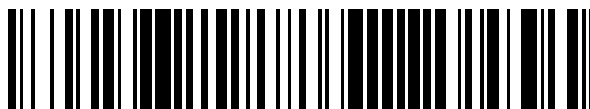


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 407**

51 Int. Cl.:

C08G 63/06 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2013 PCT/EP2013/067016**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2014 WO14027037**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2013 E 13748334 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2885334**

54 Título: **Poli(ácido 2-hidroxialcanoico) y procedimiento de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

16.08.2012 EP 12180654

16.08.2012 US 201261683738 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2019

73 Titular/es:

PURAC BIOCHEM BV (50.0%)

Arkelsedijk 46

4206 AC Gorinchem, NL y

SULZER CHEMTECH AG (50.0%)

72 Inventor/es:

DE VOS, SIEBE CORNELIS;

GOBIUS DU SART, GERRIT;

HAAN, ROBERT EDGAR y

LOVIAT, FRANCOIS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 711 407 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

Poli(ácido 2-hidroxialcanoico) y procedimiento de fabricación del mismo

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar poli(ácido 2-hidroxialcanoico) que comprende las etapas de mezclar un diéster cíclico de un ácido 2-hidroxialcanoico y un catalizador de polimerización, polimerizar el diéster cíclico para formar poli(ácido 2-hidroxialcanoico) en fase líquida, agregar un éster de ácido fosfórico como agente desactivador de catalizador a la fase líquida, aplicar una etapa de desvolatilización a la fase líquida y dejar que se solidifique el poli(ácido 2-hidroxialcanoico). La invención se refiere además a un poli(ácido 2-hidroxialcanoico) que se puede obtener a través de este procedimiento.

Los ácidos poli(2-hidroxialcanoicos) constituyen una clase de compuestos poliméricos que están siendo objeto actualmente de un gran interés. Entre los ejemplos de compuestos poliméricos se incluyen poliglicolida, poli(ϵ -caprolactona) y poli(hidroxibutirato) así como sus copolímeros. Actualmente, la atención se dedica sobre todo a polilactida, que también se conoce como ácido poliláctico, con la abreviatura PLA. Este polímero es un poliéster alifático que se puede fabricar a partir de recursos renovables. Dicha fabricación implica la fermentación de almidón o azúcar en ácido láctico. PLA se sintetiza normalmente o bien por policondensación directa de ácido láctico (monómeros de lactato) o bien por polimerización de apertura de anillo (ROP) de lactida (dímeros de lactato cíclicos). Los polímeros de alto peso molecular se producen normalmente a través del segundo procedimiento utilizando lactida. Dicha lactidas se suelen obtener sobre todo por despolimerización de oligómeros de PLA como resultado de las reacciones de cierre de anillo en presencia de un catalizador adecuado. Tras la purificación, se puede polimerizar la lactida para dar PLA de un peso molecular controlado a través de una reacción de polimerización de apertura de anillo.

Se conoce un procedimiento del tipo mencionado en el párrafo de la introducción, como tal. Por ejemplo, en el documento de patente US5770682 se describe un procedimiento para la producción de ácido poliláctico (PLA) por polimerización de apertura de anillo de lactida en presencia de un catalizador como octoato de estaño. A una temperatura de 160 °C aplicada a la reacción, tanto la lactida como el PLA formados están en estado fundido. Una vez completada la reacción, se añade éster de ácido fosfórico como agente desactivador del catalizador. El PLA formado se transfiere a continuación a una amasadora de doble rosca, en la que se separa el resto de la lactida reduciendo la presión. Este último procedimiento se denomina desvolatilización. De esta manera, se puede fabricar PLA con un Pm de más de 180,000 y que tiene un contenido en lactida de menos de 3 por ciento en peso, de una manera elegante. Además, este PLA no presenta en absoluto, o apenas, decoloración.

Desde el punto de vista del solicitante, es posible mejorar el procedimiento conocido. Esto es especialmente cierto porque se ha observado que la estabilidad de fundido del PLA formado en el procedimiento conocido no es la óptima. Dicho con mayor precisión, se ha demostrado que tras la etapa de desvolatilización, se vuelve a formar una cantidad apreciable de lactida a partir del PLA en la fase líquida a través de un procedimiento que se denomina reacción de transferencia intramolecular (back-biting). Dicho procedimiento resulta desventajoso con respecto al producto final de PLA. En primer lugar, reduce el Pm del PLA fabricado tras la etapa de desvolatilización. En segundo lugar, aumenta también la concentración de lactida en el producto PLA final, no siendo deseable dicho aumento por el efecto plastificante de la lactida, así como el posible depósito de lactida en el equipo de procesamiento. Finalmente, el PLA fabricado a través de los procedimientos conocidos a veces presenta una ligera decoloración amarilla, que tampoco es deseable.

El objeto de la presente invención es, entre otros, mejorar el procedimiento conocido. Dicho con mayor precisión, la invención tiene por objeto aumentar la estabilidad de fundido del polímero formado tras la etapa de desvolatilización. La invención trata además de reducir en la mayor medida de lo posible la decoloración.

Dichos objetos, además de otros posibles de la invención se consiguen a través de un procedimiento para fabricar poli(ácido 2-hidroxialcanoico) que comprende las etapas de mezclar un diéster cíclico de un ácido 2-hidroxialcanoico y un catalizador de polimerización, polimerizar el diéster cíclico para formar poli(ácido 2-hidroxialcanoico) en fase líquida, agregar un éster de ácido fosfórico como agente desactivador de catalizador a la fase líquida, aplicar una etapa de desvolatilización a la fase líquida y dejar que se solidifique el poli(ácido 2-hidroxialcanoico), caracterizándose dicho procedimiento de acuerdo con la invención porque se agrega el agente desactivador de catalizador tras la etapa de desvolatilización.

Los autores de la invención han observado que al añadir el agente desactivador de catalizador éster de ácido fosfórico tras la etapa de desvolatilización se mejora el procedimiento de polimerización conocido en varios aspectos. En primer lugar, se reduce significativamente el Pm del polímero producido inmediatamente después de la etapa de desvolatilización. En segundo lugar, se ha observado que la cantidad de diéster cíclico en el producto final polimerizado es menor en comparación con el procedimiento conocido, en el que se añade el agente desactivador de catalizador antes de la etapa de desvolatilización. En tercer lugar, los autores de la invención también han observado que la decoloración del polímero producido es menor cuando se prepara a través del procedimiento de la presente invención. El procedimiento de acuerdo con la presente invención funciona óptimamente si las concentraciones del diéster cíclico y su polímero correspondiente están en equilibrio termodinámico en la fase líquida inmediatamente antes de la etapa de desvolatilización. Asimismo, se señala que el agente desactivador se

añade y se mezcla con la fase líquida antes de que se solidifique el polímero en dicha fase.

Se señala que el éster de ácido fosfórico que se utiliza en el curso de la presente invención no está limitado a un solo compuesto, sino en principio puede ser un monoéster, un diéster o un triéster de ácido ortofosfórico o una forma parcial o totalmente esterificada de ácido polifosfórico. Se pueden utilizar mezclas de estos diferentes compuestos de éster de ácido fosfórico también. Se observa asimismo que la polimerización en principio puede realizarse en solución o en fundido, siendo preferente la polimerización en fundido por la falta de necesidad de disolvente y recuperación de disolvente.

En la ejecución de la presente invención, se puede utilizar cualquier catalizador capaz de polimerizar un diéster cíclico en su correspondiente forma polimérica siempre y cuando se puede inactivar mediante el éster de ácido fosfórico. Entre los catalizadores adecuados para su uso en la presente invención se incluyen los conocidos dentro de la técnica para la polimerización de diésteres cíclicos como compuestos de coordinación de metal que comprenden un ion metálico que tiene más de un estado de oxidación estable. Dentro de esta clase de catalizadores, son preferentes los compuestos que contienen estaño, entre los que es el más preferente octoato de estaño. El diéster cíclico puede estar en fase sólida cuando se mezcla con el catalizador. Sin embargo, llevar el diéster cíclico a la fase fundida y añadir el catalizador después es preferente.

Cuando se realiza la etapa de desvolatilización, se aplica una presión parcial reducida al fundido. Esto se puede conseguir por medio de la aplicación de vacío y/o una corriente de purga como por ejemplo gas nitrógeno.

Una realización interesante del procedimiento de la invención se caracteriza porque el éster de ácido fosfórico comprende un compuesto de fosfato de ácido alcanóico. Los compuestos de este tipo generalmente no son corrosivos y se manejan fácilmente. Esto es especialmente cierto para los compuestos de fosfato de ácido alcanóico en forma de compuestos de fosfato de ácido esteárico. Cabe destacar la realización del procedimiento de acuerdo con la presente invención que se caracteriza porque el compuesto de fosfato de ácido esteárico es una mezcla de fosfato de ácido monoesteárico y fosfato de ácido diesteárico. Dicha mezcla de fosfato de ácido esteárico está disponible en el mercado en forma de copos. Dichos compuestos se pueden convertir fácilmente en la forma líquida calentándolos por encima de su intervalo de fusión, en el que pueden permanecer estables durante un período de tiempo prolongado. En esta forma líquida, se pueden agregar cantidades precisas de agente desactivador de catalizador al polímero líquido con precisión.

La cantidad de agente desactivador de catalizador que se agregue oscila normalmente entre 0,02 y 0,4 por ciento en peso en relación con el peso total de la corriente de procedimiento. Si se agrega menos de 0,02 por ciento en peso, la reacción de polimerización no puede proseguir hasta completarse. Si se agrega más de 0,4 por ciento en peso, deja de advertirse el efecto de desactivación adicional. De modo que la agregación de más de 0,4 por ciento en peso supone desperdiciar el agente desactivador de catalizador. Para evitar las desventajas en la mayor medida de lo posible, preferentemente, se utiliza una cantidad de catalizador comprendida entre 0,05 y 0,2 por ciento en peso del agente desactivador de catalizador agregado. Lo más preferentemente, se añade una cantidad de agente desactivador de catalizador de aproximadamente 0,1 por ciento en peso en relación con el peso total de la corriente de procedimiento.

Otra realización del procedimiento de la invención se caracteriza porque el diéster cíclico es una lactida. Si bien el procedimiento no está limitado a polímeros de dicho diéster cíclico y se pueden formar también copolímeros, parece ser que el uso de lactida en el procedimiento de la invención funciona bien. Por lo tanto, PLA fabricado de esta forma presenta una alta estabilidad de fundido en combinación con un contenido bajo de lactida y una baja coloración.

Se sabe perfectamente que el lactida puede existir en tres estructuras geométricas diferentes, que tienen una relación diastereomérica. Dichas estructuras diferentes pueden distinguirse como R,R-lactida (o D-lactida), S,S-lactida (o L-lactida) y R,S-lactida (o meso-lactida). Normalmente, se suele hacer referencia a las mezclas de cantidades iguales de D- y L- lactida como lactida racémica o rac-lactida. Dentro del alcance de la presente invención, se pueden utilizar tanto las tras lactidas puras (que se componen solamente de un diastereómero) como las mezclas de dos o más de las lactidas puras. La lactida puede añadirse en forma líquida directamente después de su producción y purificación, p.ej., a partir de un prepolímero despolimerizado de ácido láctico. La lactida también puede añadirse a partir de un depósito en el que se mantiene en forma sólida, como puedan ser en polvo o copos.

Debe prestarse mucha atención a la realización de la presente invención que se caracteriza porque el agente de protección terminal se añade al poli(ácido 2-hidroxialcanoico) en la fase líquida. Los autores de la invención han observado que la agregación de un agente de protección terminal se suma significativamente a la estabilidad de fundido del poli(ácido 2-hidroxialcanoico) fabricado. Esto es especialmente cierto en el caso de que el polímero sea una polilactida. Sin pretender vincularse a teoría alguna, los autores de la invención creen que dicho agente de protección terminal reacciona con el grupo terminal hidroxilo del polímero formado. Parece ser que presencia de estos agentes de protección terminal en reacción reducen la tasa de formación de lactida causada por la despolimerización de la polilactida formada a través del llamado mecanismo de transferencia intramolecular (backbiting). Las cantidades de lactida formadas en el polímero en la fase líquida a través de este mecanismo pueden resultar inaceptablemente grandes cuando se somete el polímero a tratamientos a alta temperatura, en particular, cuando se realizan los tratamientos a presiones reducidas. Dado que el agente de protección terminal

termina tanto la polimerización como la despolimerización, preferentemente, se añade el agente al final de la polimerización de la lactida para dar una polilactida, es decir, normalmente, cuando se ha convertido al menos un 90 %, preferentemente al menos 95 y lo más preferentemente al menos 97 % de la lactida en polilactida. En la práctica, este porcentaje viene dictado por el equilibrio termodinámico a una temperatura dada de la fase líquida.

5 Parece ser que la mejora que tiene por objeto la estabilidad de fundido del polímero se obtiene especialmente cuando se agregan tanto el agente de protección terminal como el agente desactivador del catalizador al polímero en fase líquida. La adición solamente del agente de protección terminal o solamente el agente desactivador de catalizador no tuvo como resultado un alto aumento similar de la estabilidad de fundido del polímero en comparación con la situación en la que se añadieron los dos agentes.

10 En principio, se pueden utilizar diferentes clases de agentes de protección terminal de unión a hidroxilo. Una primera e interesante clase de agentes de protección terminales es la clase de isocianatos y diisocianatos. Otra interesante clase de agentes de protección terminal es la clase de epóxidos y bis-epóxidos. Los compuestos de estas clases son adecuados en principio para utilizarlos como agente de protección terminal en el procedimiento de la invención.

Una realización interesante del procedimiento de la invención se caracteriza porque se añaden el agente de protección terminal y el agente de desactivación al poli(ácido 2-hidroxiácido) en la fase líquida en diferentes etapas de la polimerización. Los autores de la invención piensan que esta medida excluye en gran medida la posibilidad de que una parte del agente de protección terminal y el agente desactivador interactúen entre sí y que posiblemente incluso reaccionen. Dichas interacciones y/o reacciones podrían inactivar el funcionamiento de uno o ambos agentes, lo cual se considera como desventajoso. Por tanto, añadir ambos agentes al poli(ácido 2-hidroxiácido) formado en fase líquida en diferentes etapas del procedimiento de polimerización se contempla como una medida eficaz para superar este inconveniente. Los autores de la invención son capaces de demostrar que, preferentemente, el procedimiento de la invención funciona mejor cuando se añade el agente de protección terminal antes del agente desactivador. En el transcurso de la presente invención, preferentemente se agrega el agente de protección terminal a la mezcla de reacción antes de aplicar la etapa de desvolatilización, en cambio el agente desactivador de catalizador se agrega después de la etapa de desvolatilización.

Se observa que en el procedimiento de polimerización discontinuo, la expresión "diferentes etapas del procedimiento de polimerización" se refiere a un momento en el tiempo diferente. Sin embargo, en un procedimiento continuo, la expresión "diferentes etapas del procedimiento de polimerización" se refiere a diferentes posiciones en el aparato de polimerización a lo largo de las cuales se guía el flujo de la fase líquida de la mezcla de reacción.

30 Asimismo, resulta ventajosa la realización del procedimiento de la presente invención caracterizada porque el agente de protección terminal es un anhídrido. El uso de agentes de protección terminales seleccionados de la clase de anhídridos es ventajoso ya que presentan subproductos mínimos en la reacción con el material de polímero. Asimismo, se observa que la reactividad de los anhídridos en el procedimiento reivindicado de la presente invención es mejor que la reactividad de (bis)isocianatos y (bis)epóxidos. La química de los isocianatos adolece generalmente de considerables reacciones secundarias que tienen lugar con el uso de condiciones de polimerización de alta temperatura, en cambio los epóxidos reaccionan más rápidos con grupos terminales de ácido carboxílico que con grupos terminales hidroxilo. Se ha de subrayar que la clase de compuestos anhídridos incluye compuestos dianhídridos y multianhídridos también.

40 Una realización interesante más del procedimiento de la invención se caracteriza porque el anhídrido es un anhídrido ftálico. Se obtienen buenos resultados cuando se utiliza el compuesto como agente de protección terminal en el procedimiento de la invención. Cuando se agrega este compuesto al poli(ácido hidroxiácido) en fase líquida, el grupo terminal hidroxilo de las cadenas de polímero obtenido se convierte a un grupo terminal de ácido carboxílico aromático.

45 Otra realización interesante del procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene la característica de que el anhídrido es anhídrido acético. Cuando se agrega este compuesto al PLA u otro poli(ácido hidroxiácido) en fase líquida, el grupo terminal hidroxilo de las cadenas de polímero formadas se convierte a un grupo terminal metilo. El uso de anhídrido acético como agente de protección terminal es preferente con respecto al uso de anhídrido ftálico. Este último compuesto tiene un peso molecular considerablemente alto en comparación con anhídrido acético. De modo que se necesita agregar y mezclar menos material con el polímero en fase líquida cuando se utiliza anhídrido acético.

50 Existe un interés muy especial en la realización del procedimiento de la invención que tiene la característica de que el anhídrido es anhídrido succínico. Cuando se agrega este compuesto al PLA o a otro poli(ácido 2-hidroxiácido) en fase líquida, el grupo terminal hidroxilo de las cadenas formadas se convierte a un grupo terminal ácido carboxílico alifático. El uso de anhídrido succínico como agente de protección terminal es preferente con respecto al uso de anhídrido ftálico por el peso molecular considerablemente más alto de éste segundo anhídrido. La preferencia por el uso de anhídrido succínico con respecto a anhídrido acético es porque el primer compuesto no genera especies de bajo peso molecular volátiles y la volatilidad del propio ácido succínico es relativamente baja. La volatilidad del protector terminal puede causar cuando se somete el polímero en fase líquida que contiene dicho anhídrido a una etapa de desvolatilización. En la práctica, dichos problemas no tienen lugar cuando se utiliza

anhídrido succínico como agente de protección terminal.

Los experimentos han demostrado que la cantidad añadida de agente de protección terminal al poli(ácido 2-hidroxialcanoico) en fase líquida está preferentemente dentro del intervalo entre un exceso molar de 0,1 y 4 con respecto a la cantidad de grupos finales hidroxilo. Si la cantidad de agente de protección terminal es inferior a un exceso molar de 0,1, el aumento de la estabilidad de fundido del polímero es insuficiente. Si, por otra parte, la cantidad añadida de agente de protección terminal es superior a un exceso molar de 4, no se observa ningún aumento más de la estabilidad de fundido del polímero. Dichas cantidades altas por tanto lo único que hacen es contaminar el poli(ácido 2-hidroxi alcanoico) formado y sumarse al coste total de la resina. Se puede obtener el compromiso óptimo entre ambos efectos negativos cuando la cantidad de agente de protección terminal se selecciona entre un exceso molar de entre 0,5 y 2, preferentemente un exceso molar entre 0,8 y 1,5.

Una realización preferente del procedimiento de la invención tiene la característica de que la etapa de desvolatilización adicional se aplica sobre el poli(ácido 2-hidroxialcanoico) formado en fase líquida tras la adición del agente desactivador. El diéster que queda en el polímero en fase líquida se puede eliminar a través de dicha etapa de desvolatilización. La etapa de desvolatilización se lleva a cabo a través de una reducción de la presión del polímero en fase líquida, preferentemente por debajo de 10 mbar. Asimismo, es posible purgar el gas inerte guía a través del polímero en fase líquida.

La invención se refiere también a un poli(ácido 2-hidroxialcanoico) que se puede obtener con el procedimiento antes descrito. Dicho polímero se caracteriza porque tiene un Mn en relación con el patrón de poliestireno que oscila entre 2000 y 500000 g/m tal como se determina por cromatografía de permeación de gel (GPC, también denominada cromatografía de exclusión de tamaño) en cloroformo utilizando detección LALLS. Dicho polímero puede responder a la mayoría de los requisitos que plantean las aplicaciones actuales.

Es preferente un poli(ácido 2-hidroxialcanoico) que se puede obtener con el procedimiento de acuerdo con la presente invención, que se caracteriza porque la concentración del diéster cíclico en el polímero correspondiente es inferior a 0,5 % en peso y, preferentemente inferior a 0,3 %. Estas cantidades de lactida en el polímero de poliéster pueden medirse utilizando procedimientos como RMN, FT-IR y técnicas basadas en cromatografía.

Uno de los requisitos más importantes se refiere a la pérdida de peso a alta temperatura. Los polímeros que se pueden obtener a través del procedimiento de la presente invención presentan normalmente una disminución del peso en fase líquida a 250 °C durante un período de 1 hora de menos de un 2 % en peso y, preferentemente, menos de 1,5 % en peso. Dichos cambios de peso pueden medirse a través de un análisis termogravimétrico (TGA) que se realiza normalmente bajo una atmósfera de nitrógeno.

Dicho polímero preparado con el procedimiento de acuerdo con la presente invención presenta además fósforo en una cantidad que oscila entre 5 - 1000 ppm, preferentemente 10 - 500 más preferentemente 100 - 300 ppm. La cantidad de fósforo en el polímero puede determinarse a través de técnicas normales de análisis elemental.

La invención se aclarará por medio de ejemplos detallados a continuación y a través de los dibujos, en los que:

La Figura 1 presenta un dibujo esquemático (no a escala) de un aparato para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la presente invención para fabricar poli(ácido 2-hidroxialcanoico) a partir del correspondiente diéster cíclico.

La Figura 2 presenta un dibujo esquemático (no a escala) de un aparato alternativo para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

La Figura 3 presenta una primera tabla (Tabla 1) que muestra los datos de una serie de experimentos realizados en el transcurso de la presente invención y

La Figura 4 presenta una segunda tabla (Tabla 2) que muestra los datos de una segunda serie de experimentos realizados en el transcurso de la presente invención.

En la Figura 1, se representa un aparato de polimerización 1 que comprende un reactor de bucle 2, un reactor de flujo tapón 3 y una unidad de desvolatilización al vacío en dos etapas, que contiene tanques de desvolatilización 4 y 5. Se ha descrito con mayor detalle un aparato de polimerización de este tipo en la solicitud de patente internacional con número de publicación WO2010/012770-A1, registrada al nombre de los autores de la presente solicitud.

Se mezclan el diéster cíclico del ácido 2-hidroxialcanoico del que se necesita fabricar un polímero y un catalizador de polimerización en forma fundida y se añaden en la posición 6 del aparato de polimerización. La temperatura de la mezcla se selecciona de tal manera que la mezcla permanezca en forma líquida. Si es necesario añadir funcionalidades alcohólicas, se pueden introducir en el sistema en la misma posición, por ejemplo, como alcoholes. La mezcla se transporta de forma continua y se hace circular hacia el reactor de bucle 2. Parte de la mezcla polimerizada parcialmente se separa del reactor de bucle 2 y se transporta de manera continua a través del reactor de flujo tapón 3. Las condiciones de reacción (temperatura, velocidad de flujo, concentración de catalizador, etc.) se seleccionan para que la conversión del diéster cíclico en la mezcla de reacción sea (prácticamente) completa y en

equilibrio con el polímero correspondiente al final del reactor de flujo tapón 3.

En la posición 7 (al final de la reacción de flujo tapón 3 y antes del tanque de desvolatilización 4), un punto de muestreo permite la inyección de un agente de protección terminal o un agente desactivador de catalizador. En la posición 8 (después del tanque de desvolatilización 4) está disponible un segundo punto de muestreo para el mismo fin. Se han diseñado puntos de muestreo adicionales en el aparato en la posición 9 (en el centro de la línea de conexión entre ambos tanques de desvolatilización 4 y 5), en la posición 10 (inmediatamente antes del segundo tanque de desvolatilización 5) y en las posiciones 11 (inmediatamente después del segundo tanque de desvolatilización 5). En todos los puntos de muestreo, así como en el extremo del aparato de polimerización, es posible recoger pequeñas cantidades de la mezcla de polimerización que fluye con el fin de analizarlas. Estas muestras pueden apagarse y medirse su contenido para cuantificar el contenido en diéster cíclico, el contenido en agente de protección terminal, el contenido en catalizador y el contenido en agente desactivador de catalizador.

Para verificar la eficacia de desactivación del catalizador en la estabilidad de fundido de la mezcla de reacción, se han adoptado los siguientes criterios. El resultado de un experimento se considera positivo si el contenido en monómero residual del producto polímero al final del procedimiento (posición 12) es inferior a 0,5 % en peso (p/p). De lo contrario, se considera el resultado negativo. Para todos los resultados positivos, el procedimiento de desactivación de catalizador se considera más eficiente, cuanto menor es el aumento del monómero residual a través de la línea de conexión de los tanques de volatilización 4 y 5 (línea de transferencia), midiéndose el aumento de monómero residual a través de la línea de transferencia como la diferencia en el monómero residual entre las muestras tomadas en la posición 10 y en la posición 9.

La Figura 2 presenta otra realización de un aparato de polimerización adecuado para llevar a cabo la invención. El tanque de monómero 100 contiene un diéster cíclico de un ácido 2-hidroxialcanoico bajo una atmósfera inerte. En la posición 3000, se pueden agregar el catalizador de polimerización y funcionalidades alcohólicas opcionales.

A continuación, el monómero de diéster cíclico y otros componentes entran en el reactor de bucle que comprende las unidades de mezclado estáticas 300 y 400 y la unidad de intercambiador de calor 500. Debe advertirse que los componentes pueden entrar en el reactor de bucle a través de una unidad mezcladora estática opcional 200. Las personas expertas en la materia entenderán que cada una de las unidades 200 a 500 puede comprender una o más subunidades.

Una mezcla polimerizada con una conversión de monómero que oscila entre 25 y 75 % en peso sale del reactor de bucle y entra en la unidad 600, que puede comprender una o más subunidades de intercambio de calor o mezcladora estática u sus combinaciones. La mezcla polimerizada entra a continuación en la unidad 700 que puede comprender una o más subunidades de mezcladora estática o intercambiador de calor o sus combinaciones. La mezcla polimerizada con una conversión de monómero superior a 75 % en peso entra a continuación en una primera unidad de desvolatilización 800 en la que se elimina el monómero sin reaccionar a través de una corriente de vacío y/o gas inerte. Las personas expertas en la materia comprenderán que la unidad 800 puede comprender una o más subunidades. La primera mezcla polimerizada desvolatilizada entra a continuación en la unidad opcional 900, que puede comprender una o más subunidades de mezcladora estática o intercambiador de calor o sus combinaciones. La primera mezcla polimerizada desvolatilizada entra en la segunda unidades de desvolatilización opcional 1000, que puede comprender una o más subunidades. Finalmente, el producto de polímero entra en un dispositivo de acabado 1100 que puede ser un aglomerador, una extrusora u otro dispositivo de acabado de producto y sale del sistema como producto 3300, que puede presentarse en forma de aglomerado, granulado o producto acabado.

Debe advertirse que en esta realización, el monómero de diéster cíclico se elimina de la mezcla polimerizada como parte de las corrientes 2000 y 2100. Normalmente, pueden estar presentes presiones en cierto modo elevadas en las unidades 200 y 700, así como en 900 y 110. Normalmente, pueden estar presentes presiones bajas en las unidades 800 y 1000, dichas presiones serán frecuentemente menos de 50, preferentemente, menos de 20 mbar. Los intervalos de temperatura típicos para las unidades 100 a 200 será de 80 a 150 °C y los intervalos de temperatura típicos para las unidades 300 a 1100 serán de 150 a 250 °C.

En esta realización, se pueden agregar un agente desactivador de catalizador y/o un agente de protección terminal opcional en las posiciones 3100 y/o 3200.

En todos los experimentos que se describen a continuación se utilizó lactida Puralact (Purac, D o L) como diéster cíclico de ácido 2-hidroxialcanoico. Se utilizó octoato de estaño como catalizador. Se agregaron cantidades reducidas de alcohol para acelerar la reacción. Cuando se utilizó, se empleó el compuesto disponible en el mercado ADK STAB AX-71™ (Adeka Palmarole, una mezcla 1:1 de fosfato de ácido mono y diestearilo) como agente desactivador de catalizador. Cuando se utilizaron, se emplearon anhídrido acético (AA) o anhídrido succínico (SA) como agente de protección terminal en la reacción de polimerización.

En una primera serie de experimentos, se investigó el efecto del agente desactivador de catalizador en el procedimiento de polimerización en ausencia de agentes de protección terminales. En estos experimentos, se empleó L-Puralact como diéster cíclico de ácido 2-hidroxialcanoico. Se utilizó octoato de estaño como catalizador. Se agregaron cantidades reducidas de alcoholes para acelerar la reacción. Se utilizó el compuesto disponible en el

mercado ADK STAB AX-71™ (Adeka Palmarole), una mezcla 1:1 de fosfato de ácido mono y diestearilo) como agente desactivador de catalizador. No se utilizó agente de protección terminal en esta serie de experimentos.

En la ejecución de los experimentos, se calentó lactida a 100 – 130 °C y se mezcló con aproximadamente 150 ppm Sn(oct)₂. Se agregó además una pequeña cantidad de alcohol de aproximadamente 15-20) mmoles por kg de lactida. Se hizo entrar esta mezcla en la posición 6 en un aparato de polimerización 1, tal como se muestra en la Figura 1. Se optimizaron las condiciones del reactor de bucle y el reactor de flujo tapón de manera que la posición 7 el grado de polimerización fuera en aproximadamente un 95 %. En los primeros experimentos (a), se agregó una cantidad de 0,63 g/m de ADK STAB AX-71™ a la mezcla de reacción de polimerización en la posición 7. En los segundos experimentos (b), se agregó aproximadamente la misma cantidad de ADK a la mezcla de reacción de polimerización en la posición 8. Tanto para la primera como para la segunda serie, se recogieron muestras de la mezcla de reacción de polimerización en las posiciones 9 y 11. A partir de estas muestras, se determinó la concentración de lactida así como el cambio en la lactida entre las posiciones 8 y 11.

En los primeros experimentos (a), la concentración de lactida aumentó en un 2,9 % en peso como promedio sobre la distancia del flujo entre la posición 8 y la posición 11. En los segundos experimentos (b), aumentó la concentración de lactida en un 0,0 % en peso sobre la misma distancia de flujo). Se puede concluir de estas observaciones que la estabilidad de flujo es mejor para los segundos experimentos (b). Por lo tanto, la estabilidad de fundido en la mezcla de reacción de PLA en la fase líquida es superior si se agrega el agente desactivador de catalizador tras la primera etapa de desvolatilización.

En una segunda serie de experimentos, se investigó el efecto del uso del agente desactivador de catalizador y el protector terminal. Las condiciones experimentales y los resultados de los experimentos se dan en la Tabla 1, que se muestra en la Figura 3. En esta Tabla1, se calcula ΔRM como la diferencia entre el monómero residual en el punto 10 y en el punto 9 de la Figura 1. Se calculan ΔMn y ΔPm como la diferencia entre los pesos moleculares en el punto 12 y 7.

En estos experimentos, se calentó lactida Puralact a aproximadamente 100-130 °C y se mezcló con aproximadamente 75-150 ppm Sn(oct)₂. Se agregaron además 15-20 ml de alcohol por kg de lactida. Se hizo entrar la mezcla en la posición 6 en el aparato de polimerización 1. Se optimizaron las condiciones del reactor de bucle y el reactor de flujo tapón de manera que en la posición 7 prosiguiera la polimerización a aproximadamente un 95 % de conversión. Por tanto, se hizo entrar la lactida en el aparato con un caudal de masa de 20 kg/h. El caudal de masa en el reactor de bucle fue 200 kg/h. El caudal de masa en el reactor de flujo tapón fue también 20 kg/h. La temperatura de los reactores osciló entre 170 y 200 °C.

En el primer experimento (a) de esta segunda serie, no se agregaron ni ADK ni protector terminal a la mezcla de reacción. En el segundo experimento (b) solamente se agregó el protector terminal antes de la primera etapa de desvolatilización. En el tercer experimento (c), solamente se agregó el compuesto ADK antes de la primera etapa de desvolatilización. En el último experimento (d), se agregaron tanto el protector terminal como ADK en la posición 7 antes de la primera etapa de desvolatilización. En los tres primeros casos (a-c), el monómero residual final en la posición 12 fue mucho mayor de 1 % y en el intervalo de 1,3-1,6 %. El resultado de los tres experimentos fue por tanto negativo. En el último caso (d) el monómero residual final en P12 fue 0,17 % y el resultado del experimento fue positivo. No obstante, se midió un significativo aumento del monómero residual en la línea de transferencia (entre las posiciones 9 y 10) también para este caso (+0,63%). Se puede concluir de la segunda serie de experimentos que: (i) mezclar en la mezcla de polimerización antes de la primera etapa de desvolatilización, el protector terminal en solitario o el compuesto ADK en solitario, no es eficaz para estabilizar las mezclas de polimerización con respecto a la reformación del monómero; (ii) al mezclar el agente de protección terminal y el compuesto ADK con las mezclas de polimerización antes del procedimiento de desvolatilización, se mejora la estabilidad de fundido y se permite la producción de un polímero con contenido en monómero residual bajo; (iii) la estabilización del polímero con respecto a la reformación del monómero cuando se añade el protector terminal y el compuesto ADK antes de la primera etapa de desvolatilización no es óptima, no obstante, debido al hecho de que no se suprimen completamente las reacciones secundarias (por ejemplo la transferencia intramolecular) causando la reformación del monómero en la línea de transferencia.

En una tercera serie de experimentos, se investigó el efecto de la dosificación del agente desactivador de catalizador en diferentes posiciones. Para esta serie de experimentos, se introdujeron anhídrido acético o anhídrido succínico en el sistema en la posición 7. A diferencia, se introdujo ADK en el sistema en la posición 8, inmediatamente después de la primera etapa de desvolatilización (tanque 4) y antes de la segunda etapa de desvolatilización (tanque 5). Las condiciones experimentales, así como los resultados medidos, se muestran en la Tabla 2, que se muestra en la Figura 4. En esta Tabla 2, se calcula ΔRM como la diferencia entre el monómero residual en el punto 10 y en el punto 9 en la Figura 1. Se calculan ΔMn y ΔPm como la diferencia de porcentaje entre los pesos moleculares en el punto 12 y 7.

En todos los casos, el valor del monómero residual final, en la posición 12, fue entre 0,1 y 0,14 %. Por consiguiente, se consideraron todos los análisis como positivos. Por otra parte, en todos los casos, independientemente de la cantidad de catalizador utilizada, o del peso molecular del polímero final (en P12), se observó una notable estabilidad de fundido por lo que se refiere a la reformación de monómero. De hecho, tal como se puede deducir de

los resultados experimentales, en ninguno los casos se midió un aumento de la concentración de monómero en la línea de transferencia entre la posición 9 y 10.

Al comparar los resultados de la tercera serie de experimentos con los de la segunda serie, se puede llegar a la conclusión de que:

- 5 - añadir un protector terminal anhídrido y un compuesto de fósforo a la mezcla de polimerización mejora la estabilidad de fundido y permite alcanzar valores de monómero residual más bajos al final de todo el procedimiento de desvolatilización (Tabla 1 exp (a-c) frente a exp. (d));
- añadir el protector terminal anhídrido antes de la primera etapa de desvolatilización y el compuesto de fósforo tras la primera etapa de desvolatilización mejora además la estabilidad de fundido, tal como se puede deducir por la ausencia de cualquier reformación de monómero que se pueda medir en la línea de transferencia (véase resultados en la Tabla 2 frente a la Tabla 1-d). Asimismo se observó que añadir el protector terminal y el compuesto de fósforo de esta forma proporciona una menor formación de color que la obtenida con el otro procedimiento de adición según el cual se agregan ambos compuestos antes de la primera etapa de desvolatilización.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de poli(ácido 2-hidroxialcanoico) que comprende las etapas de mezclar un diéster cíclico de ácido 2-hidroxialcanoico y un catalizador de polimerización, polimerizar el diéster cíclico para formar poli(ácido 2-hidroxialcanoico) en fase líquida, agregar un éster de ácido fosfórico como agente desactivador de catalizador a la fase líquida, aplicar una etapa de desvolatilización a la fase líquida y dejar que se solidifique el poli(ácido 2-hidroxialcanoico) **caracterizado porque** el agente desactivador de catalizador se añade después de aplicar la etapa de desvolatilización.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el éster de ácido fosfórico comprende un compuesto de fosfato de ácido alcanoico, preferentemente un compuesto de fosfato de ácido esteárico y, lo más preferentemente, una mezcla de fosfato de ácido monoesteárico y fosfato de ácido diesteárico.
3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el diéster cíclico es lactida.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agente de protección terminal se agrega al poli(ácido 2-hidroxialcanoico) en fase líquida.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 4, **caracterizado porque** el agente de protección terminal se añade en la fase líquida después de que se haya convertido al menos un 90 % en peso del diéster cíclico en el poli(ácido 2-hidroxialcanoico) correspondiente.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, **caracterizado porque** el agente de protección terminal y el agente desactivador de catalizador se agregan al poli(ácido 2-hidroxialcanoico) en la fase líquida en diferentes etapas del procedimiento de polimerización.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, 5 o 6, **caracterizado porque** el agente de protección terminal se añade antes del agente desactivador.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, 5, 6 o 7, **caracterizado porque** el agente de protección terminal es un anhídrido.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el anhídrido es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido acético y anhídrido de ácido succínico.
10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4-9, **caracterizado porque** la cantidad de agente de protección terminal agregado al poli(ácido 2-hidroxialcanoico) en fase líquida está en el intervalo de un exceso molar de entre 0,1 y 4 en comparación con la cantidad de grupos terminales hidroxilo.
11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se aplica una etapa de desvolatilización adicional sobre el poli(ácido 2-hidroxialcanoico) formado en fase líquida tras la adición del agente desactivador.
12. Poli(ácido 2-hidroxialcanoico) que se puede obtener con el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero tiene un peso molecular promedio en número (Mn) en relación con el patrón de poliestireno que oscila entre 20000 y 500000 g/moles; y dicho polímero presenta una disminución de peso en la fase líquida a 250 °C durante un período de 1 hora de menor de 2 % en peso, medido por análisis termogravimétrico.
13. Poli(ácido 2-hidroxialcanoico) de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** la concentración del diéster cíclico en el polímero correspondiente es menor de 0,5 % en peso y, preferentemente, menor de 0,3 % en peso.
14. Poli(ácido 2-hidroxialcanoico) de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, **caracterizado porque** su disminución de peso en fase líquida a 250 °C durante un período de 1 hora es menor de 1,5 % en peso.
15. Poli(ácido 2-hidroxialcanoico) de acuerdo con la reivindicación 12, 13 o 14, **caracterizado porque** comprende fósforo en una cantidad que oscila entre 5 - 1000 ppm, preferentemente 10 - 500 ppm y más preferentemente 100 - 300 ppm.

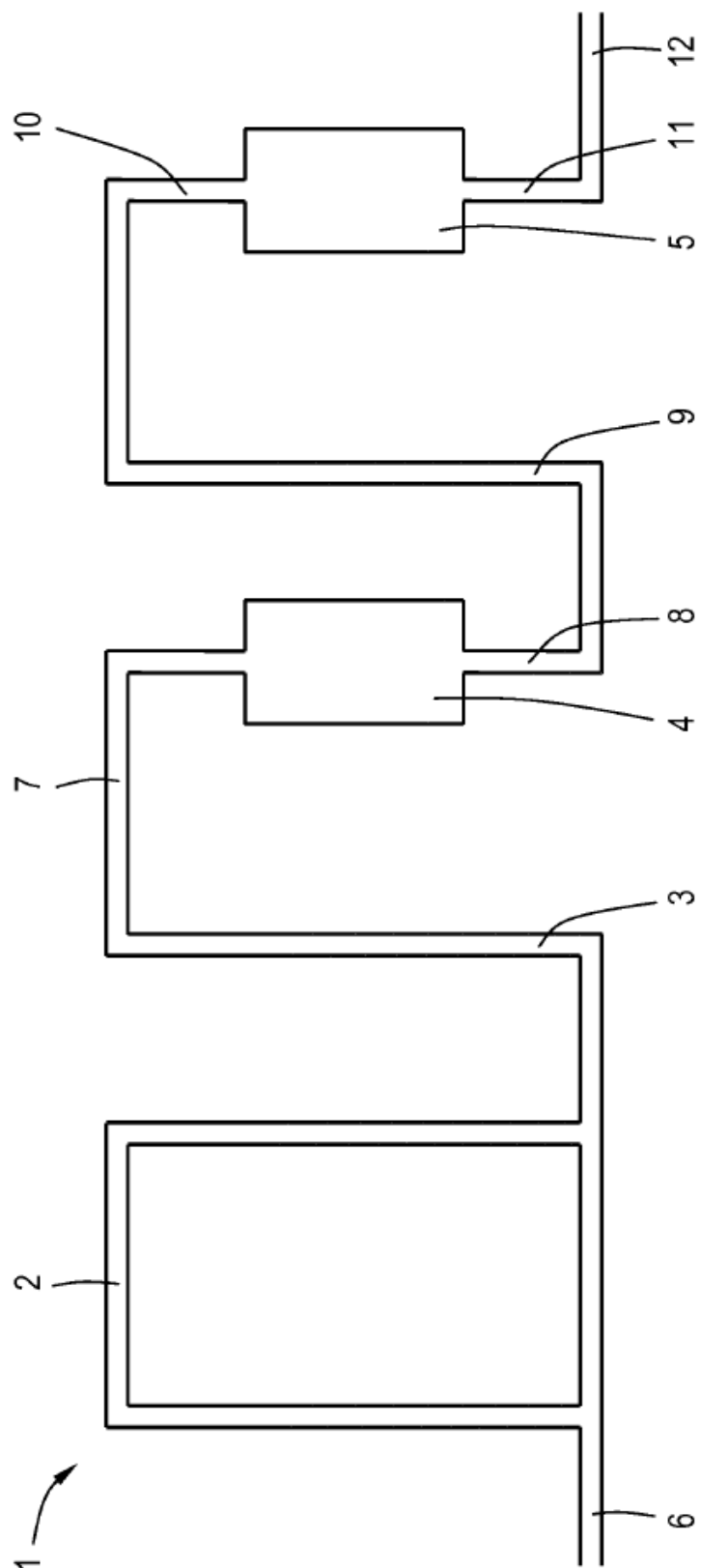
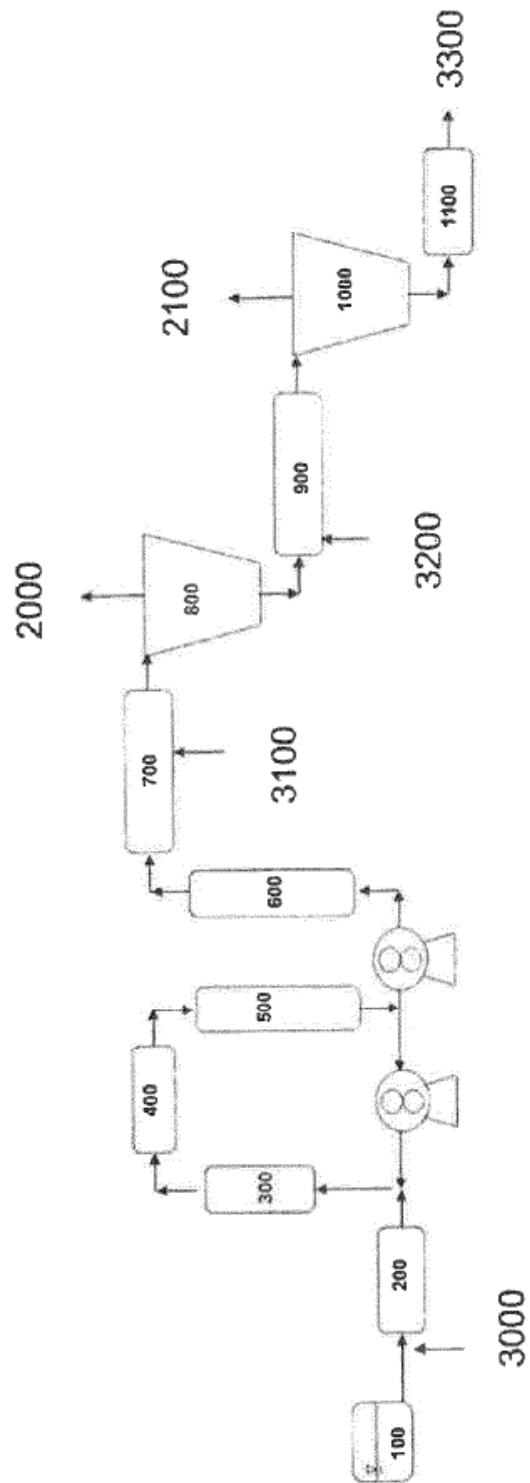


Fig.1

FIG 2



Exp.	Cat [ppm]	ROH [mmol/kg]	Protector terminal		Desactivador de catalizador		RM en P12 [% en peso]	Δ RM [% en peso]	Mn/PS en P12 [kg/mol]	Δ Mn /Ps [%]	Δ Pm /Ps [%]
			[mol/mol] _[ROH]	tipo/posición	[% en peso]	posición					
A	75	20			-	-	1,61	+2,8	105	-7,6	-1,9
B	50	20	2,0	SA/7	-	-	1,30	+1,9	110	2,9	8,3
C	150	15			0,13	7	1,60	+3,0	113	1,1	5,9
D	150	15	1,2	AA/7	0,13	7	0,17	+0,6	114	2,8	4,2

Figura 3

Exp.	Cat [ppm]	ROH [mmol/kg]	Protector terminal		Desactivador de catalizador		RM en P12 [% en peso]	Δ RM [% en peso]	Mn/PS en P12 [kg/mol]	Δ Mn /Ps [%]	Δ Pm /Ps [%]
			[mol/mol] _[POH]	tipo/posición	[% en peso]	posición					
A	150	15	1,8	AA/7	0,19	8	0,10	-0,08	132	0,1	2,2
B	150	20	1,4	AA/7	0,19	8	0,11	-0,10	113	0,2	0,7
C	150	11	1,3	AA/7	0,12	8	0,11	0,00	172	-3,5	-3,7
D	150	15	1,8	AA/7	0,19	8	0,10	-0,13	133	2,4	5,7
E	75	13	1,8	SA/7	0,26	8	0,14	-0,08	157	-2,8	-1,8

Figura 4