilsulfónico de C1-C6 sustituido con flúor. Precedentemente, como grupo sustituyente se prefiere un alquilo de C1-C4.

35 Existen ciertos requisitos para la concentración C<sub>g</sub> de ácido sulfónico en la corriente de gas durante la polimerización en fase sólida. La concentración C<sub>g</sub> se limita para aumentar el peso molecular del poliéster si es demasiado bajo, y puede conducir a una operación complicada, aumento de costos, efectos secundarios y similares, si es demasiado alta. La concentración C<sub>g</sub> del catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas se encuentra entre 0.0001 mmol/L y 1 mmol/L, más preferentemente entre 0.0005 mmol/L y 0.2 mmol/L, y aún más preferentemente entre 0.001 mmol/L y 0.1 mmol/L. El intervalo de concentración mencionado antes es relativamente preferible para todos los catalizadores de ácido sulfónico, y el intervalo de concentración preferible específico varía junto con la volatilidad de cada ácido sulfónico. En cuanto al ácido alquilsulfónico altamente volátil de C1-C6 o el ácido alquilsulfónico de C1-C6 sustituido con flúor, el intervalo de concentración C<sub>g</sub> preferible en la corriente de gas se encuentra entre 0.001 mmol/L y 1 mmol/L, más preferentemente, entre 0.001 mmol/L y 0.2 mmol/L, aún más preferentemente, entre 0.005 mmol/L y 0.1 mmol/L. En cuanto al ácido bencenosulfónico, el ácido para-toluenosulfónico o el ácido para-clorobencenosulfónico con menor volatilidad, el intervalo de concentración C<sub>g</sub> preferible en la corriente de gas se encuentra entre 0.0001 mmol/L y 0.2 mmol/L, más preferentemente, entre 0.0005 mmol/L y 0.1 mmol/L, y aún más preferentemente, entre 0.0005 mmol/L y 0.05 mmol/L. Además, es necesario observar que en esta invención, la concentración C<sub>g</sub> del catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas durante la polimerización en fase sólida puede permanecer igual o variar junto con el proceso de la reacción en fase sólida dentro del intervalo mencionado antes, pero en cualquier condición, el intervalo anterior es preferible para C<sub>g</sub> a fin de obtener una velocidad de polimerización más rápida.

55 Para asegurar una conducción estable y eficiente de la polimerización en fase sólida, la presente invención es además preferible de la manera siguiente: la corriente de gas contiene un catalizador de ácido sulfónico durante más del 80% del tiempo durante el proceso de polimerización en fase sólida; más preferentemente, la corriente de gas contiene un catalizador de ácido sulfónico durante toda la polimerización en fase sólida, y muy preferentemente, la corriente de gas contiene un catalizador de ácido sulfónico durante toda la polimerización en fase sólida en un intervalo de concentración mencionado antes.

60 En esta invención, no hay restricción para la fuente del catalizador de ácido sulfónico contenido en la corriente de gas. El catalizador de ácido sulfónico contenido en la corriente de gas se puede añadir, o derivar de la corriente de gas en fase sólida circulante, o proceder de los cristales de un paso anterior o del proceso de calentamiento.

En el proceso de polimerización en fase sólida de esta invención, existen ciertos requisitos para la concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero de poliéster alifático. Si la concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico es demasiado baja, dará como resultado una baja actividad catalítica y una velocidad de polimerización lenta; si la concentración  $C_p$  es demasiado alta, el poliéster preparado será coloreado. En esta invención, la concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero del poliéster alifático se encuentra preferentemente entre 10 mmol/L y 350 mmol/L; más preferentemente entre 20 mmol/L y 150 mmol/L; y aún más preferentemente entre 25 mmol/L y 100 mmol/L.

Además, se descubre en esta invención que la relación entre la concentración  $C_g$  del catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas durante el proceso de polimerización en fase sólida, la concentración  $C_p$  de ácido sulfónico en el prepolímero del poliéster alifático y el coeficiente de partición  $K_{gp}$  del ácido sulfónico en la corriente de gas y el prepolímero del poliéster alifático a la temperatura de polimerización en fase sólida, es muy importante para una conducción estable y eficiente de la polimerización en fase sólida del prepolímero del poliéster alifático.

Cuando  $C_g/(C_p K_{gp})$  es demasiado pequeño, indica que el catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero del poliéster alifático se volatiliza en fase gaseosa rápidamente, y la  $C_p$  se reducirá bruscamente, provocando así una disminución drástica de la velocidad de polimerización; por otro lado, cuando  $C_g/(C_p K_{gp})$  es demasiado grande, indica que el catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas difunde drásticamente en el prepolímero del poliéster alifático, provocando así un aumento brusco de  $C_p$  y afectando el tono del poliéster alifático. Usualmente,  $C_g/(C_p K_{gp})$  se encuentra preferentemente en el intervalo representado por la fórmula (1), más preferentemente en el intervalo representado por la fórmula (2) y aún más preferentemente en el intervalo representado por la fórmula (3).

$$0.01 \leq \frac{C_g}{C_p K_{gp}} \leq 100 \quad (1).$$

$$0.1 \leq \frac{C_g}{C_p K_{gp}} \leq 10 \quad (2).$$

$$0.2 \leq \frac{C_g}{C_p K_{gp}} \leq 1 \quad (3).$$

La medición de  $K_{gp}$  se describe en la descripción detallada de las realizaciones. La corriente de gas en este método puede ser cualquier corriente de un gas inerte como gas de nitrógeno o dióxido de carbono, etc. Se puede usar una vez o reciclar, es decir, la corriente de gas es para un solo uso o reciclable. No obstante, teniendo en cuenta los costos, se prefiere una corriente de gas circulante. Generalmente, se debe llevar a cabo el proceso de deshidratación antes de reciclar el gas para evitar la mala influencia del agua sobre la polimerización. Esta invención no tiene una restricción especial para el método de deshidratación, y son aceptables uno o varios de los métodos que utilizan gel de sílice, pentóxido de fósforo, tamices moleculares o el método electrolítico. Generalmente, el contenido de agua en la corriente de gas es preferentemente inferior a 10 ppm y aún más preferentemente inferior a 3 ppm.

En el método de polimerización en fase sólida de un poliéster alifático de esta invención, no existe una restricción especial para la velocidad lineal (velocidad de flujo) de la corriente de gas. Sin embargo, es desfavorable para la extracción del subproducto de la condensación del poliéster cuando la velocidad lineal de la corriente de gas es demasiado baja, lo que conduce posteriormente a la disminución de la velocidad de polimerización, por otra parte, aunque la velocidad lineal demasiado alta de la corriente de gas es útil para la extracción del subproducto, tiene altos requisitos para el equipo, y el alto consumo de energía da como resultado un rápido aumento de los costos. Generalmente, la velocidad lineal de la corriente de gas durante la polimerización en fase sólida se encuentra preferentemente entre 1 cm/s y 200 cm/s, más preferentemente, entre 5 cm/s y 100 cm/s.

El método no tiene restricciones especiales para los tipos de poliéster y se puede aplicar a la preparación de diversos poliésteres cristalinos. Se podría obtener un peso molecular mayor cuando el método se usa en la preparación de un poliéster alifático, particularmente un poliéster alifático lineal.

El método de polimerización en fase sólida de los poliésteres alifáticos de alto peso molecular de esta invención, es aplicable a la polimerización de todos los poliésteres alifáticos cristalinos pero considerando un proceso regular de la polimerización en fase sólida, se requiere cierta capacidad de cristalización de dicho poliéster alifático. Además, es desfavorable que la temperatura de polimerización en fase sólida sea demasiado baja; por otra parte, dado que la temperatura de la polimerización en fase sólida debe ser inferior o igual al punto de fusión del poliéster alifático, el punto de fusión de este último tampoco debería ser demasiado bajo. En general, el método es aplicable a la polimerización de un poliéster alifático con un punto de fusión superior a 100 °C. Además, dado que la concentración del catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas no debería ser demasiado baja, este método es más aplicable a la preparación de un poliéster alifático cristalino cuyo punto de fusión se encuentre entre 100 °C y 300 °C.

Dichos poliésteres alifáticos de esta invención son una clase de compuestos macromoleculares formados a partir de monómeros alifáticos a través de una unión de enlace éster. El monómero compuesto es ácido dicarboxílico alifático, ácido polibásico alifático, alcohol dihidrico alifático, alcoholes polihídricos alifáticos, hidroxiaácido alifático o lactona alifática. Particularmente, el monómero puede ser ácido alifático tal como ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico o ácido fumárico o sus derivados; puede ser alcohol dihidrico alifático o alcohol polihídrico alifático como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexilenglicol, octilenglicol, neopentilglicol, glicerol, isosorbida, trimetilolpropano, pentaeritritol, alcohol polihídrico preparado a partir de la reacción entre trimetilolpropano o pentaeritritol y óxido de etileno o epóxido de propileno, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, óxido de polipropileno o sus derivados; puede ser hidroxiaácido alifático como ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxibutírico, ácido 4-hidroxibutírico, 4-hidroxivalerato o ácido 6-hidroxihexanoico, o lactona alifática como glicólido, lactida,  $\epsilon$ -caprolactona,  $\epsilon$ -caprolactonaglicólido,  $\beta$ -propiolactona,  $\delta$ -butirolactona,  $\beta$ -butirolactona,  $\gamma$ -butirolactona, pivalolactona o  $\delta$ -valerolactona. Se pueden polimerizar múltiples monómeros, pero considerando el punto de fusión y el grado de cristalinidad, es preferible que la proporción de uno o dos monómeros en todo el componente sea superior al 50% en moles.

En vista del alto peso molecular y el alto punto de fusión, el poliéster alifático es preferentemente una resina de ácidos polilácticos siendo el ácido L-láctico y/o o ácido D-láctico de las unidades monoméricas mencionadas antes. Es necesario tener en cuenta que el polímero con ácido L-láctico como componente principal se llama poli(ácido L-láctico) y el polímero con ácido D-láctico como componente principal se llama poli(ácido D-láctico).

Cuando la resina de ácidos polilácticos es poli(ácido L-láctico), contiene preferentemente más de 70% en moles de unidad de ácido L-láctico, más preferentemente, más de 80% en moles, aún más preferentemente, más de 90% en moles, todavía más preferentemente, más de 95% en moles y especialmente, más del 98% en moles de la unidad de ácido L-láctico.

Cuando la resina de ácidos polilácticos es poli(ácido D-láctico), contiene preferentemente más de 70% en moles de unidad de ácido D-láctico, más preferentemente, más de 80% en moles, aún más preferentemente, más de 90% en moles, todavía más preferentemente, más de 95% en moles y especialmente, más del 98% en moles de la unidad de ácido D-láctico.

Cuando se prepara la resina de ácidos polilácticos mediante la policondensación directa de esta invención, es preferible que el material principal sea solución acuosa de ácido láctico al 90% en peso, particularmente ácido láctico de alta pureza con un contenido total de impurezas alcohol por debajo de 70 ppm, el contenido total de ácido orgánico por debajo de 800 ppm, el contenido total de aldehídos por debajo de 50 ppm y el contenido total de éster por debajo de 400 ppm.

La pureza óptica del ácido láctico utilizado es preferentemente superior a 95%, más preferentemente superior a 98% y especialmente superior a 99%. Cuando el ácido láctico es ácido L-láctico, el contenido de ácido D-láctico es preferentemente inferior a 2.5% en moles, más preferentemente inferior a 1% en moles y especialmente inferior a 0.5% en moles. Cuando el ácido láctico es ácido D-láctico, el contenido de ácido L-láctico es preferentemente inferior a 2.5% en moles, más preferentemente inferior a 1% en moles y especialmente inferior a 0.5% en moles.

Y también, se prefiere un estereo-complejo de ácido poliláctico que contenga prepolímero de poli(ácido L-láctico) y prepolímero de poli(ácido D-láctico) o prepolímero del copolímero segmentado que contenga poli(ácido L-láctico) y poli(ácido D-láctico).

En esta invención, dentro del intervalo de rendimiento no perjudicial de la resina de poliéster alifático que se prepara a partir del mismo, también se pueden incluir unidades monoméricas con otros componentes tales como ácidos dicarboxílicos aromáticos y ácidos carboxílicos polibásicos como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftálico, ácido isoftálico-5-sulfonato de sodio y ácido sulfosoftálico-5-tetrabutilfosfonio, etc. o sus derivados, o alcohol dihidrico aromático o alcoholes polihídricos de la reacción de adición entre bisfenol y óxido de etileno.

El método de polimerización en fase sólida de un poliéster alifático de alto peso molecular de esta invención no sólo es aplicable a la polimerización de un poliéster de ácido dicarboxílico/alcohol dihidrico sino también a la polimerización de ácido polihidroxicarboxílico. Además, esta invención también es aplicable a la polimerización del copolímero de un poliéster de ácido dicarboxílico/alcohol dihidrico y al copolímero de un ácido polihidroxicarboxílico. En vista del equilibrio de grupos hidroxilo y carboxilo, el método es más efectivo para mejorar el peso molecular promedio en peso del copolímero u homopolímero del ácido polihidroxicarboxílico, especialmente efectivo para mejorar el peso molecular promedio en peso del prepolímero de un poliéster alifático que contenga más del 50% en moles de unidades de ácido hidroxicarboxílico. Debido al alto punto de fusión y al alto grado de cristalinidad del ácido poliláctico o del ácido poliglicólico, el método es más efectivo para mejorar su peso molecular promedio en peso. Es decir, dicho prepolímero de un poliéster alifático se prefiere más como ácido poliláctico o ácido poliglicólico, y muy preferentemente, ácido poliláctico lineal o ácido poliglicólico lineal.

5 El método requiere cierto grado de cristalinidad en el prepolímero del poliéster alifático antes de la polimerización en fase sólida para evitar la conglutinación y el apelmazamiento en el sistema de fase sólida. Sin embargo, esta invención no tiene ninguna restricción para los métodos de preparación y cristalización del prepolímero de poliéster alifático. Los métodos de preparación y cristalización del prepolímero de poliéster alifático no influyen sustancialmente en los efectos de esta invención. El prepolímero de poliéster se puede obtener mediante polimerización en solución o polimerización en estado fundido, pero en plan de ahorrar energía y reducir el estrés ambiental, se prepara preferentemente mediante polimerización en estado fundido.

10 No existe una restricción especial para la condición de reacción del proceso de polimerización en estado fundido para preparar el prepolímero de esta invención, y el proceso se puede llevar a cabo en cualquier condición. Se puede realizar en un paso o más de dos pasos, o en lotes o continuamente.

15 Para preparar el prepolímero de un poliéster alifático de forma rápida y eficiente, en cuanto al proceso de polimerización en estado fundido, la temperatura de reacción real es preferentemente de 120~220 °C, más preferentemente, de 130~200 °C y especialmente, de 140~180 °C; con vistas a preparar eficazmente un prepolímero de un poliéster alifático con alto punto de fusión y buen tono, la preparación se realiza preferentemente a 145~175 °C, y más preferentemente, a 145~170 °C. Además, la temperatura del proceso de polimerización en estado fundido es de una o varias etapas (más de dos etapas), pero con vistas a preparar eficazmente un prepolímero de ácido poliláctico con alto peso molecular y alto punto de fusión, se prefieren múltiples etapas (más de dos etapas), como el método de conducir la reacción a 140~160 °C y luego a 160~180 °C.

25 El catalizador puede añadirse o no al preparar o procesar el prepolímero. El catalizador añadido puede ser un catalizador metálico como el estaño, el titanio, el antimonio, el zinc o el manganeso o un catalizador ácido como el ácido sulfónico o el ácido sulfúrico. Sin embargo, considerando la estabilidad térmica, la seguridad y la compatibilidad con el medio ambiente del producto, es preferible no añadir catalizador metálico (u otros compuestos metálicos auxiliares) cuando se prepara o procesa el prepolímero. Concretamente, es preferible usar un catalizador ácido como ácido sulfónico o ácido sulfúrico en la preparación del prepolímero, y el catalizador de ácido sulfónico se prefiere aún más desde el punto de vista del tono.

30 Para preparar eficazmente un prepolímero de un poliéster alifático de alto peso molecular, en cuanto a la presión real de la reacción, el proceso de polimerización en estado fundido se realiza preferentemente a una presión de 0.13~130 kPa; con vistas a preparar eficazmente un prepolímero de un poliéster alifático con un buen tono, el proceso de polimerización en estado fundido se lleva a cabo preferentemente a una presión de 1-100 kPa, más preferentemente, a una presión de 10-90 kPa, aún más preferentemente, a una presión de 10-80 kPa, especialmente, a una presión de 20-70 kPa. Además, la presión para el proceso de polimerización en estado fundido es de un paso o de varios pasos (más de dos pasos), pero con vistas a una polimerización rápida y eficiente con buen tono, se prefieren varios pasos (más de dos pasos) como el método de conducción de la reacción a una presión de 13.3-66.6 kPa y luego a una presión de 1.3-6.5 kPa.

40 Preferentemente, el proceso de polimerización en estado fundido para preparar el prepolímero se realiza dentro de un período de reacción de 0.5-50 horas, y con vistas a preparar eficazmente un prepolímero de un poliéster alifático con un buen tono, el proceso se realiza preferentemente dentro de un período de reacción de 1-45 horas, más preferentemente, dentro de un período de reacción de 2-40 horas, aún más preferentemente, dentro de un período de reacción de 3-35 horas, y especialmente, dentro de un período de reacción de 4-30 horas. Además, cuando la temperatura y la presión del proceso de polimerización en estado fundido se realizan en varios pasos (más de dos pasos), se ilustra un método para realizar el proceso a una temperatura de 140~160 °C, una presión de 13.3-66.6 kPa y dentro de un período de reacción de 2-15 horas, y luego llevándolo a cabo a una temperatura de 160~180 °C, una presión de 1.3-6.5 kPa y dentro de un período de reacción de 2-15 horas. Es necesario observar que incluso cuando la temperatura y la presión se encuentran en múltiples etapas (más de dos etapas), el tiempo total de reacción del proceso de polimerización en estado fundido es preferentemente de 0.5-50 horas.

55 El proceso de polimerización en estado fundido para preparar el prepolímero se puede realizar en lotes o continuamente. Cuando se realiza en lotes, el tiempo para pasar de temperatura ambiente a la temperatura de reacción real es preferentemente de alrededor del 30% del tiempo que demora todo el proceso, más preferentemente, de alrededor del 20%, más preferentemente de alrededor del 10%. Además, el tiempo para pasar de la presión constante a la presión de reacción real es preferentemente de alrededor del 50% del tiempo que demora todo el proceso, más preferentemente, de alrededor del 40%, aún más preferentemente de alrededor del 30%.

60 El proceso de polimerización en estado fundido para preparar el prepolímero se puede llevar a cabo en lotes o continuamente y no existe una restricción especial para el tanque de reacción. Se puede usar un tanque de reacción de tipo baño con agitador, mezclador, tanque de reacción de torre o extrusora, y se pueden combinar y utilizar dos o más de dichos tanques de reacción. Además, con vistas a la capacidad de producción, el proceso de polimerización en estado fundido se realiza preferentemente de manera continua.

Se pueden usar varios reactores en el proceso de polimerización en estado fundido para preparar un prepolímero, pero con vistas a preparar eficazmente un prepolímero de un poliéster alifático con alto peso molecular, alto punto de fusión, elevada estabilidad térmica y buen tono, se prefiere un dispositivo que conecte el tanque de reacción con un dispositivo de reflujo.

En el proceso de polimerización en estado fundido para preparar el prepolímero, el tanque de reacción puede incluir una cámara de reacción o más de dos cámaras de reacción que estén divididas por un tabique, pero con vistas a preparar eficazmente una resina de ácidos polilácticos de alto peso molecular, se prefiere una reacción con más de dos cámaras de reacción.

En el proceso de polimerización en estado fundido para preparar el prepolímero, el dispositivo de reflujo está preferentemente conectado a la parte superior del tanque de reacción, y más preferentemente, hay una bomba de vacío conectada al dispositivo de reflujo. Es necesario tener en cuenta que el dispositivo de reflujo es un dispositivo para separar componentes volátiles, cualquier dispositivo que incluya piezas de gasificación para eliminar parte de los componentes volátiles del sistema de reacción y piezas de concentración (piezas de condensación) para enviar parte de los componentes volátiles nuevamente al sistema de reacción, es aceptable; en detalle, cualquier dispositivo que pueda eliminar el agua de los componentes volátiles y enviar ácido láctico y lactida o sus polímeros micromoleculares de vuelta al tanque de reacción del proceso de polimerización en estado fundido es aceptable. Un concentrador que se constituye dentro dichas piezas de concentración es cualquier tipo de tubos dobles, tubos múltiples, bobina, placa, lengüeta, vórtice o camisa.

En el proceso de polimerización en estado fundido para preparar el prepolímero, no existe una restricción especial para el método de sacar el prepolímero generado fuera del tanque de reacción después de la reacción. Se aceptan métodos tales como extraer el prepolímero extruyéndolo con gas inerte como gas de nitrógeno, o extraer el prepolímero mediante una bomba de engranajes. Con vistas a la operatividad del compuesto micromolecular de baja viscosidad, se prefiere el método de extracción del prepolímero mediante su extrusión con gas inerte como gas de nitrógeno.

En esta invención, no existe una restricción especial para el método de procesamiento de cristalización del prepolímero de un poliéster alifático antes de la polimerización en fase sólida. La cristalización se puede llevar a cabo isotérmicamente después de que la temperatura de la masa fundida se reduce hasta una cierta temperatura de cristalización, o la cristalización se puede llevar a cabo por separado durante un cierto tiempo a una serie de temperaturas de cristalización; la cristalización se puede llevar a cabo en atmósfera de aire, atmósfera de nitrógeno, en corriente de gas o al vacío y además en agua u otro medio líquido. Cuando la cristalización se lleva a cabo en corriente de gas, la corriente de gas puede contener o no contener catalizador de ácido sulfónico. Tampoco existe una restricción especial para el grado de cristalinidad en esta invención. Con vistas al grado de enriquecimiento del grupo terminal, el apelmazamiento de partículas de inhibición o del polvo, cuanto mayor es el grado de cristalinidad, mejor. Sin embargo, un grado de cristalinidad demasiado alto reducirá la actividad del grupo terminal, reduciendo así la velocidad de polimerización.

A excepción de la cristalización, tampoco hay restricción especial para otros procesos de pretratamiento (como secado, etc.) antes de la polimerización en fase sólida. Cuando estos procesos de pretratamiento se llevan a cabo en corriente de gas, la corriente de gas puede contener o no contener catalizador de ácido sulfónico.

El peso molecular promedio en peso Mw del prepolímero de un poliéster alifático antes de la polimerización en fase sólida no influye sustancialmente en los efectos de esta invención, pero si el peso molecular promedio en peso Mw es demasiado bajo, determinará un bajo punto de fusión del prepolímero, por lo tanto, influyendo en el aumento de la temperatura de la polimerización en fase sólida; por otra parte, el peso molecular promedio en peso alto es favorable para un procesamiento rápido y uniforme de la polimerización en fase sólida, pero tiene mayores requisitos para la preparación del prepolímero de un poliéster alifático, lo que provoca un aumento del costo para la preparación del prepolímero. Generalmente, el peso molecular promedio en peso Mw del prepolímero del poliéster alifático antes de la polimerización en fase sólida se encuentra preferentemente entre 5000 y 50 000, más preferentemente entre 8000 y 30 000. En la polimerización en fase sólida de esta invención, la velocidad de polimerización es alta ya que la corriente de gas contiene catalizador de ácido sulfónico; como resultado, la mayor velocidad promedio del peso molecular promedio en peso es superior o equivalente a 3500/h. No existe una restricción especial para la duración de la polimerización en fase sólida de esta invención. 0052 En general, cuanto más dura la polimerización, mayor el peso molecular promedio en peso que se puede obtener; por lo tanto, el tiempo de polimerización depende habitualmente del peso molecular promedio en peso buscado. La polimerización en fase sólida de esta invención demora habitualmente 20-40 horas, y se puede obtener un peso molecular promedio en peso de 100 000-300 000; si la polimerización en fase sólida se prolonga, Mw puede alcanzar 500 000, incluso 1 000 000.

El método no tiene regulaciones especiales para la temperatura de la polimerización en fase sólida. Generalmente, la temperatura de polimerización en fase sólida depende de la temperatura de transición vítrea y del punto de fusión del

poliéster alifático buscado, es decir, la temperatura ( $T_s$ ) de la polimerización en fase sólida debe estar entre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el punto de fusión ( $T_m$ ):

$$T_g < T_s < T_m \quad (4);$$

La reacción no puede proceder si la temperatura de la polimerización en fase sólida es inferior a la temperatura de transición vítrea; dejará de ser polimerización en fase sólida si la temperatura de la polimerización en fase sólida es superior al punto de fusión. La velocidad de polimerización es baja debido a la baja temperatura. Generalmente, la temperatura de polimerización debería elevarse tanto como sea posible con la condición previa de evitar la fusión de partículas o polvo. Bajo la premisa de que la temperatura de polimerización en fase sólida es superior a la temperatura de transición vítrea, es preferible que se encuentre entre 40 °C por debajo del punto de fusión y el punto de fusión:

$$T_m - 40 < T_s < T_m \quad (5);$$

es más preferible que se encuentre entre 30 °C por debajo del punto de fusión y el punto de fusión:

$$T_m - 30 < T_s < T_m \quad (6);$$

es muy preferible que se encuentre entre 20 °C por debajo del punto de fusión y el punto de fusión:

$$T_m - 20 < T_s < T_m \quad (7).$$

En cuanto al ácido poliláctico, su temperatura de transición vítrea  $T_g$  es 60 °C y el punto de fusión  $T_m$  es de aproximadamente 170 °C, por consiguiente, la polimerización en fase sólida de éste es preferentemente a 130~170 °C, más preferentemente a 140~170 °C y muy preferentemente a 150~170 °C.

No existen restricciones especiales para el proceso de tratamiento siguiente de la polimerización en fase sólida. A fin de promover el rendimiento del poliéster obtenido, el poliéster se puede tratar adicionalmente luego de la polimerización en fase sólida de esta invención. El tratamiento siguiente se puede realizar al vacío o en corriente de gas. La corriente de gas puede contener o no ácido sulfónico cuando el tratamiento siguiente se realiza en corriente de gas. Un ejemplo particular incluye usar corriente de gas puro sin catalizador de ácido sulfónico o corriente de gas que contenga poco catalizador de ácido sulfónico para el tratamiento de desvolatilización del poliéster alifático durante horas, tan pronto como termina la polimerización en fase sólida.

Dentro de una serie de propósitos no opuestos de esta invención, se pueden añadir diversos auxiliares en el proceso de polimerización, tales como estabilizantes, cocatalizadores, antioxidantes, inhibidores de la coloración, agentes de nucleación o ignífugos, etc., y el catalizador es un compuesto metálico, un compuesto que contiene nitrógeno o un compuesto que contiene fósforo.

El compuesto metálico puede ser un compuesto de un metal alcalino, un compuesto de un metal alcalinotérreo, un compuesto de un metal de transición, un compuesto de un metal de tierras raras o un compuesto de un metal como aluminio, galio, indio, talio, estaño, plomo o bismuto; como ejemplos específicos, los compuestos metálicos pueden incluir óxido, acetato o estearato y similares de litio, potasio, bario, estroncio, calcio, sodio, aluminio, titanio, manganeso, samario, zinc, cromo, galio, hierro, cadmio, indio, cobalto, estaño, plata, cobre, molibdeno, rubidio, cesio, circonio, vanadio o niobio, etc.

El compuesto que contiene nitrógeno puede ser 4-acetoxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearoilaciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-acriloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-(fenilacetoxil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearilaciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-cicloxiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-(etilaminoformiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-(ciclohexilamidoformiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-(bencilaminoformiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, éster bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-carbónico, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-oxalato, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-malonato, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebato, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-adipato, tereftalato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-polietileno, 1,2-bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-etano,  $\alpha, \alpha'$ -bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-para-dimetilbenceno, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-tolileno-2,4-metilenodicarbamato, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametileno-1,6-metilenodicarbamato, éster tri(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-benceno-1,3,5-tricarboxílico, éster tri(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-benceno-1,3,4-tricarboxílico, 1-[2-{3-(3-5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}butil]-4-[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo, pirimidina, metilpirimidina, dimetilpirimidina, hidroxipirimidina, aminopirimidina, hexametilenodiamina, decametilenodiamina, trihidroximetilaminometano, fenilenodiamina, naftiletlenodiamina, didecilamina, dihexilamina o tributilamina, etc.

El compuesto que contiene fósforo puede ser ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, fosfato, fosfonato, fosfinato, pentafenilfosfina o metileno-trialquilfosfina, etc.

El antioxidante utilizado en esta invención puede ser un compuesto fenólico impedido, un compuesto éster de fosfito o un compuesto tioéter, etc. Los ejemplos de compuesto fenólico impedido incluyen n-octadecil-3-(3',5'-di-tert-butil-4'-hidroxifenil) propionato, n-octadecil-3-(3'-metil-5'-tert-butil-4'-hidroxifenil) propionato, n-tetradecil-3-(3',5'-di-tert-butil-4'-hidroxifenil) propionato, 1,6-hexanodiol-bi-[3-(3,5-di-tert-butil-4'-hidroxifenil) propionato], 1,4-butanodiol-bi-[3-(3,5-di-tert-butil-4'-hidroxifenil) propionato], 2,2'-metilendi-(4-metil-tert-butil fenol), trietilenglicol-bi-[3-(3-tert-butil-5-metil-4-hidroxifenil)-propionato], tert[metilen-3-(3',5'-di-tert-butil-4'-hidroxifenil)propionato]metano, 3,9-bi[2-{3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metil fenil)propioniloxi}-1,1-metil etil]2,4,8,10-tert-oxaspiro (5,5)undecano, N,N'-bi-3-(3',5'-di-tert-butil-4'-hidroxifenil)propionilhexametilenodiamina, N,N'-tetrametilen-bi-3-(3'-metil-5'-tert-butil-4'-hidroxifenol) propionil-diamina, N,N'-tetrametileno-bi-[3-(3,5-di-tert-butil-4'-hidroxifenil)propionil]hidrazina, N-saliciloil-N'-saliciloil hidrazida, 3-(N-saliciloil)amino-1,2,4-triazol, o N,N'-bi[2-{3-(3,5-di-tert-butil-4'-hidroxifenil)propioniloxi}etil]oxiamida, etc., y se prefiere trietilenglicol-bi-[3-(3-di-tert-butil-5-metil-4-hidroxifenil)-propionato] o tert[metilen-3-(3',5'-di-tert-butil-4'-hidroxifenil) propionato]metano. El compuesto de éster fosfito es preferentemente un compuesto con al menos un enlace P-O combinado con el grupo aromático y los ejemplos incluyen éster tri(2,4-di-tert-butil-fenilo) fosfito, éster tert(2,4-di-tert-butil-fenil)4,4'-bifenileno fosfito, éster bi(2,4-di-tert-butil-fenil) pentaeritrol-bi-fosfito, éster bi(2,6-di-tert-butil-4-metil fenil) pentaeritrol-bi-fosfito, éster 2,2-metilenbi(4,6-di-tert-butil-4-metil fenil) octil fosfito, éster 4,4'-butiliden-bi-(3-metil-6-tert-butil fenil-di-tridecil) fosfito, 1,1,3-tri(2-metil-4-ditridecil éster fosfito-5-tert-butil-fenil) butano, éster tri(mono y bi-nonil fenol mezclados) fosfito, éster tri(nonil fenol) fosfito, o 4,4'-isolidenbi(fenil-éster dialquil fosfito), etc., y éster tri(2,4-di-tert-butil fenil) fosfito, éster 2,2-isolidenbi(4,6-di-tert-butil-4-metil fenil) octil fosfito, éster bi(2,6-di-tert-butil-4-metil fenil) pentaeritrol-bi-fosfito o éster tert(2,4-di-tert-butil-4-metil fenil)4,4'-bifenileno fosfito, etc.

Los ejemplos de compuestos tioéter incluyen tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de di-tridecilo, tiodipropionato de dimiristilo, tiodipropionato de bioctadecilo, pentaeritrol-tert-(3-lauril tiopropionato), pentaeritrol-tert-(3-dodecil tiopropionato), pentaeritrol-tert-(3-octadecil tiopropionato), pentaeritrol-tert-(3-miristil tiopropionato), o pentaeritrol-tert-(3-estearoil tiopropionato).

Los ejemplos de estabilizantes ópticos utilizados en esta invención incluyen compuesto difenil cetona, compuesto benzotriazol, compuesto aromático de benzoato, compuesto oxalato de anilino, compuesto de cianoacrilato o compuesto amino impedido. Los ejemplos de compuesto difenil cetona incluyen difenil-cetona, 2,4-dihidrodifenil cetona, 2,2',4,4'-terhidrodifenil cetona, 2-hidroxi-4-metoxi-difenil cetona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxidifenil cetona, 2,2'-dihidroxidifenil cetona, 2-hidroxi-4-octiloxidifenil cetona, 2-hidroxi-4-dodecildifenil cetona, 2-hidroxi-4-metoxi-5-sulfodifenil cetona, 5-cloro-2-hidroxi-difenil cetona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxi-5-sulfodifenil cetona, 2-hidroxi-4-metoxi-2'-hidroxildifenil cetona, o 2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-metil-acriloxiisopropoxi difenil cetona), etc.

Los ejemplos de compuestos de benzotriazol incluyen 2-(2'-hidroxil-5'-metil-fenil)-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-pentil fenil)-2H-benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-3,5'-di-tert-butil-fenil) benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-3',5'-di-tert-butil-5'-metil-fenil) benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-3',5'-di-tert-butil-5'-fenil)-5-cloro-5-benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-3',5'-di-tert-isopentil-fenil) benzotriazol, (2-hidroxi-5-tert-butil fenil) benzotriazol, 2-[2'-hidroxil-3',5'-bi (α,α-dimetilbencil)fenil] benzotriazol, 2-[2'-hidroxil-3',5'-bi (α,α-dimetilbencil)fenil]-2H-benzotriazol, o 2-(2'-hidroxil-4'-octoxilfenil) benzotriazol, etc.

Los ejemplos de compuesto de ácido benzoico aromático incluyen fenilsalicilato de alquilo como fenilsalicilato de para-tert-butilo o fenilsalicilato de para-octilo, etc.

Los ejemplos de compuesto de oxalato de anilino incluyen oxalato de 2-etioxil-2'-etil difenilamina, oxalato de 2-etioxil-5-tert-butil-2'-etil difenilamina, u oxalato de 2-etioxil-3'-dodecil difenilamina.

Los ejemplos de compuesto de cianoacrilato incluyen etil-2-cian-3,3'-difenil-acrilato, o 2-etil hexil-2-cian-3,3'-difenil-acrilato, etc.

Los ejemplos de compuesto de amina impedidos incluyen 4-acetoxil-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-acriloxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-(fenil acetoxil)-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-benciloxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-fenoxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-(etil aminometanoil)-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-(ciclohexil aminometanoil)-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 4-(fenil aminometanoil)-2,2,6,6-tetrametil piperidina, éster bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-carbónico, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-oxalato, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-malonato, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebato, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-adipato, éster bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-tereftálico, 1,2-bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi)-etano, α,α'-bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi)-para-dimetilbenceno, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)toluoleno]2,4-diamidoformiato, bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametileno-1,6-diamidoformiato, éster tri(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-fenil-1,3,5-tricarboxílico, éster tri(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-fenil-1,3,4-tricarboxílico, 1-[2-{3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi fenil) propioniloxi}-butil]-4-[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi fenil) propioniloxi] 2,2,6,6-tetrametil piperidina, o el compuesto de condensación de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico y 1,2,2,6,6-pentametil-4-pipradrol y β,β',β',β'-tetrametil-3,9-[2,4,8,10-tetraoxaspiro (5,5) undecano] glicol.

Comparado con el método directo o el método de polimerización en fase sólida del estado anterior de la técnica, el método de polimerización en fase sólida para sintetizar un poliéster alifático de esta invención tiene las ventajas de una mayor velocidad de polimerización y un proceso post tratamiento simple; además el poliéster alifático obtenido se caracteriza por alto peso molecular, alto punto de fusión, buen color y brillo, y perfecta estabilidad térmica. Mediante un proceso post tratamiento simple, el catalizador de ácido sulfónico presente en el producto después de la polimerización en fase sólida puede ser eliminado fácilmente, y el producto final preparado se caracteriza por una gran resistencia a la hidrólisis. Además, esta invención tiene una o más ventajas por ser capaz de preparar el producto sin iones metálicos en el método. El poliéster alifático sin ión metálico se puede usar para el propósito corriente; además, comparado con otros poliésteres que contienen metal, es más adecuado como material médico de gran valor agregado y como material de empaque en contacto directo con alimentos.

#### Descripción detallada de las realizaciones

La invención se ilustra aún más mediante los ejemplos siguientes. Pero estos ejemplos no tienen la intención de limitar el alcance de la presente invención en modo alguno.

La descripción de las pruebas involucradas en los ejemplos es la siguiente:

Medición de las condiciones del peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ): Solución LC para GPC de Shimadzu Corporation, Japan, 30 °C, eluyente  $CHCl_3$  (o HFIP), muestras estándar de PS (o PMMA).

Medición de la condición del punto de fusión  $T_m$ ): DSC Q-100 de U.S.TA Corporation. Basándose en el punto de fusión del producto, fundir la muestra a 200 °C o 250 °C durante 2 minutos, después enfriar hasta 0 °C a una velocidad de 20 °C/min y luego calentar hasta 200 °C o 250 °C desde 0 °C a una velocidad de 20 °C/min.  $T_m$  depende de la curva de calentamiento, y su valor es la temperatura máxima del pico de fusión.

Medición de la condición de la velocidad de degradación térmica (velocidad de la pérdida de peso térmica): TGA-Q100 de U.S.TA Corporation, se mide a 200 °C isotérmicamente en corriente de gas de nitrógeno de 100 ml/min.

El contenido de elemento azufre en el poliéster alifático y su prepolímero se mide con el método de cromatografía líquida iónica con combustión (ISO10304), y el equipo de medición es ICS-2000(Dionex). La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el poliéster alifático y su prepolímero se calcula a partir del contenido de azufre, y la concentración  $C_g$  de ácido sulfónico en la corriente de gas se analiza y se mide a partir del ácido sulfónico presente en el gas capturado por la trampa de frío. Es necesario destacar que  $C_g$  es la concentración en un estado estándar de la corriente de gas.

La medición del coeficiente de partición  $K_{gp}$  del catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas y el poliéster alifático, incluye llevar a cabo un tratamiento en la corriente de gas que contiene cierta concentración  $C_{ge}$  a través de las partículas del poliéster alifático durante 30 horas y medir la concentración  $C_{pe}$  de ácido sulfónico en las partículas. El coeficiente de partición  $K_{gp}$  a la temperatura es  $C_{ge}/C_{pe}$ . De acuerdo con la medición, el coeficiente de partición  $K_{gp}$  del ácido metilsulfónico en el gas de nitrógeno y el ácido poliláctico a 160 °C es 0.00145; el coeficiente de partición  $K_{gp}$  de ácido para-toluenosulfónico en el gas de nitrógeno y el ácido poliláctico a 160 °C es 0.00006.

La velocidad lineal de la corriente de gas (en un estado estándar) se calcula a partir del flujo de gas (en estado estándar), el diámetro de la tubería de polimerización y la fracción de volumen de empaque de las partículas.

#### Preparación del prepolímero

##### Ejemplo de preparación 1

Inyectar 200 g de solución de ácido L-láctico (el contenido de ácido D-láctico es inferior a 0.4% en moles, de aquí en adelante inclusive) al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 500 ml, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoeléctrico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 1.5 horas a 5 KPa y agregar 0.108 mg de acetato estannoso y 1.44 g de ácido metanosulfónico bajo la protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 160 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 8 horas para obtener un prepolímero de poli(ácido L-láctico) con  $M_w$  y  $M_n$  de 12 400 y 7200, respectivamente. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, y luego retirarlo para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 3429 ppm, y la concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 134 mmol/L.

## Ejemplo de preparación 2

5 Inyectar 1000 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 3 L, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa y agregar 14.4 g de ácido metanosulfónico bajo la protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 160 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 11 horas para obtener un prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw y Mn de 10 200 y 6300, respectivamente. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, y luego retirarlo para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 6667 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 260 mmol/L.

## Ejemplo de preparación 3

20 Inyectar 200 g de solución de ácido D-láctico (el contenido de ácido L-láctico no es superior a 0.5% en moles) al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 500 ml, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 1.5 horas a 5 KPa y agregar 0.29 g de ácido metanosulfónico bajo la protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 160 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 12 horas para obtener un prepolímero de poli(ácido D-láctico) con Mw y Mn de 5500 y 3100, respectivamente. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, y luego retirarlo para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 681 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 27 mmol/L.

## Ejemplo de preparación 4

35 Inyectar 200 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 500 ml, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 1.5 horas a 5 KPa y agregar 0.30 g de ácido sulfúrico al 97% bajo la protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 170 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 20 horas para obtener un prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw y Mn de 46 300 y 26 400, respectivamente. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, y luego retirarlo para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 676 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 26 mmol/L.

## Ejemplo de preparación 5

50 Inyectar 200 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 500 ml, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 1.5 horas a 5 KPa y agregar 1.29 g de ácido para-toluenosulfónico monohidratado bajo la protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 180 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 12 horas para obtener un prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw y Mn de 22 000 y 13 500, respectivamente. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, y luego retirarlo para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 1530 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 60 mmol/L.

## Ejemplo de preparación 6

Inyectar 155 g de ácido glicólico y 1.29 g de ácido para-toluenosulfónico monohidratado en un matraz de cuatro bocas de 500 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir un termómetro termoeléctrico en él, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego reducir la presión gradualmente hasta 0.3 Kpa en el transcurso de 2 horas mientras se eleva la temperatura del baño de aceite hasta 190 °C; llevar a cabo la polimerización en estado fundido durante 12 horas para obtener prepolímero de ácido poliglicólico con Mw y Mn de 8200 y 5100, respectivamente; cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 150 °C durante 6 horas, y después retirarlo para usar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 1837 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 72 mmol/L.

#### Ejemplo de preparación 7

Inyectar 118 g de ácido succínico, 90 g de 1,4-butilenglicol y 0.29 g de ácido metanosulfónico en un matraz de cuatro bocas de 500 ml, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir un termómetro termoeléctrico en él, conectar una tubería de vacío con una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego reducir la presión gradualmente hasta 0.3 Kpa en el transcurso de 2 horas mientras se eleva la temperatura del baño de aceite hasta 160 °C; llevar a cabo la polimerización en estado fundido durante 8 horas para obtener prepolímero de poli(succinato de butilo) con Mw y Mn de 9600 y 6700, respectivamente; cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 70-90 °C durante 12 horas, y después retirarlo para usar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 562 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 22 mmol/L.

#### Ejemplo de preparación 8

Mezclar 70 g de prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 con 30 g de poli(succinato de butileno) obtenido en el ejemplo de preparación 7 en atmósfera de gas de nitrógeno a 190 °C durante 10 minutos para obtener un prepolímero mezclado, después cristalizarlo en una estufa de vacío a 95-130 °C durante 12 horas y retirarlo para usar más adelante.

#### Ejemplo de preparación 9

Inyectar 500 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 1000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoeléctrico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa; calentar el sistema hasta 180 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 72 horas para obtener 330 g de prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw de 11 200. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, después triturar, tamizar y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 1.18-3.35 mm para utilizar más adelante.

#### Ejemplo de preparación 10

Inyectar 500 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 1000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoeléctrico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa y agregar 1.8 g de ácido metanosulfónico bajo protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 160 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 12 horas para obtener 350 g de prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw de 8100. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, después triturar, tamizar y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 1.18-3.35 mm para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 1714 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 67 mmol/L.

#### Ejemplo de preparación 11

Inyectar 1500 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 3000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoeléctrico, conectar una tubería de vacío con una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para

deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa y agregar 10.8 g de ácido metanosulfónico bajo protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 160 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 12 horas para obtener 1065 g de prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw de 21 200. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, después triturar, tamizar y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 1.18-3.35 mm para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 3380 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 132 mmol/L.

#### Ejemplo de preparación 12

Inyectar 500 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 1000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa y agregar 9.59 g de ácido metanosulfónico bajo protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 160 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 8 horas para obtener 357g de prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw de 28 500. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, después triturar, tamizar y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 1.18-3.35 mm para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 8950 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 350 mmol/L.

#### Ejemplo de preparación 13

Inyectar 500 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 1000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa y agregar 11 g de ácido metanosulfónico bajo protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 160 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 6 horas para obtener 357 g de prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw de 23 400. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, después triturar, tamizar y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 1.18-3.35 mm para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 10 270 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 401 mmol/L.

#### Ejemplo de preparación 14

Inyectar 1500 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 3000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa y agregar 7.52 g de ácido para-toluenosulfónico monohidratado bajo protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 170 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 16 horas para obtener 1056 g de prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw de 22 000. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, después triturar, tamizar y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 1.18-3.35 mm para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 1208 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 47 mmol/L.

#### Ejemplo de preparación 15

Inyectar 500 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 1000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa y agregar 1.25 g de

ácido para-toluenosulfónico monohidratado bajo protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 170 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 24 horas para obtener 352 g de prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw de 12 000. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, después triturar, tamizar y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 1.18-3.35 mm para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 601 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 23 mmol/L.

#### Ejemplo de preparación 16

Inyectar 1500 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 3000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa y agregar 10.8 g de ácido para-toluenosulfónico monohidratado bajo protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 170 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 10 horas para obtener 1065 g de prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw de 11 000. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, después triturar, tamizar y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 1.18-3.35 mm para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 1708 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 67 mmol/L.

#### Ejemplo de preparación 17

Inyectar 500 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 1000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa y agregar 3.46 g de ácido p-octilbencenosulfónico bajo protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 170 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 12 horas para obtener 354g de prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw de 12 000. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, después triturar, tamizar y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 1.18-3.35 mm para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 1100 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 43 mmol/L.

#### Ejemplo de preparación 18

Inyectar 500 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 1000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa y agregar 2.58 g de ácido 4-clorobencenosulfónico bajo protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 170 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 12 horas para obtener 356 g de prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw de 13 000. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, después triturar, tamizar y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 1.18-3.35 mm para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 1200 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 47 mmol/L.

#### Ejemplo de preparación 19

Inyectar 500 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso en un matraz de cuatro bocas de 1000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir en él un termómetro termoelectrónico, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces, luego elevar la temperatura del baño de aceite hasta 120 °C para deshidratar. Reducir gradualmente la presión constante en el sistema hasta 5 KPa en el transcurso de 60 minutos desde que comienza la deshidratación; mantener la deshidratación durante 2.5 horas a 5 KPa y agregar 8.96 g de ácido (perfluorohexil)sulfónico bajo protección de gas de nitrógeno; calentar el sistema hasta 170 °C y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a una presión inferior o equivalente a 0.3 KPa durante 12 horas para obtener 355 g

de prepolímero de poli(ácido L-láctico) con Mw de 15 000. Cristalizar el prepolímero en una estufa de vacío a 130 °C durante 6 horas, después triturar, tamizar y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 1.18-3.35 mm para utilizar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 2020 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 79 mmol/L.

5

## Ejemplo de preparación 20

Inyectar 400 g de solución de ácido L-láctico al 88% en peso y 3.11 g de ácido para-toluenosulfónico monohidratado en un matraz de cuatro bocas de 1000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir un termómetro termoeléctrico en él, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces; elevar la temperatura del baño de aceite desde temperatura ambiente hasta 100 °C en corriente de gas de nitrógeno en el transcurso de 30 minutos, y después elevar la temperatura hasta 160 °C en el transcurso de 1 hora y mantener la temperatura durante 1 hora. Reducir gradualmente la presión hasta 13.3 KPa en el transcurso de 2 horas, mantener la presión y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a 160 °C durante 8 horas para obtener 267 g de prepolímero fundido de poli(ácido L-láctico) con Mw de 13 000. Verter el fundido en una placa de tetrafluoroetileno cuando esté en estado fundido, enfriarlo, tritutarlo, tamizar lo y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 0.5-2.0 mm para usar más adelante. El contenido de elemento S en el prepolímero es de 1962 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 77 mmol/L.

20

## Ejemplo de preparación 21

Inyectar 400 g de solución de ácido L-láctico al 88% en peso y 2.82 g de ácido metanosulfónico en un matraz de cuatro bocas de 1000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir un termómetro termoeléctrico en él, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y después reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces; elevar la temperatura del baño de aceite desde temperatura ambiente hasta 100 °C en corriente de gas de nitrógeno en el transcurso de 30 minutos, y después elevar la temperatura hasta 160 °C en el transcurso de 1 hora y mantener la temperatura durante 1 hora. Reducir gradualmente la presión hasta 13.3 KPa en el transcurso de 2 horas, mantener la presión y llevar a cabo la polimerización en estado fundido a 160 °C durante 8 horas para obtener 268 g de prepolímero fundido de poli(ácido L-láctico). Verter el fundido en una placa de tetrafluoroetileno cuando esté en estado fundido, enfriarlo, tritutarlo, tamizarlo y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 0.5-2.0 mm para usar más adelante. Con un Mw del prepolímero de 13 000, el contenido de elemento S en el prepolímero es de 3507 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 137 mmol/L.

35

## Ejemplo de preparación 22

Inyectar 208.58 g de solución de ácido L-láctico al 90% en peso y 1.05g de ácido metanosulfónico en un matraz de cuatro bocas de 1000 mL, y luego colocar el matraz en un baño de aceite. Disponer un mezclador sobre el matraz de cuatro bocas e introducir un termómetro termoeléctrico en él, conectar una tubería de vacío y una tubería de gas de nitrógeno y luego reemplazar el gas presente con gas de nitrógeno 3 veces; deshidratar durante 1 hora en corriente de gas de nitrógeno a 140 °C, después reducir la presión hasta 6.7 KPa y dejar reaccionar durante 5 horas. Agregar 0.18 g de sulfito de sodio y mezclar uniformemente (10 min) para obtener 146 g de prepolímero fundido de poli(ácido L-láctico). Verter el fundido en una placa de tetrafluoroetileno cuando esté en estado fundido, enfriarlo, tritutarlo, tamizarlo y llevar las partículas del prepolímero a un tamaño de partícula de 0.5-2.0 mm para usar más adelante. Con un Mw del prepolímero de 9000, el contenido de elemento S en el prepolímero es de 2397 ppm, y la concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero calculada a partir del contenido de elemento S es de 94 mmol/L.

50

## Ejemplo A1

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 1 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.06 mmol/L de ácido metanosulfónico (el contenido de agua en el gas de nitrógeno es inferior a 3 ppm, de aquí en adelante inclusive) en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 223 000; punto de fusión Tm: 171 °C; velocidad de degradación térmica: 0.383% en peso/min.

60

## Ejemplo A2

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.06 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C

durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 237 000; punto de fusión Tm: 172 °C; velocidad de degradación térmica: 0.003% en peso/min.

#### 5 Ejemplo A3

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido D-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 3 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.06 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido D-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 203 000; punto de fusión Tm: 171 °C; velocidad de degradación térmica: 0.002% en peso/min.

#### 15 Ejemplo A4

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.06 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 175 000; punto de fusión Tm: 170 °C; velocidad de degradación térmica: 0.006% en peso/min.

#### Ejemplo A5

25 Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.06 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 186 000; punto de fusión Tm: 171 °C; velocidad de degradación térmica: 0.004% en peso/min.

#### Ejemplo A6 -sólo como referencia

35 Colocar 20 g de partículas del prepolímero de ácido poliglicólico obtenido en el ejemplo de preparación 6 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.06 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 190 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco ácido poliglicólico. Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 95 000; punto de fusión Tm: 218 °C.

#### 40 Ejemplo A7 - sólo como referencia

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(succinato de butileno) obtenido en el ejemplo de preparación 7 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.06 mmol/L de ácido trifluorometanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 100 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(succinato de butileno). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 86 000; punto de fusión Tm: 118 °C.

#### 50 Ejemplo A8

Colocar 20 g de partículas del prepolímero obtenido en el ejemplo de preparación 8 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.06 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 150 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poliéster. Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 127 000; punto de fusión Tm: 165 °C.

#### Ejemplo A9

60 Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 9 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.06 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 227 000; punto de fusión Tm: 174 °C; velocidad de degradación térmica: 0.002% en peso/min.

## Ejemplo A10

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.0002 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 105 000; punto de fusión Tm: 169 °C; velocidad de degradación térmica: 0.001% en peso/min.

## Ejemplo A11

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.0005 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 125 000; punto de fusión Tm: 169 °C; velocidad de degradación térmica: 0.001% en peso/min.

## Ejemplo A12

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.001 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 133 000; punto de fusión Tm: 170 °C; velocidad de degradación térmica: 0.002% en peso/min.

## Ejemplo A13

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.020 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 157 000; punto de fusión Tm: 171 °C; velocidad de degradación térmica: 0.002% en peso/min.

## Ejemplo A14

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.100 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 257 000; punto de fusión Tm: 174 °C; velocidad de degradación térmica: 0.003% en peso/min.

## Ejemplo A15

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.200 mmol/L de ácido trifluorometanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto gris blancuzco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 307 000; punto de fusión Tm: 173 °C; velocidad de degradación térmica: 0.002% en peso/min.

## Ejemplo A16

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.800 mmol/L de ácido trifluorometanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 387 000; punto de fusión Tm: 174 °C; velocidad de degradación térmica: 0.002% en peso/min.

## Ejemplo A17

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de dióxido de carbono que contenga 0.06 mmol/L de ácido metanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 227 000; punto de fusión Tm: 172 °C; velocidad de degradación térmica: 0.001% en peso/min.

## Ejemplo A18

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.030 mmol/L de ácido metanosulfónico y 0.030 mmol/L de ácido etileno sulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 249 000; punto de fusión Tm: 172 °C; velocidad de degradación térmica: 0.002% en peso/min.

## Ejemplo A19

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.060 mmol/L de ácido propanosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 235 000; punto de fusión Tm: 173 °C; velocidad de degradación térmica: 0.002% en peso/min.

## Ejemplo A20

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.060 mmol/L de ácido p-toluenosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 187 000; punto de fusión Tm: 171 °C; velocidad de degradación térmica: 0.003% en peso/min.

## Ejemplo A21

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.010 mmol/L de ácido p-octilbencenosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 144 000; punto de fusión Tm: 170 °C; velocidad de degradación térmica: 0.002% en peso/min.

## Ejemplo A22

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.06 mmol/L de ácido 4-clorobencenosulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 197 000; punto de fusión Tm: 172 °C; velocidad de degradación térmica: 0.001% en peso/min.

## Ejemplo A23

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida, inyectar gas de nitrógeno que contenga 0.06 mmol/L de ácido (perfluorohexil)sulfónico en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico). Los principales comportamientos del producto son los siguientes: peso molecular promedio en peso Mw: 224 000; punto de fusión Tm: 173 °C; velocidad de degradación térmica: 0.002% en peso/min.

## Ejemplo B1

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 9 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.046 mmol/L (el contenido de agua en el gas de nitrógeno es inferior o equivalente a 3 ppm, de aquí en adelante inclusive; la velocidad lineal  $v$  del gas de nitrógeno en la pieza de llenado de partículas en la tubería de polimerización en fase sólida es de 40 cm/s, de aquí en adelante inclusive) a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 156 000. El contenido de elemento S en el producto poli(ácido L-láctico) es de 450 ppm, es decir, la concentración del catalizador de ácido sulfónico en el producto es de aproximadamente 18 mmol/L.

#### Ejemplo B2

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 67$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 10 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.046 mmol/L (velocidad lineal  $v = 40$  cm/s) a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 177 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 31 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.47 y 1.0.

#### Ejemplo B3

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 132$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 11 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.046 mmol/L (velocidad lineal  $v = 40$  cm/s) a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 193 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 32 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.24 y 1.0.

#### Ejemplo B4

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 350$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 12 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.046 mmol/L (velocidad lineal  $v = 40$  cm/s) a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 184 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 33 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.09 y 0.96.

#### Ejemplo B5

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 401$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 13 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.046 mmol/L (velocidad lineal  $v = 40$  cm/s) a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 181 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 34 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.08 y 0.92.

#### Ejemplo B6

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 47$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 14 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido p-toluenosulfónico  $C_g$  de 0.002 mmol/L (velocidad lineal  $v = 40$  cm/s) a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 178 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 37 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.77 y 1.0.

#### Ejemplo B7

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 23$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 15 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido p-toluenosulfónico  $C_g$  de 0.002 mmol/L (velocidad lineal  $v = 40$  cm/s) a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 201 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 35 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 1.5 y 1.0.

#### Ejemplo B8

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 67$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 16 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido p-toluenosulfónico  $C_g$  de 0.002 mmol/L (velocidad lineal  $v = 80$  cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 166 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 50 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.54 y 0.72.

#### Ejemplo B9

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 132$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 11 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.06 mmol/L (velocidad lineal  $v = 80$  cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 171 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 41 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.3 y 1.0.

#### Ejemplo B10

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 132$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 11 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.1 mmol/L (velocidad lineal  $v = 80$  cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto amarillo canario poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 153 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 66 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.52 y 1.0.

#### Ejemplo B11

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 132$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 11 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.2 mmol/L (velocidad lineal  $v = 80$  cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto color café poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 149 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 135 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 1.1 y 1.0.

#### Ejemplo B12

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 132$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 11 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.4 mmol/L (velocidad lineal  $v = 80$  cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto color negro poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 132 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 242 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 2.1 y 1.1.

#### Ejemplo B13

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 67$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 16 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-toluenosulfónico  $C_g$  de 0.00005 mmol/L (velocidad lineal  $v = 40$  cm/s) a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30

horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 113 000. La concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 10 mmol/L, lo que indica que Cg/(CpKgp) durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.01 y 0.09.

## 5 Ejemplo B14

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) (Cp = 67 mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 16 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-toluenosulfónico Cg de 0.0001 mmol/L (velocidad lineal v = 40 cm/s) a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 139 000. La concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 12 mmol/L, lo que indica que Cg/(CpKgp) durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.03 y 0.15.

## 15 Ejemplo B15

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) (Cp = 67 mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 16 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-toluenosulfónico Cg de 0.00025 mmol/L (velocidad lineal v = 80 cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 156 000. La concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 21 mmol/L, lo que indica que Cg/(CpKgp) durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.07 y 0.21.

## 25 Ejemplo B16

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) (Cp = 67 mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 16 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-toluenosulfónico Cg de 0.001 mmol/L (velocidad lineal v = 80 cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 238 000. La concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 28 mmol/L, lo que indica que Cg/(CpKgp) durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.27 y 0.64.

## 35 Ejemplo B17

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) (Cp = 47 mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 14 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-toluenosulfónico Cg de 0.005 mmol/L (velocidad lineal v = 80 cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 176 000. La concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 49 mmol/L, lo que indica que Cg/(CpKgp) durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 1.9 y 1.8.

## 45 Ejemplo B18

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) (Cp = 47 mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 14 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-toluenosulfónico Cg de 0.01 mmol/L (velocidad lineal v = 80 cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 169 000. La concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 54 mmol/L, lo que indica que Cg/(CpKgp) durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 3.8 y 3.3.

## 55 Ejemplo B19

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) (Cp = 47 mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 14 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-toluenosulfónico Cg de 0.02 mmol/L (velocidad lineal v = 80 cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 158 000. La concentración Cp del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 57 mmol/L, lo que indica que Cg/(CpKgp) durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 7.7 y 6.3.

## Ejemplo B20

5 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 17 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-octilbencenosulfónico Cg de 0.0002 mmol/L (velocidad lineal  $v= 80$  cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 157 000.

## Ejemplo B21

10 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 18 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-clorobencenosulfónico Cg de 0.002 mmol/L (velocidad lineal  $v= 80$  cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo la polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 176 000.

## Ejemplo B22

20 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 19 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido perfluorohexilsulfónico Cg de 0.046mmol/L (velocidad lineal  $v= 80$  cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 187 000.

## Ejemplo B23 - sólo como referencia

25 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de ácido poliglicólico obtenido en el ejemplo de preparación 6 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-toluenosulfónico Cg de 0.005 mmol/L (velocidad lineal  $v= 20$  cm/s) a una velocidad de flujo de 25 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 190 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco ácido poliglicólico con un peso molecular promedio en peso Mw de 93 000.

## Ejemplo B24

35 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(succinato de butileno) obtenido en el ejemplo de preparación 7 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico Cg de 0.015 mmol/L (velocidad lineal  $v= 40$  cm/s) a una velocidad de flujo de 25 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 100 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(succinato de butileno) con un peso molecular promedio en peso Mw de 113 000.

40

## Ejemplo B25

45 Colocar 5 g de partículas del prepolímero mezclado obtenido en el ejemplo de preparación 8 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico Cg de 0.046 mmol/L (velocidad lineal  $v= 80$  cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 150 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco prepolímero del ácido poliláctico con un peso molecular promedio en peso Mw de 173 000.

## Ejemplo B26

50 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 11 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de dióxido de carbono con una concentración de ácido metanosulfónico Cg de 0.06 mmol/L (velocidad lineal  $v= 80$  cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 193 000.

55

## Ejemplo B27

60 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 11 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de dióxido de carbono con una concentración de ácido metanosulfónico Cg de 0.06 mmol/L (velocidad lineal  $v= 1$  cm/s) a una velocidad de flujo de 1.25 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 153 000.

## Ejemplo B28

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 11 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de dióxido de carbono con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.046 mmol/L (velocidad lineal  $v = 161$  cm/s) a una velocidad de flujo de 200 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 195 000.

## Ejemplo B29

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 77$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 20 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-toluenosulfónico  $C_g$  de 0.002 mmol/L (velocidad lineal  $v = 80$  cm/s) a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 197 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 36 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.47 y 1.0.

## Ejemplo B30

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 137$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 21 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-metanosulfónico  $C_g$  de 0.046 mmol/L (velocidad lineal  $v = 40$  cm/s) a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 227 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 32 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.23 y 0.99.

## Ejemplo B31

Colocar 60g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 94$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 22 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-metanosulfónico  $C_g$  de 0.046 mmol/L (velocidad lineal  $v = 40$  cm/s) a una velocidad de flujo de 800 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 249 000. La concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el producto poli(ácido L-láctico) es de 32 mmol/L, lo que indica que  $C_g/(C_p K_{gp})$  durante toda la polimerización en fase sólida se encuentra entre 0.34 y 0.98.

## Ejemplo B32

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 77$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 20 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.002 mmol/L (velocidad lineal  $v = 0.24$  cm/s) a una velocidad de flujo de 0.3 L/h, llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 140 °C durante 40 horas, y luego inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-toluenosulfónico  $C_g$  de 0.002 mmol/L (velocidad lineal  $v = 9.6$  cm/s) a una velocidad de flujo de 12 L/h, llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 60 horas para obtener un producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso de 367 000.

## Ejemplo B33

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 137$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 21 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.046 mmol/L (velocidad lineal  $v = 0.24$  cm/s) a una velocidad de flujo de 0.3 L/h, llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 140 °C durante 40 horas, y luego inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración  $C_g$  de ácido metanosulfónico de 0.046 mmol/L (velocidad lineal  $v = 9.6$  cm/s) a una velocidad de flujo de 12 L/h, llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 60 horas para obtener un producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso de 287 000.

## Ejemplo B34

Colocar 60 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 94$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 22 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 4 cm, inyectar en la tubería gas

de nitrógeno con una concentración de ácido para-metanosulfónico  $C_g$  de 0.02 mmol/L (velocidad lineal  $v = 0.11$  cm/s) a una velocidad de flujo de 2.1 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 130 °C durante 70 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 188 000.

#### 5 Ejemplo B35

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 77$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 20 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.00042 mmol/L (velocidad lineal  $v = 0.24$  cm/s) a una velocidad de flujo de 0.3 L/h, llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 140 °C durante 40 horas, y luego inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido para-toluenosulfónico  $C_g$  de 0.00042 mmol/L (velocidad lineal  $v = 9.6$  cm/s) a una velocidad de reflujo de 12 L/h, llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 60 horas para obtener un producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso de 216 000.

#### 15 Ejemplo B36

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 137$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 21 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 1 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.00075 mmol/L (velocidad lineal  $v = 0.24$  cm/s) a una velocidad de flujo de 0.3 L/h, llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 140 °C durante 40 horas, y luego inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.00075 mmol/L (velocidad lineal  $v = 9.6$  cm/s) a una velocidad de reflujo de 12 L/h, llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 60 horas para obtener un producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso de 193 000.

#### Ejemplo B37

Colocar 60 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 94$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 22 en una tubería de polimerización en fase sólida cuyo diámetro sea de 4 cm, inyectar en la tubería gas de nitrógeno con una concentración de ácido metanosulfónico  $C_g$  de 0.00067 mmol/L (velocidad lineal  $v = 0.11$  cm/s) a una velocidad de flujo de 2.1 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 130 °C durante 70 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 166 000.

#### 35 Ejemplos comparativos

##### Ejemplo comparativo A1

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 1 en una torre de polimerización en fase sólida e inyectar gas de nitrógeno sin catalizador en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$ , un punto de fusión  $T_m$  y una velocidad de degradación térmica, respectivamente, de 97 000, 168 °C y 1.283% en peso/min.

##### 45 Ejemplo comparativo A2

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en una torre de polimerización en fase sólida e inyectar gas de nitrógeno sin catalizador en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$ , un punto de fusión  $T_m$  y una velocidad de degradación térmica, respectivamente, de 42 000, 162 °C y 0.002% en peso/min.

##### Ejemplo comparativo A3

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido D-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 3 en una torre de polimerización en fase sólida e inyectar gas de nitrógeno sin catalizador en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido D-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$ , un punto de fusión  $T_m$  y una velocidad de degradación térmica, respectivamente, de 35 000, 161 °C y 0.001% en peso/min.

##### 60 Ejemplo comparativo A4

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 4 en una torre de polimerización en fase sólida e inyectar gas de nitrógeno sin catalizador en la torre a una velocidad de flujo

de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw, un punto de fusión Tm y una velocidad de degradación térmica, respectivamente, de 75 000, 163 °C y 0.007% en peso/min.

5 Ejemplo comparativo A5

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 5 en una torre de polimerización en fase sólida e inyectar gas de nitrógeno sin catalizador en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw, un punto de fusión Tm y una velocidad de degradación térmica, respectivamente, de 61 000, 165 °C y 0.005% en peso/min.

Ejemplo comparativo A6

15 Colocar 20 g de partículas del prepolímero de ácido poliglicólico obtenido en el ejemplo de preparación 6 en una torre de polimerización en fase sólida e inyectar gas de nitrógeno sin catalizador en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 190 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco ácido poliglicólico con un peso molecular promedio en peso Mw y un punto de fusión Tm, respectivamente, de 31 000 y 214 °C.

20 Ejemplo comparativo A7

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(succinato de butilo) obtenido en el ejemplo de preparación 7 en una torre de polimerización en fase sólida e inyectar gas de nitrógeno sin catalizador en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 100 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(succinato de butilo) con un peso molecular promedio en peso Mw y un punto de fusión Tm, respectivamente, de 43 000 y 115 °C.

30 Ejemplo comparativo A8

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de copoliéster obtenido en el ejemplo de preparación 8 en una torre de polimerización en fase sólida e inyectar gas de nitrógeno sin catalizador en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 150 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco copoliéster con un peso molecular promedio en peso Mw y un punto de fusión Tm, respectivamente, de 37 000 y 163 °C.

Ejemplo comparativo A9

Colocar 20 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 9 en una torre de polimerización en fase sólida e inyectar gas de nitrógeno sin catalizador en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw, un punto de fusión Tm y una velocidad de degradación térmica, respectivamente, de 23 000, 163 °C y 0.003% en peso/min.

45 Ejemplo comparativo B1

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) obtenido en el ejemplo de preparación 9 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v = 40$  cm/s punto de rocío del gas de nitrógeno inferior a -70 °C, de aquí en adelante inclusive) en la torre a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 26 000.

Ejemplo comparativo B2

55 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 67$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 10 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v = 40$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 35 000.

60 Ejemplo comparativo B3

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 132$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 11 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de

alta pureza ( $v = 40$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 51 000.

5 Ejemplo comparativo B4

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 350$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 12 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v = 40$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto color amarillo canario poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 62 000.

Ejemplo comparativo B5

15 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 401$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 13 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v = 40$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto color café poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 65 000.

20 Ejemplo comparativo B6

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 47$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 14 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v = 40$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 48 000.

Ejemplo comparativo B7

30 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 23$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 15 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v = 40$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 56 000.

Ejemplo comparativo B8

40 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 67$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 16 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v = 80$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 87 000.

45 Ejemplo comparativo B9

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 77$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 20 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v = 80$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 100 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 86 000.

Ejemplo comparativo B10

55 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 137$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 21 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v = 40$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 50 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 48 000.

60 Ejemplo comparativo B11

Colocar 60g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 94$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 22 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 4cm e inyectar gas de nitrógeno de

alta pureza ( $v= 40$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 800 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 30 horas para obtener el producto blanco poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 39 000.

5 Ejemplo comparativo B12

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 77$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 20 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v= 0.24$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 0.3 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 140 °C durante 40 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 67 000.

Ejemplo comparativo B13

15 Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 137$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 21 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v= 0.24$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 0.3 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 140 °C durante 40 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 45 000.

20 Ejemplo comparativo B14

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 77$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 20 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v= 0.24$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 0.3 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 140 °C durante 40 horas, inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v= 9.6$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 12 L/h y llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 60 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 146 000 (rendimiento: 95.0%, contenido de azufre en el producto: 140 ppm).

30 Ejemplo comparativo B15

Colocar 5 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 137$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 21 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 1 cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v= 0.24$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 0.3 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 140 °C durante 40 horas, inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v= 9.6$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 12 L/h y llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 160 °C durante 60 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 133 000 (rendimiento: 95.0%, contenido de azufre en el producto: 110 ppm).

40 Ejemplo comparativo B16

Colocar 60 g de partículas del prepolímero de poli(ácido L-láctico) ( $C_p = 94$  mmol/L) obtenido en el ejemplo de preparación 22 en una tubería de polimerización en fase sólida con diámetro de 4cm e inyectar gas de nitrógeno de alta pureza ( $v = 0.11$  cm/s) en la torre a una velocidad de flujo de 2.1 L/h, después llevar a cabo una polimerización en fase sólida a 130 °C durante 70 horas para obtener el producto gris poli(ácido L-láctico) con un peso molecular promedio en peso Mw de 126 000 (rendimiento: 98.5%, contenido de azufre en el producto: 2380 ppm).

50 Para mostrar los efectos de esta invención más directamente, se resumen los ejemplos representativos y comparativos en la tabla 1. Se puede observar claramente en la tabla 1 que el poliéster alifático preparado bajo corriente de gas que contiene catalizador por el método de polimerización en fase sólida de esta invención tiene las ventajas de un alto peso molecular, una elevada estabilidad térmica y posibilidad de no contener metal. En comparación con el método de polimerización en fase sólida realizado con corriente de gas sin catalizador, el producto preparado por el método de polimerización en fase sólida de esta invención tiene mucho mayor peso molecular y mucha mayor velocidad de polimerización.

Tabla 1

	Prepolímero				Corriente de gas				Polimerización en estado sólido	Tiempo de SSP h	Mw k	Punto de fusión Tm °C	Velocidad de degradación térmica	Contiene metal
	Prepolímero	Catalizador	[S]/ppm	Cp (mmol/L)	Gas	Flujo (L/h)	Catalizador	Cg (mmol/L)						

ES 2 677 708 T3

									(SSP) tempera tura ° C				ca (% en peso/m in)	
Ejemplo Ejemplo A1	Ejem plo pre para tivo 1	AMS	3429	134	N <sub>2</sub>	10 0	AMS	0.06	160	30	223	171	0.383	Sí
Ejemplo compa rativo A1	Ejem plo pre para tivo 1	AMS	3429	134	N <sub>2</sub>	10 0	--	--	160	30	97	168	1.283	Sí
Ejemplo A2	Ejem plo pre para tivo 2	AMS	6667	260	N <sub>2</sub>	10 0	AMS	0.06	160	30	237	172	0.003	No
Ejemplo compa rativo A2	Ejem plo pre para tivo 2	AMS	6667	260	N <sub>2</sub>	10 0	--	--	160	30	42	162	0.002	No
Ejemplo A3	Ejem plo pre para tivo 3	AMS	681	27	N <sub>2</sub>	10 0	AMS	0.06	160	30	203	171	0.002	No
Ejemplo compa rativo A3	Ejem plo pre para tivo 3	AMS	681	27	N <sub>2</sub>	10 0	--	--	160	30	35	161	0.001	No
Ejemplo A4	Ejem plo pre para tivo 4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	676	26	N <sub>2</sub>	10 0	AMS	0.06	160	30	175	170	0.006	No
Ejemplo compa rativo A4	Ejem plo pre para tivo 4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	676	26	N <sub>2</sub>	10 0	--	--	160	30	75	163	0.007	No
Ejemplo A5	Ejem plo pre para tivo 5	ATS	1530	60	N <sub>2</sub>	10 0	AMS	0.06	160	30	186	171	0.004	No
Ejemplo compa rativo A5	Ejem plo pre para tivo 5	ATS	1530	60	N <sub>2</sub>	10 0	--	--	160	30	61	165	0.005	No
Ejemplo A6	Ejem plo pre	ATS	1837	72	N <sub>2</sub>	10 0	AMS	0.06	190	30	95	218		No

ES 2 677 708 T3

	para tivo 6													
Ejemplo compa rativo A6	Ejem plo pre para tivo 6	ATS	1837	72	N <sub>2</sub>	10 0	--	--	190	30	31	214		No
Ejemplo A7	Ejem plo pre para tivo 7	AMS	562	22	N <sub>2</sub>	10 0	ATFM S	0.06	100	30	86	118		No
Ejemplo compa rativo A7	Ejem plo pre para tivo 7	AMS	562	22	N <sub>2</sub>	10 0	--	--	100	30	43	115		No
Ejemplo A8	Ejem plo pre para tivo 8	AMS			N <sub>2</sub>	10 0	AMS	0.06	150	30	127	165		No
Ejemplo compa rativo A8	Ejem plo pre para tivo 8	AMS			N <sub>2</sub>	10 0	--	--	150	30	37	163		No
Ejemplo A9	Ejem plo pre para tivo 9	-			N <sub>2</sub>	10 0	AMS	0.06	160	30	227	174	0.002	No
Ejemplo compa rativo A9	Ejem plo pre para tivo 9	-			N <sub>2</sub>	10 0	--	--	160	30	23	163	0.003	No

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un método de polimerización en fase sólida para preparar un poliéster alifático de alto peso molecular (HMW) que tenga un peso molecular promedio en peso en un intervalo de 100 000 a 1 000 000, donde la polimerización en fase sólida del prepolímero del poliéster alifático se lleva a cabo en una corriente de gas que contiene un catalizador de ácido sulfónico y durante la polimerización en fase sólida, la concentración  $C_g$  de dicho catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas varía entre 0.0001 mmol/L y 1 mmol/L, y donde el peso molecular promedio en peso del poliéster alifático se mide usando eluyente de  $\text{CHCl}_3$  y muestras estándar de PS.
- 10 **2.** El método de polimerización en fase sólida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de ácido sulfónico es uno o varios entre un ácido monosulfónico de C1-C20 y un ácido monosulfónico de C1-C20 sustituido con halógeno.
- 15 **3.** El método de polimerización en fase sólida de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la concentración  $C_g$  de dicho catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas varía entre 0.0005 mmol/L y 0.2 mmol/L.
- 4.** El método de polimerización en fase sólida de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la concentración  $C_g$  de dicho catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas varía entre 0.001 mmol/L y 0.1 mmol/L.
- 20 **5.** El método de polimerización en fase sólida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que durante la polimerización en fase sólida, la concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero del poliéster alifático varía entre 10 mmol/L y 350 mmol/L.
- 25 **6.** El método de polimerización en fase sólida de acuerdo con la reivindicación 5, en el que durante la polimerización en fase sólida, la concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero del poliéster alifático varía entre 20 mmol/L y 150 mmol/L.
- 30 **7.** El método de polimerización en fase sólida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración  $C_g$  del catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas durante la polimerización en fase sólida, la concentración  $C_p$  del catalizador de ácido sulfónico en el prepolímero del poliéster alifático y el coeficiente de partición  $K_{gp}$  del catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas y el prepolímero del poliéster alifático a una temperatura para la polimerización en fase sólida, cumplen con la fórmula (1):
- $$0.1 \leq \frac{C_g}{C_p K_{gp}} \leq 10 \quad (1)$$
- 35 en la que el coeficiente de partición  $K_{gp}$  del catalizador de ácido sulfónico en la corriente de gas y el prepolímero del poliéster alifático se mide llevando a cabo un tratamiento sobre la corriente de gas que contiene una cierta concentración  $C_{ge}$  de catalizador de ácido sulfónico, durante 30 horas, y midiendo la concentración  $C_{pe}$  de ácido sulfónico en las partículas, y calculando  $K_{gp}$  como  $C_{ge}/C_{pe}$ .
- 40 **8.** El método de polimerización en fase sólida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la velocidad lineal de la corriente de gas durante la polimerización en fase sólida varía entre 1 cm/s y 200 cm/s.
- 45 **9.** El método de polimerización en fase sólida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el prepolímero del poliéster alifático contiene más de 50% en moles de unidades de hidroxiaácido carboxílico.
- 10.** El método de polimerización en fase sólida de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el prepolímero del poliéster alifático es ácido poliláctico o ácido poliglicólico.
- 50 **11.** El método de polimerización en fase sólida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peso molecular promedio en peso  $M_w$  de dicho prepolímero del poliéster alifático antes y después de la polimerización en fase sólida varía entre 8000 y 30 000 y entre 100 000 y 500 000, respectivamente, y la velocidad de crecimiento promedio de  $M_w$  en la polimerización en fase sólida es superior o igual a 3500/h.