

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 299**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/08** (2006.01)

**C08G 63/78** (2006.01)

**C08L 67/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2013 E 13193671 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2876124**

54 Título: **Procedimiento así como dispositivo para la preparación de una mezcla de ácido poliláctico cristizable así como mezcla de ácido poliláctico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.06.2019**

73 Titular/es:

**UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (50.0%)  
Holzhauser Strasse 157-159  
13509 Berlin, DE y  
THYSSENKRUPP AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HAGEN, RAINER;  
MÜHLBAUER, UDO y  
PAETZ, CASPAR**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 716 299 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento así como dispositivo para la preparación de una mezcla de ácido poliláctico cristalizabile así como mezcla de ácido poliláctico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento que puede llevarse a cabo de manera continua o en intervalos para la preparación de una mezcla de ácido poliláctico cristalizabile, que parte de ácido láctico. A este respecto se policondensa ácido láctico hasta dar un oligómero, se depolimeriza el oligómero hasta dar una lactida cruda, la lactida cruda se purifica hasta dar una lactida pura, efectuándose durante la purificación un fraccionamiento en una fracción rica en L-lactida o fracción rica en D-lactida así como una fracción rica en meso-lactida y llevándose a cabo a continuación una polimerización por apertura de anillo separada de las fracciones de lactida obtenidas. A continuación se efectúa una mezcla de las cargas o corrientes de ácido poliláctico individuales generadas mediante la polimerización por apertura de anillo. Con el procedimiento de acuerdo con la invención se consiguen rendimientos excelentes referidos al ácido láctico usado. Asimismo, la presente invención se refiere a un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento explicado anteriormente, así como a una mezcla de ácido poliláctico.

20 En los procedimientos de producción a gran escala para la producción de ácido poliláctico (PLA), los subproductos que contienen meso-lactida suelen volver a convertirse en ácido láctico con agua por hidrólisis y se usan para fines distintos de la producción de PLA. Son ejemplos de dichos usos la producción de ésteres de ácido láctico para disolventes y la producción de sales alcalinas y alcalinotérricas del ácido láctico para piensos y conservantes.

25 Para un proceso de PLA, estos usos representan una pérdida de rendimiento. Los usos mencionados tienen en la mayoría de los casos un valor reducido en comparación con PLA. Estos productos están disponibles también a partir de calidades de ácido láctico más baratas, que tienen requisitos de pureza esencialmente más bajos que el ácido láctico para la producción de PLA. Además, este modo de proceder exige un esfuerzo adicional en la manipulación, el envasado y el transporte.

30 Por tanto, observado desde un punto de vista técnico y económico, es deseable también convertir el subproducto que contiene meso-lactida en un PLA técnicamente utilizable y evitar así pérdidas.

35 Se han dado a conocer procedimientos, que polimerizan meso-lactida hasta dar ácido poli-DL-láctico (PDLLA). A este respecto se originan tipos de PLA amorfos, es decir, no cristalizables, que se transfieren ya en el punto de transición vítrea a una masa fundida. Este punto depende algo del contenido de D-lactida de la meso-lactida usada para la polimerización, aunque se sitúa por debajo de 60 °C y con ello considerablemente más bajo que el punto de fusión de tipos de PLA parcialmente cristalinos, que se sitúa en 135 a 180 °C. La estabilidad de los tipos de PDLLA amorfos contra la hidrólisis es baja, sus propiedades mecánicas como resistencia, módulo de elasticidad y resistencia al impacto son claramente más bajas en comparación con tipos de ácido poli-L-láctico (PLLA) cristalizables con del 0-6 % de proporción de unidades de ácido D-láctico en la cadena polimérica. Generalmente se trata de productos especiales para un campo de aplicación muy limitado y con una necesidad de cantidad correspondientemente baja, por ejemplo en la medicina.

45 Además, la meso-lactida o una mezcla de lactidas con mayores proporciones de meso-lactida tiene que purificarse aún con más esfuerzo que la L-lactida. De lo contrario, alcanza una masa molar baja durante la polimerización y se vuelve a este respecto de color amarillo a marrón de manera no deseable. Los procedimientos para la polimerización de meso-lactida o mezclas ricas en meso-lactida nunca se describieron, por tanto, como medios para mejorar el rendimiento total en un procedimiento de producción de gran escala para la preparación de PLA.

50 El documento WO93/15127 desvela un procedimiento para la preparación de PLA que comprende las etapas, condensación del ácido láctico hasta dar un oligómero, depolimerización del oligómero hasta dar una lactida cruda, purificación de la lactida cruda hasta dar una lactida pura, y llevar a cabo una polimerización por apertura de anillo.

55 Por el documento WO 88/10260 (Böhringer Ingelheim) se conoce una poli-meso-lactida (PDLLA) así como copolimerizados que contienen unidades de meso-lactida. Para la polimerización se usa una meso-lactida especialmente pura con un punto de fusión de más de 48 °C, que se prepara mediante rectificación a partir de una mezcla de meso-lactida y D,L-lactida. A este respecto, D,L-lactida denomina una mezcla a partir de D- y L-lactida en la relación 1:1. El documento no contiene ninguna indicación sobre cómo mezclar este polimerizado con PLLA o ácido poli-D-láctico (PDLA), tampoco a las propiedades de una mezcla de este tipo.

60 El documento EP 1 577 346 A1 (Mitsubishi Plastics Inc.) describe una mezcla a partir de un PLA esencialmente amorfo y un PLA cristalino, ascendiendo la relación de mezcla a de 10 a 200 partes de masa del PLA cristalino por 100 partes de masa del PLA amorfo (correspondiente a una proporción del 33,3 % al 90,9 % del PLA amorfo). La relación de las unidades de ácido L-láctico con respecto a las unidades de ácido D-láctico en el PLA amorfo asciende, a este respecto, a entre 92:8 y 8:92 (proporción de D entre el 8 y el 92 %) y en el PLA cristalino a no menos de 94:6 (el 94 % de L) y a no más de 6:94 (el 6 % de L).

65 Partiendo de ello, el objetivo de esta invención es crear una mezcla de PLA que muestre buena formabilidad en el

proceso de embutición profunda y a este respecto contenga suficiente resistencia al impacto y resistencia a la deformación por calor. La mezcla muestra la alta resistencia al impacto y resistencia a la deformación por calor del PLA cristalino. El PLA amorfo hace la mezcla flexible y mejora con ello la formabilidad durante el proceso de embutición profunda.

5 Además, el objetivo de la presente invención es poner a disposición un proceso que convierte la materia prima ácido láctico casi completamente en PLA comercializable.

10 Es además el objetivo de la presente invención crear un PLA que pueda absorber los subproductos resultantes a partir de ácido L-láctico en el proceso de preparación en meso-lactida y D-lactida, permanezca a este respecto cristalizabile y contenga las propiedades importantes para la aplicación técnica.

15 Este objetivo se consigue con el procedimiento de acuerdo con la reivindicación de patente 1 así como con el dispositivo con las características de la reivindicación de patente. Las reivindicaciones de patente 20 y 23 se refieren en cada caso a una mezcla de ácido poliláctico, que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención. Las respectivas reivindicaciones de patente dependientes representan, a este respecto, perfeccionamientos ventajosos.

20 La invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para la preparación de una mezcla de ácido poliláctico (PLA) cristalizabile, en el que

- a) se policondensa ácido láctico hasta dar un oligómero,
- b) se depolimeriza el oligómero hasta dar una lactida cruda,
- 25 c) la lactida cruda se purifica hasta dar una lactida pura, efectuándose una separación simultánea en una fracción rica en L-lactida con un contenido de como máximo el 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico y una fracción rica en meso-lactida con un contenido de al menos el 15 % en peso de meso-lactida o en una fracción rica en D-lactida con un contenido de como máximo el 6 % en peso unidades de ácido L-láctico y una fracción rica en meso-lactida con un contenido de al menos el 15 % en peso de meso-lactida,
- 30 d) llevándose a cabo una polimerización por apertura de anillo independiente de la fracción rica en meso-lactida hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de la fracción rica en L-lactida o rica en D-lactida hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA), así como
- e) generar la mezcla de ácido poliláctico (PLA) mediante la mezcla de al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA).

40 La ventaja especial del procedimiento de acuerdo con la invención es, a este respecto, que el rendimiento molar de la mezcla de ácido poliláctico cristalizabile, referido al ácido láctico usado, es muy alto, y en particular al menos del 95 %. Mediante la conducción de procedimiento integrada y descrita anteriormente, en la que se parte de ácido láctico y se obtiene una mezcla de ácido poliláctico acabada, puede garantizarse por tanto una conducción del procedimiento extremadamente económica.

45 La conducción del procedimiento de acuerdo con la invención comprende dos variantes. De acuerdo con una primera variante se efectúa en la etapa descrita anteriormente c) una separación en una fracción rica en L-lactida así como una fracción rica en meso-lactida. Como alternativa también es posible posibilitar una separación en una fracción rica en D-lactida y una fracción rica en meso-lactida. De manera conveniente se usa para la primera variante ácido láctico, que presenta una proporción alta de unidades de ácido L-láctico, mientras que para la segunda variante de manera conveniente se usa un ácido láctico con una proporción alta de unidades de ácido D-láctico.

50 Las etapas de procedimiento individuales que se aplican en el procedimiento son conocidas en sí ya por el estado de la técnica. Con respecto a detalles técnicos sobre los pasos de reacción individuales se remite a este respecto a las dos solicitudes de patente WO 2009/030395 A1 así como WO 2009/039397 A1, cuyo contenido de divulgación también es objeto de la presente solicitud de patente.

55 Para el caso en el que se efectúa una mezcla de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) es ventajoso que el contenido medio de las unidades de ácido D-láctico en la mezcla de ácido poliláctico (PLA) resultante ascienda a entre el 6 y el 30 % en peso, preferentemente a entre el 6 y el 20 % en peso.

60 Para el caso en el que se efectúa una mezcla de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) es ventajoso que el contenido medio de las unidades de ácido L-láctico en la mezcla de ácido poliláctico (PLA) resultante ascienda a entre el 6 y el 30 % en peso, preferentemente a entre el 6 y el 20 % en peso.

65 Los contenidos medios de unidades de ácido L- o D-láctico pueden ajustarse mediante el respectivo contenido de las unidades de ácido L- y D-láctico del respectivo PDLLA con el PLLA o PDLA así como las relaciones de las dos

masas de moldeo de manera controlada.

Además, es ventajoso que la fracción rica en L-lactida se purifique hasta un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido láctico. En este sentido preferentemente se parte ya de ácido L-láctico esencialmente rico en isómeros. Esto posibilita la preparación de una masa de moldeo de poli-lactida rica en L-lactida (PLLA), que presenta un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico.

Para el caso en el que en la etapa descrita anteriormente c) se efectúa una separación en una fracción rica en D-lactida- y en meso-lactida, es también ventajoso que la fracción rica en D-lactida unidades de ácido L-láctico hasta un contenido del 0 al 6 % en peso y/o la masa de moldeo de polilactida rica en D-lactida (PDLA) generada a partir de ello presente un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido L-láctico.

En cada caso es ventajoso que la fracción rica en meso-lactida resultante se purifique hasta un contenido del 15 al 100 % en peso, preferentemente del 50 al 100 % en peso de meso-lactida y/o la masa de moldeo de poliláctica rica en meso-lactida (PDLLA) generada a partir de ello presenta un contenido de unidades de meso-lactida del 15 al 100 % en peso, preferentemente del 50 al 100 % en peso.

Adicionalmente o como alternativa a las formas de realización descritas anteriormente es ventajoso además que en el caso de la generación de una fracción rica en L-lactida esta se purifique hasta un contenido del 94 al 100 % en peso de unidades de ácido L-láctico y/o la masa de moldeo de poli-lactida rica en L-lactida (PLLA) generada a partir de ello presente un contenido del 94 al 100 % en peso de unidades de ácido L-láctico.

Para el caso en el que en la etapa de purificación o etapa de separación se genera una fracción rica en D-lactida, es preferente que esta se purifique hasta un contenido del 94 al 100 % en peso de unidades de ácido D-láctico y/o la masa de moldeo de poli-lactida rica en D-lactida generada a partir de ello (PLLA) presente un contenido del 94 al 100 % en peso de unidades de ácido D-láctico.

En la etapa e) es ventajoso que ahí para generar la mezcla de ácido poliláctico (PLA) se mezclen de 1 a 50 partes en peso, preferentemente de 1 a 30 partes en peso de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de 99 a 50 partes en peso, preferentemente de 99 a 70 partes en peso de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o de 99 a 50 partes en peso, preferentemente de 99 a 70 partes en peso de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA).

De manera ventajosa, en la etapa de purificación c)

a) la fracción rica en meso-lactida se purifica hasta un contenido de grupos carboxilo de como máximo 20 mmol/kg, preferentemente como máximo 10 mmol/kg, preferentemente como máximo 5 mmol/kg, de manera especialmente preferente como máximo 3 mmol/kg y/o

b) la fracción rica en L-lactida o la fracción rica en D-lactida hasta un contenido de grupos carboxilo de como máximo 10 mmol/kg, preferentemente como máximo 5 mmol/kg.

En otra forma de realización preferente, en la polimerización por apertura de anillo

a) de la fracción rica en meso-lactida se genera una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) con una viscosidad intrínseca de 0,80 a 1,80 y/o

b) de la fracción rica en L-lactida o en D-lactida se genera una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) con una viscosidad intrínseca de 1,0 a 2,0.

Antes, durante y/o después de mezclar la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA)

a) pueden mezclarse por adición estabilizantes y/o aditivos,

y/o

b) se lleva a cabo una demonomerización,

c) una refrigeración y/o granulación y/o

d) una cristalización, secado y refrigeración en un secador de cuba con zona de cristalización agitada, zona de secado y refrigerador de haz de tubos.

5 El ácido láctico usado en la etapa a) presenta preferentemente una pureza de isómero de al menos el 95 %, más preferentemente de al menos el 99 %. Como pureza de isómero se entiende a este respecto que referido a todos los posibles isómeros ópticos del ácido láctico, es decir, ácido L- o D-láctico, el porcentaje indicado representa la proporción total del respectivo isómero, referido a la totalidad de los isómeros. De acuerdo con esta forma de realización preferente se usa, por tanto, o bien ácido L-láctico con una pureza de isómero definida antes o ácido D-láctico con una pureza de isómero definida antes.

10 Es más preferente que al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) inmediatamente después de su preparación independiente por medio de polimerización por apertura de anillo al menos

a) se mezclan y se estabilizan en un estado fundido en conjunto, o

15 b) se estabilizan por separado y se demonomerizan así como a continuación se mezclan en un estado fundido, y/o

c) se granulan por separado y se mezclan hasta dar una mezcla de granulado.

20 La mezcla generada puede procesarse en forma fundida inmediatamente o la mezcla de granulado inmediatamente o por separado, en particular hasta dar cuerpos de moldeo, tales como por ejemplo hilos, láminas o artículos moldeados.

25 La presente invención se refiere, asimismo, a un dispositivo para la preparación de una mezcla de ácido poliláctico. El dispositivo de acuerdo con la invención comprende a este respecto

a) al menos un reactor de policondensación para la generación de oligómeros de ácido láctico mediante policondensación,

30 b) pospuesto al al menos un reactor de policondensación al menos un dispositivo para la generación de lactida cruda mediante depolimerización de los oligómeros de ácido láctico,

35 c) pospuesto al al menos un dispositivo para la generación de lactida cruda al menos un dispositivo para la purificación de la lactida cruda hasta dar una lactida pura, que posibilita una separación de la lactida cruda en una fracción rica en L-lactida con un contenido de como máximo el 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico y una fracción rica en meso-lactida con al menos el 15 % en peso de meso-lactida o en una fracción rica en D-lactida con como máximo el 6 % en peso de unidades de ácido L-láctico y una fracción rica en meso-lactida con al menos el 15 % en peso de meso-lactida,

40 d) pospuestos al al menos un dispositivo para la purificación de la lactida cruda al menos dos reactores de polimerización separados, llevándose a cabo en al menos un primer reactor de polimerización una polimerización por apertura de anillo de la fracción rica en L-lactida o la fracción rica en D-lactida hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) y en al menos un segundo reactor de polimerización una polimerización por apertura de anillo de la fracción rica en meso-lactida hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA), así como

45 e) pospuesto a los reactores de polimerización al menos un dispositivo para la mezcla de al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o de al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA).

55 En particular, el dispositivo para la purificación de la lactida cruda (108) comprende un dispositivo de purificación adicional (121) para la fracción rica en meso-lactida (119), preferentemente una columna de rectificación o una columna de tabique. Se conocen columnas de tabique y columnas de rectificación, por ejemplo, por el documento WO 2009/030395 A1. En lo que respecta a la estructura básica de dispositivos de purificación de este tipo se remite al contenido de divulgación de esta publicación. Los dispositivos de purificación descritos ahí, en particular la columna de tabique o la columna de rectificación son adecuadas también para los fines de la presente invención.

60 Preferentemente, el dispositivo para la purificación de la lactida cruda es una columna de tabique con al menos dos salidas laterales y/o un dispositivo para la recristalización de la lactida es a partir de una masa fundida o una solución.

65 De manera ventajosa, el dispositivo para la mezcla es una mezcla estática para corrientes de masa fundida y/o un mezclador de granulado. Con el mezclador para corrientes de masa fundida, por ejemplo un mezclador estático pueden mezclarse, por tanto, inmediatamente las masas fundidas de ácido poliláctico preparadas. Asimismo, no

obstante es posible realizar en primer lugar una granulación separada de las masas fundidas de ácido poliláctico individuales y proporcionar una mezcla de granulado. También es concebible una combinación, por ejemplo, que las corrientes de masa fundida se mezclen en primer lugar hasta dar una mezcla homogénea, que a continuación se granula.

5 Preferentemente, pospuesto a los reactores de polimerización está pospuesto al menos un suministro para estabilizadores y/o aditivos, al menos un dispositivo de demonomerización, al menos un dispositivo de granulación, al menos un dispositivo de cristalización y/o al menos un dispositivo de secado.

10 De acuerdo con otra forma de realización ventajosa, al al menos un primer reactor de polimerización y al al menos un segundo reactor de polimerización está pospuesta

15 a) una combinación para al menos partes de las corrientes de polilactida generadas en cada caso con un elemento de mezcla estático así como dado el caso antepuesta al elemento de mezcla estático una posibilidad de adición para estabilizadores y/o aditivos, o

b) en cada caso una posibilidad de adición separada para estabilizadores y/o aditivos, a continuación en cada caso un dispositivo de demonomerización separado, y/o

c) en cada caso un dispositivo de granulación separado así como un mezclador de granulado.

20 Más preferentemente al mezclador de granulado se conecta un dispositivo para la generación de una masa fundida a partir del granulado, preferentemente una extrusora así como un dispositivo para el procesamiento de la masa fundida, en particular un dispositivo de granulación, un dispositivo de cristalización, un dispositivo de secado y/o un dispositivo para la producción de cuerpos de moldeo.

25 Además, la presente invención se refiere a una mezcla de ácido poliláctico que puede prepararse según el procedimiento de acuerdo con la invención.

La mezcla de ácido poliláctico (PLA) se caracteriza por un contenido medio de

30 a) unidades de ácido L-láctico entre el 70 y el 94 % en peso, preferentemente entre el 80 y el 94 % en peso y unidades de ácido D-láctico entre el 6 y el 30 % en peso, preferentemente el 6 y el 20 % en peso o

b) unidades de ácido D-láctico entre el 70 y el 94 % en peso, preferentemente entre el 80 y el 94 % en peso y unidades de ácido L-láctico entre el 6 y el 30 % en peso, preferentemente el 6 y el 20 % en peso .

35 La resistencia a la tracción de la mezcla de ácido poliláctico (PLA) de acuerdo con la invención asciende a este respecto al menos a 60 MPa, al mismo tiempo el alargamiento a la rotura asciende al menos al 5,0 %, medido según la norma DIN EN ISO 527. La mezcla de ácido poliláctico se caracteriza, a este respecto, en particular por una elevada estabilidad, dado que estos valores, es decir, resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura pueden conservarse también en aire húmedo del 90 % de humedad relativa a una temperatura de 40 °C durante al menos 40 30 días.

Una forma de realización preferente de la mezcla de ácido poliláctico se caracteriza por un contenido

45 a) de 1 a 50 partes en peso, preferentemente de 1 a 30 partes en peso de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) con un contenido derivado de unidades de meso-lactida del 15 % en peso al 100 % en peso, preferentemente del 50 al 100 % en peso, y

50 b) de 99 a 50 partes en peso, preferentemente de 99 a 70 partes en peso de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) con un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico o de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) con un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido L-láctico.

55 En este sentido es ventajoso que la mezcla sin adición de agentes nucleantes y aceleradores de cristalización presente un grado de cristalinidad, que se sitúa como máximo un 10 % por debajo del grado de cristalinidad de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) pura polimerizada y cristalizada con un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico o de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) con un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido L-láctico.

60 La mezcla de ácido poliláctico de acuerdo con la invención puede estar presente como mezcla homogénea de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) o como granulado de esta mezcla. Asimismo, la invención comprende la posibilidad de que la mezcla de ácido poliláctico con los contenidos mencionados anteriormente de unidades de ácido L-, D-láctico, y/o PDLLA o PLLA esté presente en forma de una 65 mezcla de un granulado de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de un granulado de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica

en D-lactida (PDLA). Cuando esta mezcla de granulado se funde y homogeneiza, un cuerpo de moldeo producido a partir de ello presenta las propiedades ventajosas descritas anteriormente (resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, etc.).

- 5 La mezcla de ácido polimérico de acuerdo con la invención, descrita anteriormente, puede prepararse a este respecto en particular de acuerdo con el procedimiento descrito al principio.

La presente invención se explica en más detalle mediante las siguientes realizaciones así como las figuras y ejemplos adjuntos, sin limitar la invención a las realizaciones especiales ahí representadas.

10

A este respecto, muestran:

la Figura 1 una primera variante de una conducción de procedimiento de acuerdo con la invención.

15

la Figura 1a una segunda de una conducción de procedimiento de acuerdo con la invención.

la Figura 2 una tercera variante de una conducción de procedimiento de acuerdo con la invención.

20

la Figura 3 una cuarta variante de una conducción de procedimiento de acuerdo con la invención.

la Figura 4 una quinta variante de una conducción de procedimiento de acuerdo con la invención así como

la Figura 4a una sexta variante de una conducción de procedimiento de acuerdo con la invención.

25

Consideraciones previas:

Todos los valores porcentuales son porcentajes de masa.

30

El término unidades de ácido láctico se usa para el grupo de éster de ácido láctico con la masa molar 72 Da, que se produce en la lactida y en el ácido poliláctico.

35

El procedimiento de acuerdo con la invención se describe para la materia prima ácido L-láctico usada predominantemente en la práctica. La invención puede aplicarse, no obstante, análogamente también para la materia prima ácido D-láctico.

Por la denominación PLLA debe entenderse a continuación un PLA con un contenido de unidades de ácido L-láctico de más del 94 %. Lo mismo se aplica para la denominación PDLA y el contenido de unidades de ácido D-láctico.

40

La denominación PDLLA se usa para el PLA amorfo con más del 6 % de unidades de ácido D-láctico.

45

En la preparación de PLA mediante polimerización por apertura de anillo de lactida se convierte la materia prima ácido láctico por regla general mediante policondensación en un oligómero con una masa molar de 162 hasta aproximadamente 5000 Da. A partir del oligómero se obtiene a continuación mediante depolimerización de ciclación una mezcla de lactida (lactida cruda), que contiene en caso de ácido L-láctico como materia prima predominantemente L-lactida, asimismo no obstante también meso-lactida y D-lactida así como ácido láctico y una serie de oligómeros lineales y cíclicos del ácido láctico. Para preparar a partir de la lactida cruda un PLA técnicamente utilizable, no solo tienen que separarse ácido láctico y oligómeros lineales, sino también meso-lactida y dado el caso D-lactida.

50

La utilidad técnica de PLA depende en gran medida de su punto de fusión y capacidad de cristalinidad, y esta a su vez de su contenido de enantiómeros ópticos. En el caso del PLA compuesto predominantemente por unidades de ácido L-láctico ("PLLA") son estas meso-lactida y D-lactida. En el caso del PLA compuesto predominantemente por unidades de ácido D-láctico ("PDLA") son la meso-lactida y L-lactida. El contenido de PLA en estos isómeros ópticos se determina principalmente mediante la composición de la lactida usada para la polimerización. Meso-y D-lactida en la L-lactida se originan por ejemplo de tal modo que la materia prima L-ácido láctico está contaminada con ácido D-láctico. Asimismo, la meso- y L-lactida en la D-lactida se remontan a la contaminación de ácido D-láctico con ácido L-láctico.

60

Además, sobre todo durante la depolimerización del oligómero se produce una racemización parcial del lactida-enantiómero presente predominantemente. El catalizador usado para la depolimerización y la alta temperatura favorecen la racemización. La racemización transforma unidades de ácido L-láctico en la L-lactida en unidades de ácido D-láctico. En caso de transformación solo de una unidad de ácido láctico en la L-lactida se origina así meso-lactida, en caso de transformación de ambas unidades de ácido láctico se produce la formación de D-lactida. La D-lactida es, por tanto, un producto de la racemización parcial de meso-lactida, esta a su vez de L-lactida. En los procesos de producción técnicos de PLA se tienen en cuenta condiciones del proceso, en particular tiempos de permanencia y temperaturas que mantienen la racemización parcial lo más baja posible. Por tanto, la concentración

65

de la D-lactida en la lactida cruda de estos procesos siempre mucho más baja que la de la meso-lactida.

Se aplica lo análogo para la racemización de D-lactida hasta dar meso- y L-lactida. Aunque las unidades de D en forma de meso-lactida o D-lactida pueden estar contenidas en el PLLA, a continuación solo se habla del contenido de unidades de ácido D-láctico, dado que es analíticamente más fácilmente accesible.

5 El PLLA técnicamente utilizable contiene entre el 0 % y aproximadamente el 6 % de unidades de ácido D-láctico. Las distintas aplicaciones requieren distinto contenido de enantiómeros. Así, se usa para aplicaciones textiles PLLA con del 0 % al 2 %, para láminas y botellas PLLA con del 3 al 4 % de unidades de D, para otras aplicaciones hasta el 6 %.

10 El PLA con más del 6 % de unidades de D por regla general no es cristizable, por lo que no tiene ningún punto de fusión, sino un punto de reblandecimiento, que coincide con la temperatura de transición vítrea. Un PLA de este tipo no es útil para la mayoría de fines técnicos, dado que a diferencia de PLA parcialmente cristalino no tiene resistencia a la conformación por calor ni resistencia a la hidrólisis y las propiedades mecánicas y térmicas son considerablemente menos favorables.

15 El límite del 6 % debe entenderse como límite inferior. En ciertas circunstancias es posible producir PLA cristizable incluso con un contenido de D ligeramente superior. Depende de la forma en que las unidades de D estén presentes en la lactida antes de la polimerización: D-lactida contiene el doble de unidades de ácido D-láctico en la molécula que la meso-lactida. En el caso de un mismo contenido de D, la meso-lactida causa no obstante una depresión del punto de fusión más fuerte en el PLA que la D-lactida, es decir, conduce ya con el 6 % de contenido de D a un PLA amorfo. Si además de la meso-lactida también la D-lactida está presente en la materia prima de la polimerización, aumenta el límite del contenido de D en el que se consigue PLA amorfo a medida que aumenta el contenido de D-lactida. Dado que en caso de una racemización parcial de L-lactida se forma esencialmente más meso-lactida que D-lactida, para un proceso de PLA como aquel en el cual la invención presente está basada se alcanza el límite de PLA amorfo en caso de aproximadamente el 8 % de contenido de D.

20 La lactida cruda procedente de la depolimerización de un oligómero de ácido L-láctico contiene aproximadamente entre el 8 % y el 15 % de unidades de D. La proporción varía en función de la pureza del ácido láctico usado como materia prima, el tipo y cantidad del catalizador de depolimerización, el principio estructural y el número de reactores de depolimerización, la temperatura, la presión y el tiempo de permanencia durante la depolimerización. Para establecer la capacidad de polimerización hasta dar PLA bastaría con separar solo ácido láctico y oligómeros lineales. Este PLA tendría en el mejor de los casos la misma concentración de unidades de D que la lactida cruda. De acuerdo con la experiencia, este PLA contiene incluso aún algo más, dado que también durante la polimerización tiene lugar una pequeña racemización.

30 A partir de un PLA de unidades de L-lactida con el 8-15 % de unidades de D no puede prepararse, por tanto, ningún PLA técnicamente utilizable. Para ello, la meso-lactida y dado el caso la D-lactida también tienen que separarse durante la purificación o su concentración tiene que ajustarse a un valor deseado. Esto conduce en un proceso técnico a uno o varios subproductos que contienen meso- y D-lactida en forma concentrada con respecto al producto principal L-lactida. Dado que meso- y D-lactida no pueden separarse claramente del producto principal L-lactida, el subproducto contiene también L-lactida, lo que aumenta la proporción de subproducto.

45 El proceso se acuerdo con la invención aumenta el rendimiento de PLLA técnicamente utilizable en un procedimiento de la polimerización por apertura de anillo haciendo que puedan usarse subproductos que contienen meso- y D-lactida para la preparación de PLA.

50 Se descubrió que un PLA cristizable se origina cuando meso-lactida polimerizada o una fracción rica en meso-lactida (PDLLA) polimerizada se añade a un PLA (PLLA) compuesto principalmente por L-lactida en la masa fundida. De manera sorprendente se descubrió que una mezcla que contiene del 6 % al 30 % de unidades de ácido D-láctico tiene esencialmente las mismas propiedades técnicas que el PLLA usado como componente de la mezcla. A este respecto deben observarse ciertos límites en la relación de mezcla y la masa molar (determinable a través de la viscosidad intrínseca IV) del PDLLA. La mezcla tiene en el marco de la precisión de medición el mismo punto de fusión, más bien una mayor velocidad de cristalización, misma resistencia, alargamiento, módulo de elasticidad, resistencia al impacto y resistencia a la hidrólisis. Tampoco se ve afectada la procesabilidad, por ejemplo para hilos, láminas, artículos sometidos a embutición profunda o piezas moldeadas por inyección.

60 Esto se aplica para una proporción de la meso-lactida polimerizada o de la fracción que contiene meso-lactida (PDLLA) del 1 % al 50 % en la mezcla, preferentemente del 1 % al 30 %. Una proporción del 30 % normalmente no se supera cuando solo el subproducto que contiene D se procesa en una y la misma instalación de la manera de acuerdo con la invención. No obstante, también es posible combinar los subproductos que contienen D de varias instalaciones de PLA, preferentemente adyacentes, en una instalación y procesarlos con el procedimiento de acuerdo con la invención. En este caso son posibles proporciones de PDLLA en la mezcla de hasta el 50 %.

65 El PLLA compuesto predominantemente por unidades de L-lactida tiene a este respecto un contenido de unidades de D-lactida del 0 % al 6 %. La fracción rica en meso-lactida tiene una proporción de meso-lactida entre el 15 y el

100 %, preferentemente entre el 50 y el 100 %.

La invención pudo aumentar considerablemente el rendimiento de PLA en un procedimiento, que se compone de las etapas

- 5 1. Policondensación del ácido láctico hasta dar un oligómero
2. Depolimerización de ciclación del oligómero hasta dar lactida
3. Purificación de la lactida
4. Polimerización por apertura de anillo hasta dar PLA
- 10 5. Estabilización y demonomerización del PLA

Esto se aplica también en un procedimiento, que en la primera etapa genera el oligómero a través de una poliesterificación de ésteres de ácido láctico tales como ésteres metílicos o etílicos del ácido láctico y por lo demás usa también las etapas 2 a 5.

- 15 El aumento de rendimiento de acuerdo con la invención de PLA se aplica también en un procedimiento que está dirigido a la preparación y venta de lactida polimerizable, que está separada espacialmente de la polimerización de la lactida. En este caso, ambas fracciones de lactida purificadas se almacenan temporalmente de manera adecuada, se transportan al lugar de la polimerización, separas ahí entre sí se polimerizan hasta dar PLLA y PDLLA y se mezclan los dos polímeros entre sí en la masa fundida.

- 20 La purificación de la lactida se efectúa a este respecto mediante rectificación o mediante recristalización a partir de la masa fundida o a partir de una solución. También las combinaciones de rectificación y recristalización son adecuadas para este fin, véase por ejemplo el documento WO 2009/030395 A1.

- 25 Los métodos de purificación mencionados se operan de tal modo que a este respecto se origina una primera fracción que contiene predominantemente L-lactida, así como una segunda fracción, que contiene del 15 al 100 % de meso-lactida. A esta segunda fracción pueden añadirse otras fracciones que se originan en ciertas circunstancias en la purificación, las cuales contienen D-lactida y/o meso-lactida en una forma enriquecida en comparación con la primera fracción.

- 30 Tanto la rectificación como la recristalización ofrecen varias posibilidades de influir en la cantidad y la composición de las dos fracciones y de ajustarlas a valores deseados. La capacidad de ajuste encuentra sus límites naturales en los balances de masa, en este caso en particular de los enantiómeros de la lactida. Por ejemplo, una mayor pureza de la primera fracción con respecto a L-lactida conduce por fuerza a un menor rendimiento en esta fracción así como a un desplazamiento de la meso-lactida a la segunda fracción, cuya cantidad aumenta a este respecto.

- 35 Así se ajusta la primera fracción en función del fin de uso previsto del PLLA preparado a partir de ello a un contenido de D entre el 0 y el 6 %, componiéndose la proporción de D de meso- y/o D-lactida y calculándose sumando la proporción de D-lactida y la mitad de la proporción de meso-lactida. Por tanto, la composición de la segunda fracción ya no puede seleccionarse de manera tan libre como la de la primera fracción. Está limitada por la composición de la lactida cruda, por el balance de masa de los enantiómeros de lactida y la selectividad de los métodos de purificación usados. Dentro de los límites mencionados, todavía puede ser influenciada por el diseño y operación de rectificación y/o recristalización. La segunda fracción puede adoptar así un contenido de meso-lactida entre el 15 % y el 100 %, siendo preferente el intervalo entre 50 y 100 %. El resto se compone de L- y D-lactida.

- 45 En la purificación se ajusta de manera ventajosa el contenido de grupo carboxilo de la segunda fracción que contiene meso-lactida a un valor por debajo de 10 mmol/kg, preferentemente por debajo de 5 mmol/kg, de manera especialmente preferente por debajo de 3 mmol/kg. Con esta pureza puede llevarse la fracción mediante polimerización por apertura de anillo con un catalizador adecuado a un I.V. de 0,8 a 1,80. Los catalizadores adecuados son los mismos que para la polimerización de L-lactida en la masa fundida.

- 50 La primera fracción que contiene predominantemente L-lactida se polimeriza de manera conocida mediante apertura de anillo hasta un I.V. entre 1,0 y 2,0 (véase, por ejemplo, el documento WO 2009/030397 A1).

- 55 La Figura 1 muestra un esquema de un proceso total continuo de la preparación de la mezcla de poli-lactida (PLA) partiendo de ácido láctico. El procedimiento se subdivide, a este respecto, en las siguientes etapas parciales, que se presentan a continuación en detalle.

#### 60 1. Concentración de ácido láctico

- 65 El material de partida para el proceso es ácido láctico o una solución acuosa de ácido láctico. A este respecto, el contenido de ácido láctico debería ser superior al 80 % en peso. Preferentemente, a este respecto la concentración de ácido láctico asciende a más del 90 %, porque el agua debería retirarse antes de la polimerización. La separación de agua y ácido láctico se realiza a este respecto en una columna de rectificación 101. A este respecto se aplica un vacío a través de una boquilla de succión 130, el agua obtenida en forma de vapor se condensa y se extrae a través de otra tubuladura 103 por el lado del cabezal. El suministro del ácido láctico se efectúa a este respecto de manera

continua a través de otra tubuladura 102. El destilado es agua pura, el producto obtenido por el lado del cárter es ácido láctico con una concentración de más del 99 % en peso.

5 Además de la separación del agua desde el material original (ácido láctico), la columna de rectificación 101 también sirve para separar los vapores de los reactores de precondensación 105a y 105b. Las corrientes de vapor se componen, a este respecto, de ácido láctico, ácido lactoilláctico, dilactida y agua. El agua se extrae por el lado del cabezal, el ácido láctico y sus derivados entran en el cárter de la columna de rectificación 101 y, desde allí, junto con el ácido láctico concentrado, en el primer reactor de policondensación 105a.

## 10 2. Policondensación

El ácido láctico concentrado se transfiere en una serie de dos reactores 105a y 105b mediante policondensación a un prepolímero u oligómero. La policondensación tiene lugar bajo dos presiones y temperaturas distintas para optimizar la conversión de reacción. En un primer reactor 105a, las condiciones están seleccionadas de tal modo que la evaporación de ácido láctico está minimizada y al mismo tiempo se simplifica la eliminación de agua. En una segunda etapa de la policondensación, la velocidad de reacción está aumentada debido a una mayor temperatura, al mismo tiempo se reduce la presión para disminuir más la concentración de agua en la masa fundida. La masa molar media (promedio numérico) del prepolímero se sitúa a este respecto entre 500 y 2.000 g/mol.

## 20 3. Depolimerización de ciclación

El prepolímero está en equilibrio químico con el dímero cíclico del ácido láctico, la lactida. Mediante el ajuste de presión y temperatura en el reactor de depolimerización 106 se garantiza que la lactida se forme y evapore continuamente a partir del prepolímero. A este respecto, queda una pequeña proporción de residuo 100 intransferido que se descarta. La corriente de vapor procedente del reactor de depolimerización 106 se compone principalmente de lactida. Agua, ácido láctico y sus oligómeros lineales están presentes solo en pequeñas cantidades. Al reactor de depolimerización 106 pertenece un condensador 104, que condensa parcialmente los vahos de la reacción: El agua y la mayor proporción de ácido láctico permanecen a este respecto en forma de vapor y dejan el dispositivo de condensación 104 sin condensar. El condensado procedente del reactor de depolimerización 106 contiene delante del todo la lactida, El ácido lactoilláctico (el dímero lineal del ácido láctico) y oligómeros cíclicos y lineales superiores. El condensado se denomina también lactida cruda. La lactida está presente en tres formas estereoisoméricas: la L-lactida ópticamente activa y D-lactida así como la meso-lactida ópticamente no activa, a partir de una combinación de una unidad de ácido L- y D-láctico. Para el caso en el que se parte por ejemplo de L-ácido láctico, las unidades de D procedían en parte del educto (dado que este, por ejemplo, presenta un bajo porcentaje de ácido D-láctico), en parte se forman por racemización de L-unidades durante la prepolimerización y depolimerización.

## 35 4. Purificación de lactida

Durante la polimerización por apertura de anillo, el peso molecular alcanzable y por tanto propiedades mecánicas importantes de la polilactida dependen del grado de pureza de la lactida. Los grupos hidroxilo del ácido láctico obtenido como contaminación y el ácido lactoilláctico sirven, a este respecto, como punto de partida de la polimerización. Cuanto mayor es la concentración de los grupos hidroxilo en la lactida, menor será el peso molecular alcanzable del polímero. La concentración de los grupos hidroxilo en la lactida cruda es dado el caso demasiado alta después de la depolimerización de ciclación. La lactida cruda condensada en el dispositivo de condensación 104 se suministra a través de un correspondiente conducto 107 a un dispositivo de purificación 108. Un dispositivo de purificación adecuado es, por ejemplo, una columna de tabique conocida por el documento WO 2009/030395 A1. Con esto puede posibilitarse una separación de la lactida cruda por ejemplo en una fracción rica en meso-lactida y una fracción rica en L-lactida. La fracción rica en meso-lactida se extrae a este respecto en la salida 119 del lado del cabezal, la fracción rica en L-lactida en la salida 120 del lado de la base. Preferentemente se purifica más la fracción rica en meso-lactida con otra columna de rectificación 121 (asimismo descrita en el documento WO 2005/030395 A1). Las corrientes del lado del cabezal, que pueden contener dado el caso aún ácido láctico o agua, etc., se suministran a este respecto al condensador 104, fracciones obtenidas por el lado del cárter o bien a los reactores de precondensación 105 o bien de nuevo a la columna de tabique 108.

## 55 5. Polimerización por apertura de anillo

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención está previsto que las dos fracciones de lactida obtenidas se suministren en cada caso a una polimerización por apertura de anillo separada. La fracción rica en L-lactida se somete a este respecto en un reactor de polimerización 109, 109a, la fracción rica en meso-lactida en un reactor de polimerización 110, 110a separado a una polimerización por apertura de anillo.

La polimerización por apertura de anillo se lleva a cabo en cada caso en un reactor, que está formado por una combinación de un depósito de agitación 109 o 110 y de un reactor de agitación 109a o 110a. En el depósito de agitación 109 o 110 se polimeriza la lactida de baja viscosidad hasta dar PLA con un índice de conversión de aprox. el 50 %. El catalizador y los aditivos se mezclan de manera homogénea introduciéndose en la masa fundida.

En el reactor de agitación 109a o 110a se continúa la reacción de polimerización hasta que se consigue un equilibrio químico entre polímero y monómero. La conversión máxima del monómero asciende aprox. al 95 %. Durante la polimerización se eleva la viscosidad hasta aprox. 10.000 Pas.

5 De acuerdo con la forma de realización representada en la Figura 1, ahora está previsto que las dos masas fundidas de poli-lactida obtenidas se extraigan directamente de los respectivos reactores de agitación 109a o 110a e inmediatamente, es decir, en el estado fundido, se mezclen entre sí. Para ello se combina por ejemplo la corriente 123 extraída del reactor 110a con la corriente de masa fundida de polímero extraída del reactor 109a.

10 A la masa fundida combinada puede añadirse un desactivador 122 adecuado, por ejemplo ácido fosfórico en una concentración adecuada. Preferentemente antes o durante la mezcla de las dos corrientes también se añaden estabilizadores, en particular un desactivador para el catalizador de polimerización.

15 En caso de que se deseen en este punto otros aditivos, por ejemplo estabilizadores de grupo final, agentes nucleantes, aceleradores de cristalización, colorantes, estabilizadores contra la degradación térmica, oxidativa e hidrolítica. No obstante, los estabilizadores y aditivos pueden añadirse también después de la mezcla de las dos corrientes poliméricas.

20 Una homogeneización completa de la masa fundida de polímero se posibilita mediante un mezclador 112 estático dispuesto aguas abajo. El tiempo de permanencia de la masa fundida en el mezclador puede ascender a entre 1 y 20 minutos, siendo preferentes de 3 a 10 minutos.

A continuación se demonomeriza la masa fundida en el vacío y se granula, aplicándose para ello aparatos y máquinas conocidos, por ejemplo extrusora desgasificadora.

## 25 6. Demonomerización

30 Para obtener una polilactida estable, la concentración de monómeros de aproximadamente el 5 % en peso en la masa fundida es demasiado alta. Por ello, debería llevarse a cabo una demonomerización. Esto se consigue mediante una desgasificación de la masa fundida por ejemplo en una extrusora de doble husillo 111.

La extrusora de doble husillo 111 está conectada a este respecto al vacío 130, entremedias puede estar dispuesto otro dispositivo de condensación 104a para recuperar los monómeros.

35 Debido al hecho de que la polimerización por apertura de anillo es una reacción de equilibrio, se añade preferentemente un estabilizador antes de la demonomerización para impedir la recuperación del monómero durante y después de la desgasificación.

## 40 7. Granulación y cristalización

45 A continuación de la demonomerización se extrae la masa fundida de la extrusora 111 y se transfiere a un dispositivo de granulación 113. A este respecto pueden llevarse a cabo tanto granulación por filamentos como granulación subacuática. En ambos casos tiene que cristalizarse el granulado de PLA antes del secado y el envasado. La cristalización 114 se lleva a cabo a temperaturas elevadas y con agitación hasta que el granulado ya no se pega.

50 A continuación puede efectuarse en un dispositivo de secado 115 adecuado un secado del granulado, el producto 116 acabado puede extraerse del secador 115. Un secador de granulado, por ejemplo un secador de cuba con zona de cristalización agitada de acuerdo con el documento USP 5.558.678, cristaliza y seca el granulado, que después está a disposición para el procesamiento posterior. El producto 116 que se origina es parcialmente cristalino y contiene a este respecto del 6-30 % unidades de ácido D-láctico.

55 De acuerdo con esta forma de realización preferente de la invención, las dos fracciones se polimerizan entre sí por separado, por ejemplo en dos líneas paralelas separadas entre sí de una instalación de polimerización. Ambas corrientes de polímero, que después de la polimerización contienen lactida aún no convertida, se juntan y se mezclan entre sí, por ejemplo en un mezclador estático.

60 En las siguientes figuras, las referencias iguales denominan los mismos componentes que en la Figura 1. Para evitar repeticiones se remite en lo que respecta al desarrollo básico del procedimiento a las realizaciones sobre la Figura 1.

65 La forma de realización alternativa representada en la Figura 1a discurre en principio hasta la policondensación de manera idéntica a la conducción del procedimiento como se representa en la Figura 1. A diferencia de la conducción del procedimiento de acuerdo con la Figura 1 tiene lugar, no obstante, una desactivación 122 separada de las corrientes de polímero individuales, que proceden de los reactores 109a o 110a. Asimismo tiene lugar una mezcla separada del desactivador en 112 o 112a así como una demonomerización 111 o 111a separada. Solo a continuación se purifican las dos corrientes de polímero en 123, dado el caso, pueden añadirse también otros

aditivos en 122. Preferentemente, antes de la entrega de la corriente de polímero al dispositivo de granulación 113 se lleva a cabo de nuevo una homogeneización a través de otro elemento de mezcla 112b estático.

5 También en este caso se origina el producto 116 parcialmente cristalino con un contenido de unidades de ácido L-láctico del 6-30 %.

10 En otra forma de realización preferente de la invención (Figura 2), solo una parte 123 de la primera fracción de 109a que contiene predominantemente L-lactida se mezcla después de la polimerización con la segunda fracción 110a polimerizada, rica en meso-lactida. La mezcla y la corriente parcial no mezclada se demonomerizan, granulan, cristalizan, secan y envasan por separado. Una instalación que funciona según esta forma de realización, puede generar dos tipos de producto distintos al mismo tiempo: un PLLA 117 con del 0-6 % de contenido de D y un PLA 116 parcialmente cristalino con del 6-30 % de contenido de D de acuerdo con la invención. En el caso de que la corriente parcial ramificada para la mezcla con la corriente de PDLLA se aproxime a cero, puede prepararse con una instalación según la forma de realización 2 además del PLLA en lugar del PLA 116 parcialmente cristalino de acuerdo con la invención también el PDLLA 118 amorfo. A este respecto, la cristalización 114a no es eficaz.

20 En otra forma de realización de la invención (Figura 3), una parte de la segunda fracción rica en meso-lactida después de la polimerización 110a con una parte de la primera fracción 109a polimerizada, que se compone principalmente de L-lactida se mezcla, demonomeriza, cristaliza, seca y envasa. Las dos corrientes parciales no mezcladas de la primera y segunda fracción polimerizada se separan de ello y separadas entre sí se demonomeriza. La corriente parcial cristalizante (en la Figura 3 la línea de producto del medio) se procesa de la misma manera que se describe en la forma de realización según la Figura 1. La corriente parcial no cristalizante de la fracción rica en meso-lactida polimerizada forma después de la granulación un granulado amorfo, que se seca y envasa por debajo de su punto de reblandecimiento (punto de transición vítrea). Es adecuada para aplicaciones especiales en las que se desea un punto de fusión bajo, por ejemplo para láminas termosellables. Una instalación que funciona según esta forma de realización, puede generar tres tipos de producto distintos al mismo tiempo: un PLLA 117 según el estado de la técnica, un PDLLA 118 amorfo con del 6-60 % de proporción de D con un punto de reblandecimiento por debajo de 60 °C, y un PLA 116 parcialmente cristalino con del 6-30 % de proporción de D.

30 En todas las formas de realización de las Figuras 1, 1a, 2 y 3 puede suministrarse la masa fundida de PLA también sin granulación, etc., directamente para el procesamiento posterior, por ejemplo a fibras, láminas o artículos moldeados por inyección. Si el procesamiento directo se selecciona dependiendo en primera instancia de si la capacidad de la instalación de polimerización coincide con la capacidad de la instalación de procesamiento. En la mayoría de los casos, la capacidad de polimerización será no obstante esencialmente mayor que la del procesamiento, de modo que se prefiere el camino a través del granulado. No obstante, es posible procesar solo una parte de la capacidad de la instalación de polimerización directamente a partir de la masa fundida y suministrar la capacidad restante a una granulación.

40 En otra forma de realización, las dos corrientes de polímero según la Figura 4 separadas entre sí se polimerizan, estabilizan, demonomerizan, granulan y se secan. A continuación se mezclan entre sí los granulados en un mezclador de granulado 124. En caso necesario, después del almacenamiento intermedio, la mezcla de granulado 125 puede transportarse al procesador, donde se funde y homogeneiza. La masa fundida se procesa adicionalmente entonces por ejemplo hasta dar fibras, láminas o artículos moldeados por inyección.

45 Como alternativa o también al mismo tiempo, los dos tipos de PLA 117 y 118 granulados se transportan separados al lugar de la instalación de procesamiento y allí se mezclan, se funden en una extrusora y se homogeneizan y se procesan hasta dar láminas, fibras o artículos moldeados por inyección.

50 La mezcla de las dos fracciones granuladas puede ocurrir opcionalmente ya en el lugar de la preparación del polímero o en el lugar del procesamiento adicional. Las propiedades de acuerdo con la invención de la mezcla se consiguen, no obstante, solo después de la fusión, mezcla y homogeneización en la masa fundida.

55 La mezcla de acuerdo con la invención de los tipos de PLA puede prepararse según la Figura 4a aún en la instalación de producción de PLA. A este respecto, los granulados 117 y 118 en una relación de cantidad deseada (mediante ajuste o regulación de las corrientes 123 y 123a) se mezclan entre sí 124, se funden conjuntamente 126 y se homogeneizan. La masa fundida a continuación se granula 113d de nuevo, se cristaliza 114d, se seca 115d y el granulado 116 de acuerdo con la invención se transporta al lugar del procesamiento posterior. No obstante, también es posible un procesamiento directo 128 de la masa fundida 127 por ejemplo hasta dar fibras, láminas y artículos moldeados por inyección 129.

60 Esta forma de realización tiene ventajas si la relación de cantidad se puede seleccionar libremente al mezclar las dos corrientes parciales. La corriente parcial más pequeña, la fracción rica en meso-lactida polimerizada, puede almacenarse temporalmente como granulado de manera cómoda y sin pérdida de calidad. De esta manera pueden generarse con complejidad en cuanto a aparatos menor que en la forma de realización según la Figura 3 tres distintos tipos de PLA: un PLLA 117 según el estado de la técnica con del 0-6 % de proporción de D, un PLA 116 parcialmente cristalino según la presente invención con del 6-30 % de proporción de D y un PLA amorfo con del 6-

60 % de proporción de D 118 para aplicaciones especiales de baja fusión.

Esta forma de realización puede ser ventajosa también cuando en la instalación solo está a disposición una cadena de polimerización. Esta se usa de manera alterna para la polimerización de la primera y la segunda fracción de lactida, almacenándose temporalmente la fracción actualmente no polimerizada. Las fracciones de lactida pueden almacenarse temporalmente en forma líquida (tal como por ejemplo se describe en el documento EP 2 161 263 A1) o, después de la granulación, en forma sólida.

Los procesos representados en las Figuras 1 a 4 pueden entenderse como ejemplos, especialmente en lo que respecta al tipo y la disposición de dispositivos de purificación y mezcladores y el lugar para la adición de estabilizadores y aditivos. Todos los otros tipos y disposiciones de dispositivos de purificación así como todos los lugares adecuados para la adición de estabilizadores y aditivos, que cumplen el fin de la invención, se incluyen en este caso.

La mezcla de PLA de acuerdo con la invención con un contenido de D del 6,0 hasta aproximadamente el 30 % puede usarse de igual manera que un PLLA con un contenido de D entre el 0 % y el 6,0 %, es decir, por tanto, para la producción de artículos de envasado transparentes u opacos, tales como láminas no estiradas y estiradas mono- o biaxialmente, láminas sometidas a embutición profunda, botellas, y de piezas moldeadas por inyección, fibras e hilos.

Para los siguientes ejemplos se usan los métodos analíticos indicados.

#### Métodos analíticos

##### *1. Determinación del punto de fusión de PLA con el método de DSC*

En un aparato de DSC 7 de Perkin Elmer se calienta la muestra pesada se calienta con una velocidad de calentamiento de 5 K/min de 0 °C hasta 250 °C, se enfría hasta 0 °C y se calienta una segunda vez hasta 250 °C. Los efectos de calor endotérmico o exotérmico que se producen se registran sobre la temperatura y las variables características, como el punto de fusión, el punto de transición vítrea, la entalpía de fusión con el software interno del aparato. El punto de fusión y la temperatura de transición vítrea se toman en el segundo proceso de calentamiento.

##### *2. Determinación del grado de cristalinidad según el método de DSC*

La muestra se trata como se describe en 1. Para calcular el grado de cristalinidad se divide la entalpía de fusión medida en el primer proceso de calentamiento de la muestra por el calor de fusión de la fase cristalina pura (100 % de PLA cristalino). Este asciende a 91 +/- 3 J/g según M. Pyda et al., J. Chem. Thermodynamics 36 (2004) 731. El grado de cristalinidad es el cociente entre la entalpía de fusión de la muestra y el PLA cristalino al 100 %.

##### *3. Determinación de la concentración de L-, D- y meso-lactida en una mezcla de lactida*

La muestra de lactida se disuelve en una mezcla de 90/10 ml/ml de n-hexano/etanol. Los componentes disueltos se separan con HPLC sobre una columna quiral y se analizan con un detector de UV a 223 nm.

##### *4. Determinación del contenido de unidades de ácido L- y D-láctico en PLA y lactida*

Una muestra de PLA o un oligómero de PLA se hidroliza con 1-n de soda cáustica en ebullición en el flujo de retorno y se neutraliza tras la refrigeración. La muestra neutralizada se mezcla con una solución de sulfato de cobre de 3 milimolares en la relación de 1/9 ml/ml y se separa en los componentes con HPLC en una columna estereoscópica, que se analizan a continuación con un detector de UV a una longitud de onda de 238 nm.

##### *5. Determinación de las masas molares y de la polidispersidad con cromatografía en gel*

Se usó un aparato de GPC de WEG Dr. Bures, con las columnas PLgel 5 µm 100.000, PLgel 5 µm 10.000, PLgel 5 µm 100 y un detector de índice de refracción. El disolvente fue diclorometano. El promedio numérico y el promedio de peso de la masa molar, así como la polidispersidad, fueron evaluados con el software ParSEC Chromatography.

##### *6. Determinación de la viscosidad intrínseca (I. V.) de PLA*

La cantidad pesada de polímero se disuelve en un volumen definido de cloroformo. En un viscosímetro capilar de Ubbelohde, que se encuentra en un baño de agua termostático ajustado a 20 °C +/-0,1 °C, se mide el tiempo de ciclo de la solución y del disolvente puro. El cociente de los dos es la viscosidad relativa de la solución. Se convierte con el método de punto único según J. Dorgan et al., J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics, vol. 43,3100-3111 (2005), en la viscosidad intrínseca (I.V.).

##### *7. Determinación de la concentración de grupos carboxilo de lactida*

La muestra de lactida se disuelve en metanol. A continuación se titula la solución a 20 °C con solución de KOH de alcohol bencílico 0,1 N. El punto final se capta potenciométricamente.

#### 8. *Cristalización inducida térmicamente de granulado de PLA*

5 10 g de granulado de PLA, con un peso máximo de un solo grano de 30 mg, que se encuentra en el estado amorfo, se cristaliza en una estufa de secado al vacío a 120 °C y a una presión inferior a 1 mbar durante 24 horas. Después del enfriamiento de la muestra, el grado de cristalinidad se mide con DSC (véase 2.).

## 10 Ejemplos

### Ejemplo 1: Preparación de acuerdo con la invención de la mezcla

15 Una instalación piloto continua para la producción de granulado de PLA se construye a partir de ácido láctico de acuerdo con la Figura 1: el ácido láctico con una proporción de agua del 10 % (102) se deshidrata en una columna de rectificación. El ácido aproximadamente al 100 % entra en una cascada de reactor (105 a, 105 b) de dos pasos en la que un oligómero con una masa molecular de 800 Da se origina por policondensación. El agua formada químicamente se evapora bajo vacío junto con una parte del ácido láctico no reaccionado. Para recuperar el ácido láctico, el vapor se devuelve a la columna de rectificación 101. Ahí se retira el agua (103) resultante en el cabezal del proceso. El oligómero de 105 b va a otro reactor 106, donde bajo la influencia de la temperatura y un catalizador, mediante depolimerización de ciclación se origina lactida, que se evapora al vacío y se licua en un condensador 104. Los restos en ácido láctico y agua a este respecto se separan (103). En la depolimerización se origina un residuo que contiene además de oligómeros del ácido láctico productos de descomposición térmica. Este residuo se elimina mediante la opción de eliminación 100 y se desecha.

25 La lactida cruda 107 generada mediante depolimerización de ciclación contiene el 82,4 % de L-lactida, el 3,4 % de D-lactida y el 14,2 % de meso-lactida. El contenido de ácido láctico y oligómeros lineales se capta mediante la concentración de grupos carboxilo, que asciende en este caso a 140 mmol/kg. La purificación de la lactida cruda generada se produce en una columna de rectificación 108, que se describe en más detalle en el documento WO 30 2009/030395 A1. La presión en el cabezal de la columna asciende a 22 mbar. La lactida cruda se suministra a una altura media. En el cabezal de la columna se acumulan los componentes más bajos de la lactida cruda, sobre todo restos de agua y ácido láctico. Los oligómeros cíclicos lineales y superiores del ácido láctico se acumulan en el cárter de la columna. Estos vuelven a la policondensación 105a. La fracción que contiene predominantemente L-lactida se extrae como corriente lateral 120. Contiene el 93,4 % de L-lactida, el resto se compone en un 3,1 % de D- 35 y en un 3,5 % de meso-lactida. La concentración de grupos carboxilo asciende a 11 mmol/kg, con la que se polimeriza la fracción sin purificación adicional. Esto ocurre después de la adición del catalizador octoato de estaño(II) en una cascada de reactor compuesta por dos reactores de funcionamiento continuo 109 y 110. La polimerización se conduce a una temperatura final de 185 °C hasta un I.V. de 1,85 y una conversión del 97,5 %.

40 La fracción 119 enriquecida con meso-lactida se extrae asimismo como corriente lateral de la columna 108, en el que el lugar de extracción está dispuesto correspondientemente al punto de ebullición inferior de meso-lactida en comparación con la L-lactida por encima del lugar de extracción de la fracción de L-lactida 117. Esta segunda fracción contiene el 50,6 % de meso-lactida y el 47,6 % de L-lactida. Debido a su mayor proximidad al cabezal de columna, también contiene 20 mmol/kg de grupos carboxilo.

45 Esta fracción se separa adicionalmente en una segunda columna de rectificación 121. La columna funciona a una presión de 15 mbar en el cabezal. Una fracción polimerizable se extrae como corriente lateral. Contiene el 56,7 % de meso-lactida además del 42,0 % de L-lactida y el 1,3 % de D-lactida. La concentración de los grupos carboxilo asciende a 6 mmol/kg. Esta fracción se polimeriza en una cascada de reactor a partir de dos reactores de flujo 50 continuo a una temperatura final de 150 °C hasta un contenido monomérico residual del 4 % y un I.V. de 0,95 g/dl. Como catalizador de polimerización sirve el octoato de estaño(II).

Esta corriente de fusión se une con la corriente de fusión de la polimerización de la fracción que contiene predominantemente L-lactida y se presiona mediante un mezclador estático 112. La proporción de la corriente de 55 fusión producida a partir de predominantemente meso-lactida en la mezcla asciende al 12 %. Antes del mezclador estático, se añade ácido fosfórico a la masa fundida como desactivador para el catalizador. A continuación, la masa fundida se demonomeriza (111) al vacío y se procesa en una máquina de granulación mediante enfriamiento brusco con agua hasta dar granulado. Los gránulos se cristalizan y secan (115) en un secador de eje continuo con zona de cristalización (114) a 120 °C y se envasan después de enfriarse por debajo de 50 °C. La lactida separada en la 60 demonomerización al vacío se suministra tras la condensación (103) a la columna 108.

El granulado tiene un punto de fusión de 161,2 °C, un contenido de D del 8,4 % y un grado de cristalinidad (método DSC véase anexo) del 36,7 %.

65 El rendimiento molar de granulado PLA parcialmente cristalino, referido al ácido láctico usado asciende en este ejemplo al 95,0 % del valor teórico (mol de unidades de ácido láctico en el PLA por mol de ácido láctico usado). El

mismo proceso tendría sin el procedimiento de acuerdo con la invención (descarte de la fracción de meso-lactida y valoración como pérdida) solo un rendimiento del 83,6 %. Con ello, el ejemplo de acuerdo con la invención conduce a un aumento del 11,4 % en el rendimiento del PLA parcialmente cristalino.

5 **Ejemplo 2:** Preparación de acuerdo con la invención de la mezcla

La instalación piloto de acuerdo con el ejemplo 1 se usa con el mismo ajuste que en el ejemplo 1. Solo el ajuste de la segunda columna de rectificación se modifica de tal modo que se origina una mayor cantidad de fracción de meso-lactida polimerizable como corriente lateral que en el ejemplo 1. La fracción contiene el 40,2 % de meso-lactida además del 58,4 % de L-lactida y el 1,4 % de D-lactida. La concentración de los grupos carboxilo asciende a 3 mmol/kg.

Esta fracción se polimeriza en una cascada de reactor a partir de dos reactores de flujo continuo a una temperatura final de 150 °C hasta un contenido monomérico residual del 3,5 % y un I.V. de 1,45 g/dl. Como catalizador de polimerización sirve el octoato de estaño(II). Este PDLLA se mezcla con el PLLA polimerizado en paralelo, la proporción del PDLLA en la mezcla asciende al 16,7 %.

El granulado preparado a partir de la mezcla del PLLA con el PDLLA tiene un punto de fusión de 160,1 °C, un contenido de D del 9,5 % y un grado de cristalinidad (DSC) del 36,8 %.

El rendimiento molar de granulado PLA parcialmente cristalino, referido al ácido láctico usado asciende en este ejemplo al 96,0 % del valor teórico (mol de unidades de ácido láctico en el PLA por mol de ácido láctico usado). El mismo proceso tendría sin el procedimiento de acuerdo con la invención (descarte de la fracción de meso-lactida y valoración como pérdida) solo un rendimiento del 80,0 %. Con ello, el ejemplo de acuerdo con la invención conduce a un aumento del 16 % en el rendimiento del PLA parcialmente cristalino.

**Ejemplo comparativo 3:** Preparación separada de PLLA y PDLLA

La instalación piloto del ejemplo 1 se hace funcionar de la misma manera que se describe en el ejemplo 1. El polimerizado (PLLA) preparado predominantemente a partir de L-lactida se mezcla de acuerdo con la Figura 2 no obstante no con el polimerizado (PDLLA) preparado predominantemente a partir de meso-lactida, sino que ambas corrientes de masa fundida se mezclan por separado con el estabilizador ácido fosfórico, se demonomerizan y granulan.

El granulado de PLLA tiene un punto de fusión de 157,6 °C, un contenido de D del 5,4 % y un grado de cristalinidad (DSC) del 42,2 %. El granulado de PDLLA muestra un punto de transición vítrea de 52,4 °C y ningún punto de fusión. El producto es amorfo.

**Ejemplo 4:** Moldeo por inyección, propiedades térmicas y masa molar

PLLA, El PDLLA del ejemplo comparativo 3 y la mezcla con el 12 % de PDLLA del ejemplo 1 se secaron como granulado cuidadosamente y se procesaron sobre una máquina de moldeo por inyección del tipo BOY 22A hasta dar varillas de hombro. El ajuste de la máquina, tal como perfil de temperatura por la extrusora, presión de inyección, fuerza de cierre, etc., se mantuvo igual para las 3 muestras. Con cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) se midió el promedio numérico (Mn) y el promedio de peso (Mw) de las masas molares así como la polidispersidad (PD) de los materiales de partida y de las varillas inyectadas. El método está descrito con más precisión en el anexo.

Muestra	Mn	Mw	PD
PLLA, granulado	80.000	220.000	2,7
PLLA, varilla	74.000	170.000	2,3
PDLLA, granulado	130.000	270.000	2,1
PDLLA, varilla	85.000	200.000	2,3
Mezcla, granulado	100.000	230.000	2,3
Mezcla, varilla	100.000	190.000	1,9

Por medio de termoanálisis diferencial (DSC) se midieron el punto de fusión y el calor de fusión del granulado y de las varillas. Se usaron los valores medidos durante el primer calentamiento de la muestra:

Muestra	Temperatura de fusión [°C]	Calor de fusión [J/g]	Grado de cristalinidad [%]
PLLA, gran.	157,6	38,4	42,2

PLLA, varilla	157,6	33,9	37,3
PDLLA, gran.	(52,4)	0	0
PDLLA, varilla	(52,4)	0	0
Mezcla, gran.	161,2	33,4	36,7
Mezcla, varilla	161,2	33,5	36,8

El PDLLA muestra, como se esperaba, solo una temperatura de transición vítrea (entre paréntesis) y ningún proceso de fusión. El PLLA y la mezcla son muy similares al granulado y en el estado procesado (varilla) en términos de temperatura de fusión y calor de fusión.

5 La resistencia a la deformación por calor de las varillas de hombro se determinó con un ensayo de flexión de tres puntos sobre la deformación de la fibra del borde. Basándose en la norma para la medición del valor HDT-B, se aplicó un esfuerzo de flexión de 0,45 N/mm<sup>2</sup> y se aumentó la temperatura con 2K/min partiendo de la temperatura ambiente. La temperatura a la que se consigue un alargamiento de fibra de borde del 0,2 % es el denominado valor HDT-B.

Muestra	HDT-B [°C]
PLLA, varilla	49
PDLLA, varilla	40
Mezcla, varilla	48

Con ello, la resistencia a la deformación por calor de la mezcla es insignificamente más baja que la del PLLA, mientras que la resistencia a la deformación por calor del PDLLA se sitúa claramente por debajo.

15 **Ejemplo 5: Propiedades mecánicas**

20 Las varillas se comprueban en el ensayo de tracción en una máquina de ensayo universal 1445 de la empresa Zwick. Se usó un sensor de fuerza de 10 kN. La longitud de sujeción ascendió a 100 mm, la velocidad de comprobación a 50 mm/min. Se ajustó una pre-tensión de 0,1 MPa. La **tabla 1** muestra los resultados resistencia, alargamiento y módulo de elasticidad. Se trata de valores medios de 2 a 5 ensayos individuales.

Muestra	Tiempo [días]	Resistencia [MPa]	Alargamiento [%]	Módulo [GPa]
PLLA	0	69,9	5,4	2,9
PDLLA	0	48,4	3,9	2,9
Mezcla	0	70,9	5,5	2,9

25 Mientras que en el PDLLA la resistencia y el alargamiento están claramente reducidos, no hay diferencias significativas entre PLLA y la mezcla. La mezcla del 12 % de PDLLA hasta dar PLLA no repercute, por tanto, en la resistencia y el alargamiento del PLLA.

30 Además de los ensayos de tracción, se llevaron a cabo ensayos de flexión de impacto a temperatura ambiente y a -18 °C. Se usó un péndulo de impacto de la empresa W. Ohst con un martillo con una capacidad de trabajo de 4 J. Las muestras, que se comprueban a -18 °C, se acondicionaron toda la noche en un congelador a esta temperatura. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Muestra	Temperatura	Charpy sin calificar [kJ/m <sup>2</sup> ]	Desviación estándar
PLLA	Temperatura ambiente	31,1	8,0
PDLLA	Temperatura ambiente	18,0	7,0
Mezcla	Temperatura ambiente	28,1	4,0
PLLA	-18 °C	27,1	5,0
PDLLA	-18 °C	15,0	2,8
Mezcla	-18 °C	26,1	4,8

35 **Ejemplo 6: Influencia en la resistencia a la hidrólisis**

Varillas de hombro moldeadas por inyección de PLLA, PDLLA y una mezcla de PLLA y el 12 % de PDLLA como en el ejemplo 2 se almacenaron en una cámara climática KPK 400 de la empresa feutron a 40 °C y el 90 % de humedad de aire relativa. Cada 10 días se extrajeron muestras de cada variedad de PLA y se probaron en un ensayo de tracción en una máquina de ensayo universal 1445 de la empresa Zwick. Los resultados están contenidos en la **tabla 3**.

5

**Tabla 3**

Muestra	Tiempo [días]	Resistencia [Mpa]	Alargamiento [%]	Módulo [GPa]
PLLA	0	69,9	5,4	2,9
PDLA	0	48,4	3,9	2,9
Mezcla	0	70,9	5,5	2,9
PLLA	10	61,1	4,1	2,7
PDLA	10	6,4	3,0	1,0
Mezcla	10	62,5	4,8	2,6
PLLA	21	61,5	3,9	2,8
PDLA	21			
Mezcla	21	61,3	5,6	2,7
PLLA	31	58,9	3,3	2,8
PDLA	31			
Mezcla	31	61,3	5,1	2,8
PLLA	42	59,8	3,1	2,6
PDLA	42			
Mezcla	42	62,9	4,0	2,6

Explicación: ---- no medible

10 El PLLA y la mezcla no se diferencian en la resistencia y el alargamiento en el marco de la exactitud de medición. Esto se aplica para todos los puntos de tiempo del programa de medición. De este modo, la mezcla resulta ser tan resistente a la hidrólisis como el PLLA. El PDLLA, por otro lado, muestra una fuerte pérdida de propiedades después de solo 10 días de almacenamiento y un derretimiento de las barras con propiedades que ya no pueden ser evaluadas después de periodos aún más largos.

15

Lista de referencias

101	columna de rectificación
102	ácido láctico, aprox. al 90 %
103	agua
104, 104a	condensador
105, 105a	cascada de reactor para policondensación
106	reactor para la depolimerización de ciclación
107	lactida cruda
108	dispositivo de purificación para lactida cruda
109, 109a	polimerización 1
110, 110a	polimerización 2
111, 111a, 111b	demonomerización
112, 112a, 112b	mezclador estático

## ES 2 716 299 T3

113, 113a, 113b, 113d	granulación
114, 114a, 114d	cristalización
115, 115a, 115b, 115d	secado
116	granulado de PLA cristalino, 6-30 % D
117	granulado de PLLA cristalino, 0-6 % D
118	granulado de PDLLA amorfo, 6-60 % D
119	segunda fracción (de meso-lactida)
120	1. fracción (sobre todo que contiene L-lactida)
121	dispositivo de purificación para fracción de meso-lactida
122	estabilizadores, aditivos
123, 123a	corriente parcial, desviada para la mezcla
124	mezclador de granulado
125	mezcla de granulado
126	extrusora
127	mezcla fundida
128	procesamiento
129	artículo de PLA acabado
130	vacío
100	posibilidad de extracción de residuos de la depolimerización

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una mezcla de ácido poliláctico (PLA) cristalizable, en el que
- 5 a) se policondensa ácido láctico hasta dar un oligómero,  
 b) se depolimeriza el oligómero hasta dar una lactida cruda,  
 c) la lactida cruda se purifica hasta dar una lactida pura, efectuándose una separación simultánea en una fracción rica en L-lactida con un contenido de como máximo el 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico y una fracción rica en meso-lactida con un contenido de al menos el 15 % en peso de meso-lactida o en una fracción rica en D-lactida con un contenido de como máximo el 6 % en peso de unidades de ácido L-láctico y una fracción rica en meso-lactida con un contenido de al menos el 15 % en peso de meso-lactida,  
 10 d) llevándose a cabo una polimerización por apertura de anillo independiente de la fracción rica en meso-lactida hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de la fracción rica en L-lactida o rica en D-lactida hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA), así como  
 15 e) generar la mezcla de ácido poliláctico (PLA) mediante la mezcla de al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA).
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la mezcla se lleva a cabo de tal modo que para el caso en el que se efectúa una mezcla de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA), el contenido medio de las unidades de ácido D-láctico en la mezcla de ácido poliláctico (PLA) resultante asciende a entre el 6 y el 30 % en peso, preferentemente a entre el 6 y el 20 % en peso y para el caso en el que se efectúa una mezcla de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA), el contenido medio de las unidades de ácido L-láctico en la mezcla de ácido poliláctico (PLA) resultante asciende a entre el 6 y el 30 % en peso, preferentemente a entre el 6 y el 20 % en peso.
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la fracción rica en L-lactida se purifica hasta un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico y/o la masa de moldeo de polilactida rica en L-lactida (PLLA) generada a partir de ello presenta un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico, o la fracción rica en D-lactida hasta un contenido del 0 al 6 % en peso unidades de ácido L-láctico y/o la masa de moldeo de polilactida rica en D-lactida (PDLA) generada a partir de ello presenta un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido L-láctico,  
 30 y/o la fracción rica en meso-lactida se purifica hasta un contenido del 15 al 100 % en peso, preferentemente del 50 al 100 % en peso de meso-lactida y/o la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) generada a partir de ello presenta un contenido derivado de unidades de meso-lactida del 15 al 100 % en peso, preferentemente del 50 al 100 % en peso.
- 35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la fracción rica en L-lactida se purifica hasta un contenido del 94 al 100 % en peso de unidades de ácido L-láctico y/o la masa de moldeo de polilactida rica en L-lactida (PLLA) generada a partir de ello presenta un contenido del 94 al 100 % en peso de unidades de ácido L-láctico,  
 40 o la fracción rica en D-lactida se purifica hasta un contenido del 94 al 100 % en peso de unidades de ácido D-láctico y/o la masa de moldeo de polilactida rica en D-lactida (PDLA) generada a partir de ello presenta un contenido del 94 al 100 % en peso de unidades de ácido D-láctico.
- 45 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** para generar la mezcla de ácido poliláctico (PLA) se mezclan de 1 a 50 partes en peso, preferentemente de 1 a 30 partes en peso de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de 99 a 50 partes en peso, preferentemente de 99 a 70 partes en peso de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o de 99 a 50 partes en peso, preferentemente de 99 a 70 partes en peso de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA).
- 50 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en la etapa de purificación c)
- 55 a) la fracción rica en meso-lactida se purifica hasta un contenido de grupos carboxilo de como máximo 20 mmol/kg, preferentemente como máximo 10 mmol/kg, preferentemente como máximo 5 mmol/kg, de manera especialmente preferente como máximo 3 mmol/kg y/o  
 b) la fracción rica en L-lactida o la fracción rica en D-lactida hasta un contenido de grupos carboxilo de como máximo 10 mmol/kg, preferentemente como máximo 5 mmol/kg.
- 60 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** durante la polimerización por apertura de anillo
- 65 a) de la fracción rica en meso-lactida se genera una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) con una viscosidad intrínseca de 0,80 a 1,80 y/o

b) de la fracción rica en L-lactida o en D-lactida se genera una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) con una viscosidad intrínseca de 1,0 a 2,0.

5 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que antes, durante y/o después de la mezcla de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA)

10 a) se mezclan por adición estabilizantes y/o aditivos,  
 b) se lleva a cabo una demonomerización,  
 c) una refrigeración y/o una granulación y/o  
 d) una cristalización, un secado y una refrigeración en un secador de cuba con zona de cristalización agitada, zona de secado y refrigerador de haz de tubos.

15 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el ácido láctico usado presenta una pureza de isómero de al menos el 95 %, preferentemente de al menos el 99 %.

20 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) inmediatamente después de su preparación independiente por medio de polimerización por apertura de anillo al menos

25 a) se mezclan y se estabilizan en conjunto en un estado fundido, o  
 b) se estabilizan por separado y se demonomerizan así como a continuación se mezclan en un estado fundido, y/o  
 c) se granulan por separado y se mezclan hasta dar una mezcla de granulado.

30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la mezcla en forma fundida generada se procesa inmediatamente o la mezcla de granulado inmediatamente o por separado, en particular hasta dar cuerpos de moldeo, tales como por ejemplo hilos, láminas o artículos moldeados.

35 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el rendimiento molar de la mezcla de ácido poliláctico (PLA), referido al ácido láctico usado, asciende al menos al 95 %.

13. Dispositivo para la preparación de una mezcla de ácido poliláctico (PLA), que comprende

40 a) al menos un reactor de policondensación (105a, 105b) para la generación de oligómeros de ácido láctico mediante policondensación,  
 b) pospuesto al al menos un reactor de policondensación (105a, 105b) al menos un dispositivo para la generación de lactida cruda (106) mediante depolimerización de los oligómeros de ácido láctico,  
 c) pospuesto al al menos un dispositivo para la generación de lactida cruda (106) al menos un dispositivo para la purificación de la lactida cruda (108) hasta dar una lactida pura que posibilita una separación de la lactida cruda en una fracción rica en L-lactida (120), con un contenido de como máximo el 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico, y una fracción rica en meso-lactida (119) con al menos el 15 % en peso de meso-lactida o en una fracción rica en D-lactida, con como máximo el 6 % en peso de unidades de ácido L-láctico, y una fracción rica en meso-lactida con al menos el 15 % en peso de meso-lactida,  
 d) pospuestos al al menos un dispositivo para la purificación del lactida cruda (108) al menos dos reactores de polimerización (109, 109a, 110, 110a) separados, llevándose a cabo en al menos un primer reactor de polimerización (109, 109a) una polimerización por apertura de anillo de la fracción rica en L-lactida o rica en D-lactida (119) hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) y en al menos un segundo reactor de polimerización (110, 110a) una polimerización por apertura de anillo de la fracción rica en meso-lactida (120) hasta dar una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA), así como  
 e) pospuesto a los reactores de polimerización (109, 109a, 110, 110a) al menos un dispositivo para la mezcla (112, 112a, 112b, 124) de al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de al menos una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o al menos de una parte de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA).

60 14. Dispositivo según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** el dispositivo para la purificación de la lactida cruda (108) comprende un dispositivo de purificación adicional (121) para la fracción rica en meso-lactida (119), preferentemente una columna de rectificación o una columna de tabique.

65 15. Dispositivo según una de las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizado por que** el dispositivo para la purificación de la lactida cruda (108) es una columna de tabique con al menos dos salidas laterales (119, 120) y/o un dispositivo para la recristalización de la lactida a partir de una masa fundida o una solución.

16. Dispositivo según una de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizado por que** el dispositivo para la mezcla (112, 112a, 112b, 124) es un mezclador estático para corrientes de masa fundida y/o un mezclador de granulado (124).
- 5 17. Dispositivo según una de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizado por que** pospuesto a los reactores de polimerización está pospuesto al menos un suministro para estabilizadores y/o aditivos (122), al menos un dispositivo de demonomerización (111, 111a, 111b), al menos un dispositivo de granulación (113, 113a, 113b), al menos un dispositivo de cristalización (114, 114a) y/o al menos un dispositivo de secado (115, 115a, 115b).
- 10 18. Dispositivo según una de las reivindicaciones 13 a 17, **caracterizado por que** al al menos un primer reactor de polimerización (109, 109a) y al al menos un segundo reactor de polimerización (110, 110a) está pospuesta
- 15 a) una combinación para al menos partes de las corrientes de polilactida generadas en cada caso con un elemento de mezcla estático (112, 112a, 112b) así como dado el caso antepuesta al elemento de mezcla estático (112, 112a, 112b) una posibilidad de adición para estabilizadores y/o aditivos (122), o
- b) en cada caso una posibilidad de adición separada para estabilizadores y/o aditivos (122), a continuación en cada caso un dispositivo de demonomerización separado (111, 111a, 111b), y/o
- c) en cada caso un dispositivo de granulación separado (113, 113a, 113b) así como un mezclador de granulado (124).
- 20 19. Dispositivo según una de las reivindicaciones 13 a 18, **caracterizado por que** al mezclador de granulado (124) se conecta un dispositivo para la generación de una masa fundida a partir del granulado (126), preferentemente una extrusora así como un dispositivo para el procesamiento de la masa fundida (113d, 114d, 115d, 128), en particular un dispositivo de granulación (113d), un dispositivo de cristalización (114d), un dispositivo de secado (115d) y/o un dispositivo para la preparación de cuerpos de moldeo (128).
- 25 20. Mezcla de ácido poliláctico (PLA) con un contenido medio de
- a) unidades de ácido L-láctico entre el 70 y el 94 % en peso, preferentemente entre el 80 y el 94 % en peso y unidades de ácido D-láctico entre el 6 y el 30 % en peso, preferentemente el 6 y el 20 % en peso o
- 30 b) unidades de ácido D-láctico entre el 70 y el 94 % en peso, preferentemente entre el 80 y el 94 % en peso y unidades de ácido L-láctico entre el 6 y el 30 % en peso, preferentemente el 6 y el 20 % en peso
- caracterizada por** una resistencia a la tracción de al menos 60 MPa y un alargamiento a la rotura de al menos el 5,0 %, conservándose estos valores también en aire húmedo del 90 % de humedad relativa a una temperatura de 40 °C durante al menos 30 días, que puede prepararse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, determinándose la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura por medio de los métodos indicados en la descripción.
- 35 21. Mezcla de ácido poliláctico (PLA) según la reivindicación anterior, **caracterizada por** un contenido de
- 40 a) de 1 a 50 partes en peso, preferentemente de 1 a 30 partes en peso de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) con un contenido derivado de unidades de meso-lactida del 15 % en peso al 100 % en peso, preferentemente del 50 al 100 % en peso,
- y
- 45 b) de 99 a 50 partes en peso, preferentemente de 99 a 70 partes en peso de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) con un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico o de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) con un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido L-láctico,
- 50 presentando la mezcla sin adición de agentes nucleantes y aceleradores de cristalización un grado de cristalinidad que se sitúa como máximo un 10 % por debajo del grado de cristalinidad de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) pura polimerizada y cristalizada con un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico o de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) con un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido L-láctico.
- 55 22. Mezcla de ácido poliláctico (PLA) según una de las dos reivindicaciones anteriores, en forma de una mezcla homogénea de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) o de un granulado de esta mezcla.
- 60 23. Mezcla de ácido poliláctico (PLA) con un contenido medio de
- a) unidades de ácido L-láctico entre el 70 y el 94 % en peso, preferentemente entre el 80 y el 94 % en peso y unidades de ácido D-láctico entre el 6 y el 30 % en peso, preferentemente el 6 y el 20 % en peso o
- 65 b) unidades de ácido D-láctico entre el 70 y el 94 % en peso, preferentemente entre el 80 y el 94 % en peso y unidades de ácido L-láctico entre el 6 y el 30 % en peso, preferentemente el 6 y el 20 % en peso

con un contenido

c) de 1 a 50 partes en peso, preferentemente de 1 a 30 partes en peso de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) con un contenido derivado de unidades de meso-lactida del 15 % en peso al 100 % en peso, preferentemente del 50 al 100 % en peso,

5

y

d) de 99 a 50 partes en peso, preferentemente de 99 a 70 partes en peso de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) con un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido D-láctico o de una masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA) con un contenido del 0 al 6 % en peso de unidades de ácido L-láctico,

10

en forma de una mezcla de un granulado de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en meso-lactida (PDLLA) y de un granulado de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en L-lactida (PLLA) o de la masa de moldeo de ácido poliláctico rica en D-lactida (PDLA).

Fig. 1

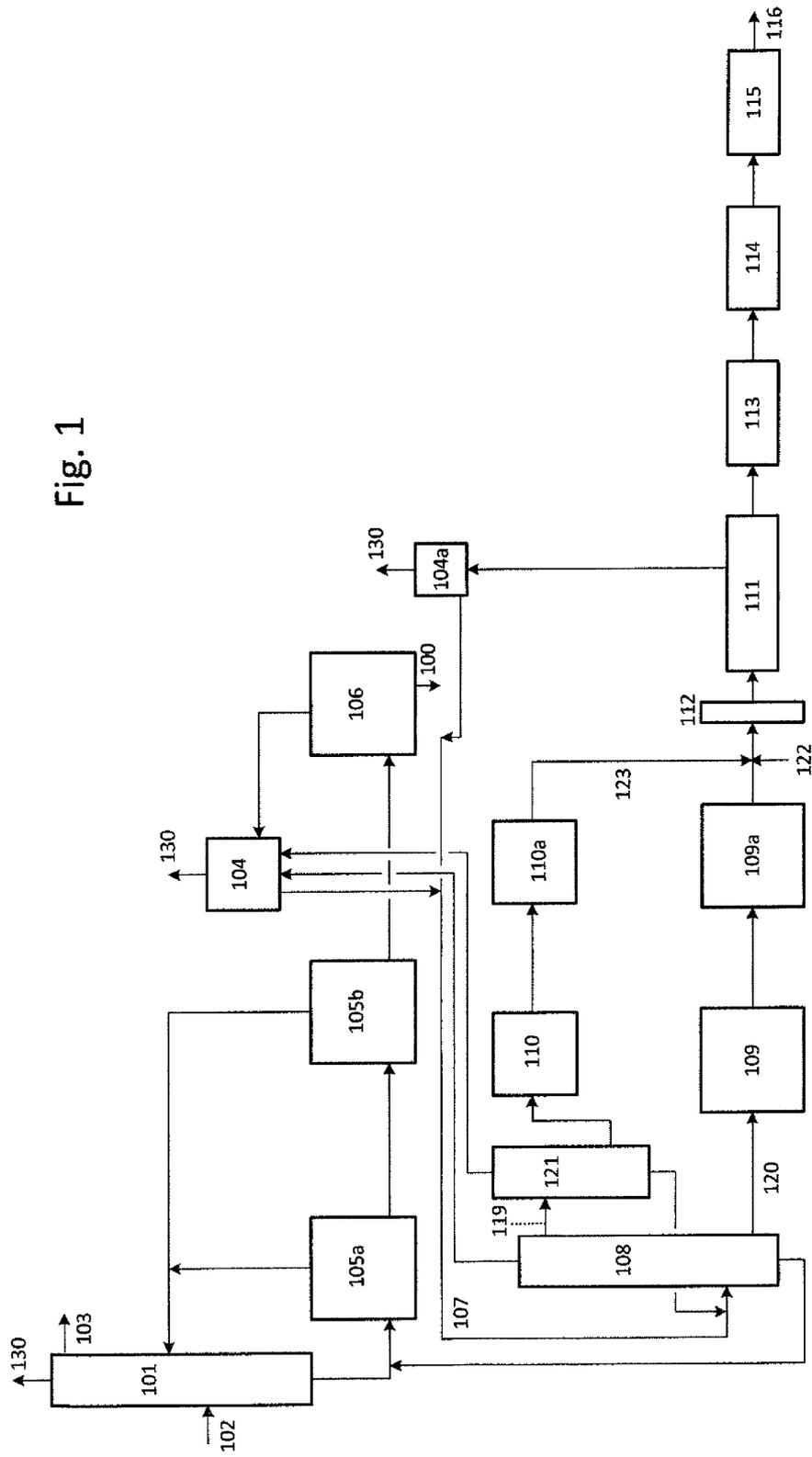


Fig. 1a

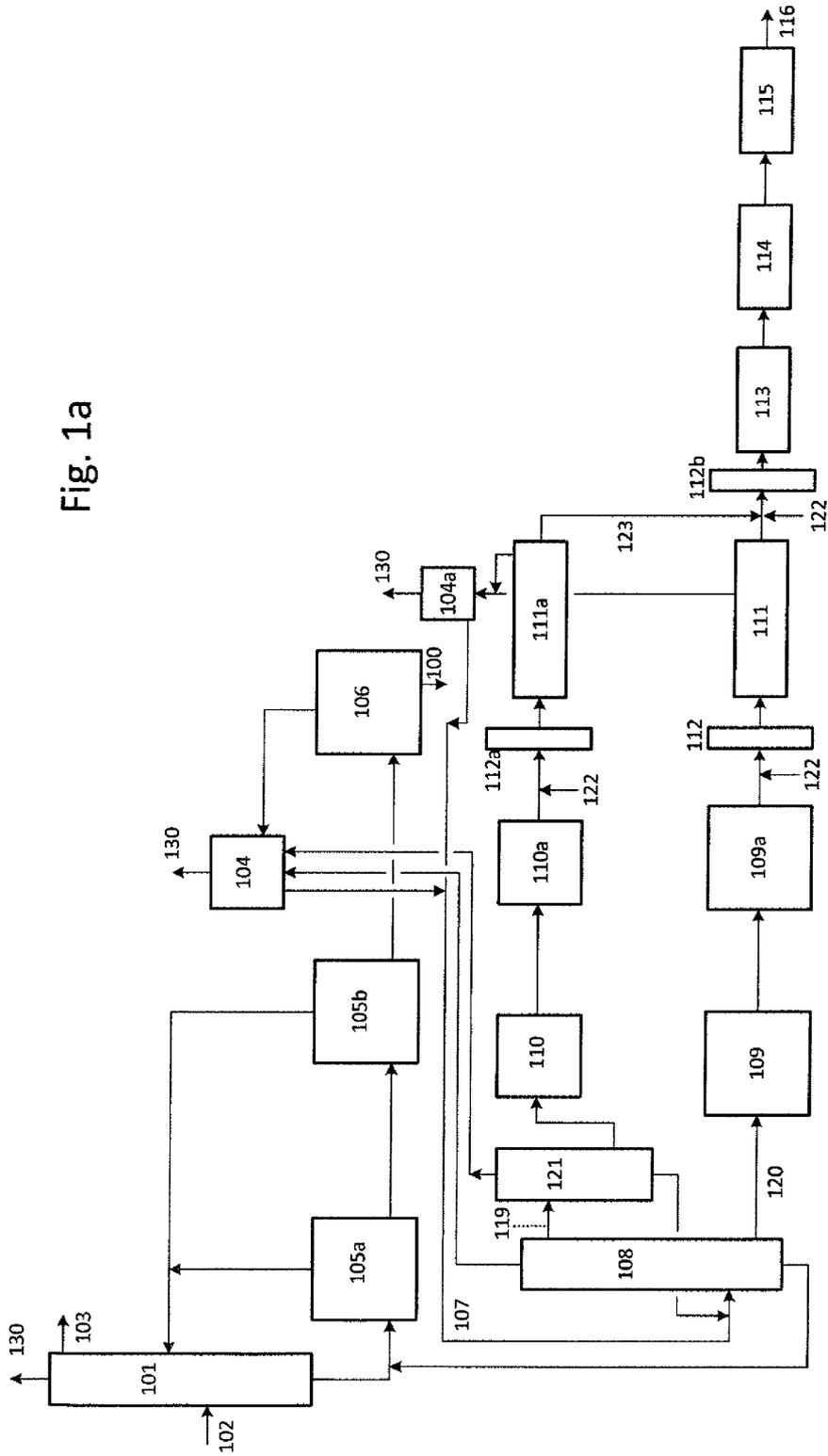




Fig. 3

