

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 609**

51 Int. Cl.:

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2015 PCT/EP2015/069039**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16041722**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2015 E 15750782 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3194468**

54 Título: **Un procedimiento para estabilizar una composición de fase condensada incluyendo un éster cíclico en un proceso de fabricación de un poliéster o de lactida**

30 Prioridad:

17.09.2014 EP 14185228

08.05.2015 EP 15166929

22.06.2015 EP 15173141

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

27.07.2020

73 Titular/es:

SULZER MANAGEMENT AG (100.0%)

Neuwiesenstrasse 15

8401 Winterthur , CH

72 Inventor/es:

COSTA, LIBORIO IVANO;

BRACK, HANS-PETER;

TANCINI, FRANCESCA y

YU, YINGCHUAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 775 609 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

Un procedimiento para estabilizar una composición de fase condensada incluyendo un éster cíclico en un proceso de fabricación de un poliéster o de lactida

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para estabilizar una composición de fase condensada, que contiene i) al menos un éster cíclico polimerizable y ii) al menos un catalizador capaz de catalizar la polimerización del éster cíclico y opcionalmente al menos un iniciador capaz de iniciar la polimerización del éster cíclico en un proceso de fabricación de un poliéster a partir de monómero de éster cíclico o en un proceso de fabricación de lactida a partir de ácido láctico. Además, la presente invención se refiere a una composición de fase condensada obtenible con tal procedimiento y al uso de tal composición de fase condensada.

10 Los ésteres cíclicos, tales como lactida, glicólido, lactonas o similares, son en general muy sensibles a la hidrólisis, que ocurre en presencia de cantidades muy bajas de agua. Los grupos hidroxilo y/o carboxilo, que se forman por la reacción de hidrólisis, o cualquier otra sustancia que contenga grupos hidroxilo y/o carboxilo, que puede estar presente como impurezas en el sistema, pueden actuar como iniciadores de la polimerización, especialmente en presencia de incluso cantidades muy bajas de catalizador. Dependiendo del tipo de mecanismo de reacción, de hecho, tanto los alcoholes como los ácidos pueden actuar como iniciadores en las reacciones de apertura de anillo, como se informa en "Manual de polimerización de apertura de anillo", Dubois, Coulembier, Raquez, Wiley-VCH, 2009 Weinheim. Además, cuando un iniciador y un catalizador, como por ejemplo un compuesto organometálico, están presentes en el sistema, la tasa de polimerización de éster cíclico puede incluso mejorarse aún más. Los ejemplos han sido notificados por Zhang y col. en Journal of Polymer Science - A, 1994, 32, 2965-2970 y por Kowalski y col. en Macromolecules, 2000, 33, 7359-7370.

La polimerización incluso parcial de los ésteres cíclicos, tales como lactida, glicólido, lactona o similares, en presencia de cantidades muy bajas de los iniciadores y/o catalizadores mencionados anteriormente conduce a un aumento de la viscosidad de la composición o incluso a una solidificación de la composición.

25 Un ejemplo, en el que se usa un éster cíclico como material de partida, es un proceso para la polimerización del diéster cíclico de un ácido hidroxialcanoico en el respectivo ácido polihidroxialcanoico. Ejemplos específicos para tales polímeros y ésteres cíclicos que resultan de una polimerización de los mismos son lactida, que es el diéster cíclico del ácido láctico, que conduce después de la polimerización al ácido poliláctico, el glicólido, que es el diéster cíclico del ácido glicólico, que conduce después de la polimerización al poliglicólido, ϵ -caprolactona, que es el monoéster cíclico del ácido 6-hidroxihexanoico, que conduce después de la polimerización a policaprolactona. Estos polímeros son de particular interés, ya que están hechos de recursos renovables y son biodegradables. Además, las propiedades tecnológicas de estos polímeros se acercan bastante a las de los polímeros derivados de recursos basados en fósiles, por lo que estos polímeros se consideran sustitutos altamente prometedores para estos últimos.

30 Por ejemplo, el ácido poliláctico tiene un amplio intervalo de aplicaciones, en el campo biomédico, a saber, p. ej., en implantes quirúrgicos, en películas, tal como p. ej., en envases, en fibras, tal como p. ej., para prendas de vestir, artículos de higiene, alfombras y productos plásticos desechables, tal como p. ej., cubiertos o recipientes desechables. Además, el ácido poliláctico ha encontrado una amplia aplicación en materiales compuestos, tal como en plásticos reforzados con fibra.

40 En general, se conocen dos procedimientos alternativos para sintetizar ácido poliláctico. El primer procedimiento es la policondensación directa de ácido láctico a ácido poliláctico, lo que conduce a un polímero de bajo peso molecular únicamente. El segundo procedimiento es la polimerización de apertura de anillo de lactida, que es el procedimiento preferido hoy en día para la producción industrial de ácido poliláctico. El material de partida del último procedimiento mencionado, a saber, la lactida, se produce comúnmente mediante la fermentación de carbohidratos a partir de biomasa, tales como almidón, azúcar o maíz que dan como resultado ácido láctico, mediante la oligomerización a continuación del ácido láctico y sometiendo a continuación los oligómeros a una reacción de despolimerización para obtener lactida. Después de la purificación, la lactida se polimeriza en presencia de un catalizador y opcionalmente un iniciador para formar ácido poliláctico de alto peso molecular. La lactida sin reaccionar debe eliminarse después de la polimerización a una concentración final de menos de al menos el 0,5% en peso, para obtener un producto de calidad comercializable. Tal eliminación de lactida sin reaccionar se puede lograr por medio de al menos una etapa de desvolatilización realizada a temperatura elevada y presión reducida. Por ejemplo, se puede realizar un proceso de desvolatilización en dos etapas para obtener el grado requerido de eliminación de lactida y obtener así un polímero que tenga la calidad requerida. Para detener la reacción de polimerización, generalmente se agrega un inhibidor al producto polimérico al final de la polimerización y antes o después de la primera etapa de desvolatilización. Para maximizar el rendimiento del producto polimérico por cantidad de alimentación de lactida, generalmente la lactida sin reaccionar se recupera después de la desvolatilización, p. ej., por condensación, entonces, opcionalmente, el producto condensado se purifica y después el producto condensado se recicla en la reacción de polimerización.

55 El documento US 5.770.682 describe un procedimiento para preparar un ácido poliláctico que comprende las etapas de i) llevar a cabo una polimerización de apertura de anillo de lactida en presencia de un catalizador para la polimerización de apertura de anillo de la lactida a ácido poliláctico, ii) agregar un compuesto capaz de inactivar el catalizador a la mezcla de reacción resultante y iii) reducir la presión en un reactor que contiene la mezcla de reacción

y/o permitir que un gas inerte pase a través del reactor para eliminar lactida inalterada del ácido poliláctico por desvolatilización, donde el compuesto capaz de inactivar el catalizador se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido fosforoso, derivados del mismo y compuestos de aluminio. Se realizan dos etapas posteriores de desvolatilización y las corrientes de vapor enriquecidas en lactida se reciclan al reactor de polimerización. Sin embargo, en este procedimiento, la lactida no purificada se devuelve al reactor de polimerización, de modo que las impurezas, tales como los subproductos, así como el catalizador de polimerización y el iniciador de la polimerización que pueden desvolatilizarse junto con la lactida, también se reciclan de nuevo al reactor y se enriquecen en la mezcla de reacción de una manera no controlable.

El documento WO 2012/110117 A1 describe un procedimiento similar para preparar un ácido poliláctico que sin embargo hace uso de una purificación de la corriente de lactida reciclada por cristalización. Más específicamente, el procedimiento descrito en el documento WO 2012/110117 A1 comprende las etapas de i) realizar una polimerización de lactida con apertura de anillo usando un catalizador y un compuesto asesino del catalizador o un aditivo de recubrimiento final para obtener un ácido poliláctico crudo que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de al menos 10.000 g/mol, ii) purificar el ácido poliláctico crudo eliminando y separando los compuestos de bajo punto de ebullición que comprenden lactida e impurezas del ácido poliláctico crudo mediante la desvolatilización de los compuestos de bajo punto de ebullición como una corriente de fase gaseosa, iii) purificar la lactida procedente de la desvolatilización y eliminar las impurezas de la corriente de fase gaseosa de compuestos evaporados de bajo punto de ebullición por medio de cristalización, en donde la lactida se purifica y las impurezas eliminadas incluyen un residuo de catalizador y un compuesto que contiene al menos un grupo hidroxilo de tal manera que la lactida purificada se polimeriza a continuación volviendo a introducirla en el reactor de polimerización de apertura de anillo.

Mientras que el reactor de polimerización y el aparato de desvolatilización funcionan de forma continua en estos procedimientos, la unidad de cristalización para purificar la corriente de lactida generalmente funciona por lotes. Esto significa que la lactida debe recogerse después de la desvolatilización, p. ej., por condensación, y, a continuación, almacenarse en tanques en su estado líquido (es decir, a temperatura elevada) durante una cierta cantidad de tiempo, es decir, generalmente durante varios días, antes de que se alimente a la unidad de cristalización que funciona por lotes después de que se haya recogido una cantidad suficiente y deseada de lactida. Sin embargo, debido al tiempo de almacenamiento prolongado a una temperatura relativamente alta, pueden surgir ciertos problemas. En primer lugar, la lactida caliente puede oligomerizarse o polimerizarse parcialmente, como consecuencia de lo cual aumenta la viscosidad de la composición condensada que comprende la lactida y se consume la lactida que se va a reciclar en el reactor de polimerización. Si se produce un cierto grado de oligomerización y/o polimerización de la composición condensada, la composición viscosa ya no puede o al menos no puede procesarse fácilmente en la unidad de cristalización. En segundo lugar, la lactida caliente puede oligomerizarse o polimerizarse por completo, como consecuencia de lo cual el ciclo de producción debe detenerse y el tanque del condensador u otro recipiente, en el que se almacenó la lactida líquida anteriormente, debe vaciarse tediosamente o incluso reemplazarse por equipo nuevo, porque ya no es posible eliminar el polímero sólido formado durante la operación de la planta. Con el fin de reducir al menos la probabilidad de que ocurran los problemas antes mencionados, el condensador puede estar equipado con un calentador interno, que puede fundir el oligómero y/o polímero posiblemente formado durante el almacenamiento. Esto permite fundir y eliminar el material altamente viscoso no deseado del condensador en el caso de oligomerización y/o polimerización no deseada. Sin embargo, esta solución es costosa y no evita el riesgo de oligomerización y/o polimerización no deseada de la corriente de lactida.

Otro ejemplo es el proceso para producir la propia lactida por despolimerización de un oligómero y/o polímero de ácido láctico. Tal proceso típicamente comprende las etapas de i) polimerizar ácido láctico por policondensación en un reactor bajo presión parcial de agua reducida para formar una mezcla de reacción que comprende un prepolímero de ácido poliláctico, ii) agregar un catalizador a la mezcla de reacción y despolimerizar la mezcla de reacción a lactida, posteriormente iii) desvolatilizar la mezcla de reacción para obtener una corriente de lactida de vapor en crudo y, a continuación, someter la corriente de vapor a condensación, para obtener una composición de lactida en fase condensada. La corriente así obtenida aún puede contener pequeñas cantidades de sustancias, tales como catalizador e iniciador, que pueden iniciar una oligomerización o polimerización no deseada de la lactida, de modo que, si la respectiva composición de lactida en fase condensada no se procesa inmediatamente más, los problemas antes mencionados se producen, a saber, la oligomerización o incluso la polimerización de la lactida que da como resultado un aumento de la viscosidad o incluso una solidificación de la composición.

El objeto subyacente a la presente invención es proporcionar un procedimiento para estabilizar de manera fiable una composición de fase condensada, que contiene un éster cíclico polimerizable y una sustancia que inicia y/o cataliza una oligomerización o polimerización del éster cíclico, en un proceso de fabricación de un poliéster a partir de monómero de éster cíclico o en un proceso de fabricación de lactida a partir de ácido láctico, evitando así de manera fiable una reacción no deseada, en particular oligomerización o polimerización, del éster cíclico y, por lo tanto, un consumo no deseado del éster cíclico y un aumento de la viscosidad no deseado o incluso la solidificación de la composición de fase condensada, pero aún permitiendo usar la composición de fase condensada estabilizada en su aplicación prevista.

Según la presente invención, este objeto se cumple proporcionando un procedimiento para estabilizar una composición de fase condensada, que contiene i) al menos un éster cíclico polimerizable y ii) al menos un catalizador capaz de

catalizar una polimerización del éster cíclico y/o al menos un iniciador capaz de iniciar una polimerización del éster cíclico y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o del al menos un iniciador,

i) en el que el procedimiento se usa en un proceso de fabricación de un poliéster a partir de un monómero de éster cíclico y comprende las etapas de:

- 5 a) proporcionar un éster cíclico,
- b) polimerizar el éster cíclico en presencia del catalizador y opcionalmente el iniciador en un reactor para formar una mezcla de reacción que comprende poliéster y éster cíclico sin reaccionar,
- c) someter la mezcla de reacción a una desvolatilización para obtener un poliéster purificado como residuo fundido y un vapor, que incluye principalmente i) el al menos un éster cíclico polimerizable y ii) el al menos un catalizador y/o el al menos un iniciador y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o el al menos un iniciador, y
- 10 d) someter la corriente de vapor a una condensación para obtener la composición de la fase condensada,

donde al menos un inhibidor de polimerización se agrega como estabilizador a la mezcla de reacción y/o a la composición de la fase condensada en una cantidad tal que el grado de conversión del éster cíclico polimerizable en la composición de la fase condensada no sea más del 15%, donde el grado de conversión es $100 \cdot (C_0 - C_F)/C_0$, donde C_0 es la concentración inicial del éster cíclico en la composición de la fase condensada obtenida por la condensación de la corriente de vapor y C_F es la concentración del éster cíclico en la composición de la fase condensada después de la adición de 150 ppm de octoato de estaño como catalizador y de 100 mmol/kg de etilhexanol como iniciador de la composición de la fase condensada y un tratamiento térmico posterior de la fase condensada en condiciones de atmósfera inerte durante 12 horas a 160 °C,

15

20

donde

ia) al menos una parte del inhibidor de polimerización se agrega a la corriente de vapor extraída de la desvolatilización y/o a la composición condensada, y/o

ib) al menos una parte del inhibidor de la polimerización se agrega a la mezcla de reacción antes de la etapa c), y donde la desvolatilización se realiza a una temperatura superior a 203 °C y a una presión inferior a 4 mbar o, como alternativa, a una temperatura superior a 220 °C y/o a una presión inferior a 5 mbar, o

25

ii) donde el procedimiento se usa en un proceso de fabricación de lactida a partir de ácido láctico y comprende las etapas de:

- a) proporcionar ácido láctico,
- 30 b) policondensación del ácido láctico en un reactor para formar una mezcla de reacción que comprende un prepolímero de ácido poliláctico,
- c) agregar un catalizador a la mezcla de reacción y despolimerizar la mezcla de reacción,
- d) desvolatilizar la mezcla de reacción para obtener una corriente de lactida cruda,
- e) someter la corriente de vapor a una condensación para obtener la composición de fase condensada,

donde al menos un inhibidor de polimerización se agrega como estabilizador a la mezcla de reacción y/o a la composición de la fase condensada en una cantidad tal que el grado de conversión del éster cíclico polimerizable en la composición de la fase condensada no sea más del 15%, donde el grado de conversión es $100 \cdot (C_0 - C_F)/C_0$, donde C_0 es la concentración inicial del éster cíclico en la composición de la fase condensada obtenida por la condensación de la corriente de vapor y C_F es la concentración del éster cíclico en la composición de la fase condensada después de la adición de 150 ppm de octoato de estaño como catalizador y de 100 mmol/kg de etilhexanol como iniciador de la composición de la fase condensada y un tratamiento térmico posterior de la fase condensada en condiciones de atmósfera inerte durante 12 horas a 160 °C,

35

40

donde al menos una parte del inhibidor de polimerización se agrega a la corriente de vapor extraída de la desvolatilización y/o a la composición condensada.

El núcleo de la presente invención es agregar mucho de un inhibidor preferiblemente altamente efectivo de forma que una oligomerización o polimerización del éster cíclico incluido en la composición de fase condensada se evite de manera completa y fiable, independientemente de la cantidad de compuestos capaces de iniciar y/o catalizar una oligomerización o polimerización del éster cíclico se incluyen en la fase condensada, independientemente de las condiciones de presión y temperatura, en las que se incubaba la composición de la fase condensada, y con independencia del momento, durante el cual la composición de la fase condensada se incubaba en estas condiciones. Esta solución es de alguna manera ilógica, porque un compuesto, a saber, un inhibidor de la polimerización, se agrega

45

50

como impureza en la composición de éster cíclico, que se purificará de tales impurezas y, al menos para algunas aplicaciones, que se devolverá a un reactor de polimerización para polimerizar la composición de éster cíclico, para la cual un inhibidor de polimerización es, por supuesto, altamente desventajoso. Sin embargo, el procedimiento según la presente invención estabiliza de manera fiable una composición de fase condensada derivada de la etapa de desvolatilización e incluye principalmente éster cíclico polimerizable y catalizador y/o iniciador para polimerizar el éster cíclico y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o al menos un iniciador y, por lo tanto, evita de manera fiable el riesgo de oligomerización o polimerización de la composición de éster cíclico que conduce a un aumento de viscosidad no deseado o incluso a una solidificación no deseada de la composición de éster cíclico, lo que hace que la composición solo sea difícil o en absoluto transportable en plantas industriales, y además evita de manera fiable el consumo no deseado del éster cíclico, sin evitar el uso posterior previsto de la composición de fase condensada estabilizada, como por ejemplo la polimerización de la composición de fase condensada estabilizada después de un cierto tiempo de incubación a una temperatura elevada durante un tiempo prolongado. Por lo tanto, por un lado, se evita un consumo no deseado del éster cíclico y, por otro lado, la viscosidad de la composición condensada que comprende éster cíclico se mantiene en un grado bajo para que la composición condensada pueda fluir libremente y, por lo tanto, pueda transportarse fácilmente en una planta de producción de un dispositivo de planta a otro. El inhibidor de la polimerización puede añadirse a la composición de la fase condensada después de la etapa de desvolatilización o, en una cantidad mayor respectiva, que compensa la pérdida durante la desvolatilización, antes de la etapa de desvolatilización, cuando la desvolatilización se realiza a una temperatura superior a 203 °C y a una presión inferior a 4 mbar o, alternativamente, a una temperatura superior a 220 °C y/o a una presión inferior a 5 mbar. La fase condensada estabilizada de la composición de éster cíclico puede purificarse, por ejemplo, por cristalización, para eliminar todas las impurezas, incluido el inhibidor de polimerización añadido, inmediatamente antes de su uso posterior, por ejemplo, en una reacción de polimerización, o incluso puede usarse en forma no purificada. En el último caso, si se usa en una reacción de polimerización, solo se puede agregar un exceso de catalizador y/o iniciador de la reacción de polimerización, lo que compensa la cantidad de inhibidor de polimerización presente en la composición. Alternativamente, aún en el último caso, se puede mezclar con una composición en fase líquida compuesta principalmente o parcialmente por éster cíclico fresco, aún sin reaccionar y libre de inhibidores.

Según la presente invención, una composición de fase condensada es una composición líquida obtenida después de la condensación de una fase gaseosa.

Además, un producto de polimerización de un éster cíclico es, según la presente invención, una molécula que comprende al menos diez moléculas que resultan formalmente de la polimerización de apertura de anillo de un éster cíclico, covalentemente conectadas entre sí, mientras que un producto de oligomerización de un éster cíclico es, según la presente invención, una molécula que comprende al menos dos hasta nueve moléculas que resultan formalmente de la apertura del anillo de un éster cíclico conectado covalentemente entre sí.

La presente invención no está específicamente limitada con respecto al punto de fusión de la composición de fase condensada, siempre que sea inferior a 150 °C. Preferiblemente, el punto de fusión de la composición de fase condensada está entre -50 °C y por debajo de 130 °C, más preferiblemente -30 °C y 120 °C e incluso más preferiblemente -10 °C y 110 °C. Es evidente que el punto de fusión de la composición de la fase condensada, que consiste esencialmente en el éster cíclico y pequeñas cantidades de iniciador y/o catalizador de polimerización, corresponde esencialmente al del éster cíclico. La L-lactida, por ejemplo, tiene un punto de fusión de entre 95 °C y 97 °C, mientras que la ϵ -caprolactona tiene un punto de fusión de -1,5 °C y el glicólido tiene un punto de fusión de entre 82 °C y 83 °C.

Preferiblemente, el grado de conversión del éster cíclico polimerizable en la composición de la fase condensada no es superior al 10%, en el que el grado de conversión es, como se indicó anteriormente, $100 \cdot (c_0 - C_F)/C_0$, donde c_0 es la concentración inicial del éster cíclico en la composición de la fase condensada obtenida por la condensación de la corriente de vapor y C_F es la concentración del éster cíclico en la composición de la fase condensada después de la adición de 150 ppm de octoato de estaño como catalizador y de 100 mmol/kg de etilhexanol como iniciador de la composición de la fase condensada y un tratamiento térmico posterior de la composición de la fase condensada en condiciones de atmósfera inerte durante 12 horas a 160 °C. Más preferiblemente, el grado de conversión del éster cíclico polimerizable en la composición de fase condensada no es más del 5%, más preferiblemente no más del 2%, aún más preferiblemente no más del 1% y aún más preferiblemente no más del 0,1%.

Además, se prefiere que la viscosidad de la composición de la fase condensada a 110 °C esté entre 0,1 y 500 mPa s, más preferiblemente entre 0,5 y 50 mPa · s y aún más preferiblemente entre 1 y 20 mPa · s, donde la viscosidad se mide, según la presente invención, mediante el uso de un viscosímetro o reómetro adecuado, que es adecuado para medir la viscosidad de sustancias líquidas a alta temperatura. Como ejemplo, la viscosidad se puede medir con un reómetro (por ejemplo, Antoon Paar Physica MCR 301) utilizando un sistema de medición de cilindro coaxial (por ejemplo, según DIN 54453 o según ISO 3219), en condiciones de rotación a una velocidad de corte entre 1/s y 10/s. Preferiblemente, al medir líquidos calientes, el reómetro está equipado con una celda presurizada (por ejemplo, por sobrepresión de nitrógeno) que protege la fase condensada del medio ambiente y evita la evaporación y la pérdida de material durante la medición. En otras palabras, la composición de la fase condensada es a 110 °C un líquido o material fundido de flujo libre, respectivamente, con una viscosidad similar a un líquido.

También con respecto a la naturaleza química del éster cíclico, las dos realizaciones i_a) e i_b) de la presente invención no están particularmente limitadas, siempre que tenga el punto de fusión requerido como se especifica anteriormente. En particular, se puede usar cualquier monoéster cíclico, cualquier diéster cíclico, cualquier triéster cíclico o similar. Un monoéster cíclico particularmente adecuado es la ε-caprolactona, mientras que los ejemplos preferidos de diésteres cíclicos son lactida, L-lactida, D-lactida, meso-lactida, glicólido y mezclas de los mismos. Por lo tanto, el al menos un éster cíclico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en lactida, L-lactida, D-lactida, meso-lactida, ε-caprolactona, glicólido o mezclas de una o más de las sustancias mencionadas anteriormente.

Como se indicó anteriormente, la composición de la fase condensada resultante de la desvolatilización de la mezcla de reacción que contiene i) el al menos un éster cíclico polimerizable, ii) el al menos un catalizador y opcionalmente el al menos un iniciador y iii) una oligomerización y/o producto de polimerización del éster cíclico y la posterior condensación de la corriente de vapor extraída de la desvolatilización es una corriente que incluye principalmente i) el al menos un éster cíclico polimerizable y ii) el al menos un catalizador y/o el al menos un iniciador y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o el al menos un iniciador. Usualmente, la composición de fase condensada incluye al menos un 80% en peso, más preferiblemente más de un 90% en peso e incluso más preferiblemente más de un 95% en peso de éster cíclico polimerizable.

No existe una limitación particular de la presente solicitud de patente con respecto a la naturaleza química del catalizador incluido en la mezcla de reacción y en la composición de fase condensada y esto depende, por supuesto, del tipo de pretratamiento de la mezcla de reacción. Preferiblemente, la mezcla de reacción y la composición de fase condensada contienen cada una preferiblemente como catalizador al menos un compuesto organometálico que comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en magnesio, titanio, zinc, aluminio, indio, itrio, estaño, plomo, antimonio, bismuto y cualquier combinación de dos o más de los metales mencionados anteriormente, donde el al menos un compuesto organometálico comprende preferiblemente como residuo orgánico un residuo seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, haluros, óxidos, alcanatos, alcóxidos y cualquier combinación de dos o más de los grupos mencionados anteriormente.

Los haluros, óxidos, alcanatos, alcóxidos de los metales mencionados anteriormente, así como los compuestos que contienen grupos alquilo o arilo de estos metales son catalizadores particularmente preferidos. Los catalizadores de polimerización aún más preferidos son en este caso octoato de estaño, es decir, estaño(II)-2-etilhexanoato. Estos catalizadores son particularmente preferidos para el caso de alternativas i_a) e i_b), cuando el éster cíclico de la composición de fase condensada es lactida, y para la alternativa ii).

Usualmente, la mezcla de reacción y opcionalmente la composición de fase condensada contiene del 0,0001 al 1% en peso y preferiblemente del 0,001 al 0,05% en peso de la cantidad de catalizador, mientras que en el caso de compuestos organometálicos la cantidad de metal en la mezcla de reacción, así como en la composición de la fase condensada es preferiblemente de 0,1 a 200 ppm y más preferiblemente de 1 a 50 ppm.

Preferiblemente, además de un catalizador de polimerización, la mezcla de reacción y opcionalmente la composición de fase condensada incluye un iniciador de polimerización o un co-catalizador de polimerización, respectivamente, así como posibles productos o residuos de reacción del catalizador y el iniciador. Usualmente, la mezcla de reacción, así como la composición de la fase condensada, contienen cada una como iniciador al menos un compuesto que comprende al menos un grupo carboxilo y/o grupo hidroxilo, que son muy efectivos para iniciar la oligomerización de ésteres cíclicos. Preferiblemente, la mezcla de reacción y opcionalmente la composición de fase condensada incluye como iniciador de polimerización al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en agua, alcoholes, ácido láctico, oligómeros del éster cíclico, polímeros del éster cíclico y cualquier combinación de dos o más de las sustancias antes mencionadas. Preferiblemente, el oligómero y/o polímero del éster cíclico es un oligómero y/o polímero de ácido láctico o glicólido.

Aunque un catalizador se define dentro del alcance de la presente invención según la definición habitual de este término en el campo relevante como una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin ser consumida por la reacción, un iniciador de polimerización o un co-catalizador de polimerización o promotor, respectivamente, se define, también según la definición habitual de este término en el campo relevante, como una sustancia que mejora la actividad catalítica.

Usualmente, la mezcla de reacción contiene una cantidad de iniciador correspondiente a 0,1 a 100 mmol y más preferiblemente de 1 a 40 mmol por kg de materia prima.

La desvolatilización de la mezcla de reacción que incluye i) el al menos un éster cíclico polimerizable, ii) el al menos un catalizador y opcionalmente el al menos un iniciador y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y opcionalmente del al menos un iniciador y iii) un producto de oligomerización y/o polimerización del éster cíclico, para producir la corriente de vapor, puede realizarse en cualquier reactor de desvolatilización conocido a temperatura elevada y bajo presión reducida. En las alternativas i_a) y ii) del procedimiento según la presente invención, preferiblemente, la desvolatilización se realiza a una temperatura entre 170 °C y 250 °C y a una presión entre 0,1 y 50 mbar, más preferiblemente a una temperatura entre 180 °C y 240 °C y a una presión entre 0,5 y 25 mbar y lo más preferiblemente a una temperatura entre 190 °C y 230 °C y a una presión entre 1 y 10 mbar. Aunque la desvolatilización se puede realizar al vacío, alternativamente un gas inerte, como nitrógeno, argón o dióxido de carbono, se puede purgar a través

del dispositivo de desvolatilización. Las condiciones de desvolatilización mencionadas anteriormente son particularmente útiles para desvolatilizar una mezcla de reacción que incluye lactida como éster cíclico, pero también son útiles, por ejemplo, para desvolatilizar una mezcla de reacción que incluye glicólido o ϵ -caprolactona como éster cíclico. En la alternativa i_b) del procedimiento según la presente invención, la desvolatilización se realiza a una temperatura superior a 203 °C y a una presión inferior a 4 mbar o, alternativamente, a una temperatura superior a 220 °C y/o a una presión inferior a 5 mbar. Preferiblemente, la desvolatilización se realiza en la alternativa i_b) a una temperatura de 205 a 220 °C y a una presión inferior a 4 mbar y más preferiblemente a una temperatura de 205 a 220 °C y a una presión inferior a 3 mbar. Por ejemplo, la desvolatilización puede realizarse en la alternativa i_b) a una temperatura superior a 205 °C y a una presión inferior a 3 mbar o a una temperatura superior a 210 °C y a una presión inferior a 4 mbar.

Además, la condensación se puede realizar en cualquier dispositivo de condensación, en el que la corriente de vapor extraída del dispositivo de desvolatilización se condensa en la fase líquida enfriándola a una temperatura por encima de su punto de fusión y por debajo de su punto de ebullición a la presión en el que se condensa la composición de la fase condensada.

Como inhibidor de la polimerización, puede usarse cualquier sustancia dentro del alcance de la presente invención, que puede inhibir una oligomerización y/o polimerización de un éster cíclico, particularmente en presencia de un catalizador y/o un iniciador. Dado que la cantidad de inhibidor de polimerización que se va a añadir a la mezcla de reacción y/o a la composición de fase condensada disminuye con la eficacia del inhibidor de polimerización, se prefiere usar un inhibidor de polimerización fuerte. En particular, se logran buenos resultados cuando el al menos un inhibidor de la polimerización es una imina o una diimina, tal como N, N'-bis (salicilideno) -1,3-propanodiamina y/o un derivado de ácido fosfórico, tal como un éster de ácido fosfórico, preferiblemente un fosfato de ácido alcanoico o un compuesto de fosfato de ácido a base de alcohol alcoxilado, más preferiblemente un compuesto de fosfato de ácido esteárico y lo más preferiblemente un mono-C₄₋₁₈ éster de alquil fosfato, un di-C₄₋₁₈ éster de alquil fosfato o una mezcla de fosfato de ácido mono-esteárico y fosfato de ácido di-esteárico.

Según la presente invención, el término inhibidor de la polimerización se define, en armonía con su definición habitual en el campo relevante, como un agente, que inhibe la acción de un catalizador de polimerización y de un iniciador de polimerización y, por lo tanto, inhibe una polimerización de éster cíclico en la presencia de un catalizador de polimerización y de un iniciador de polimerización.

En un desarrollo adicional de la presente invención, se sugiere que la cantidad del inhibidor de la polimerización en la composición de la fase condensada es del 0,001 al 0,5% en peso en base al peso total de la composición. Más preferiblemente, la cantidad del inhibidor de polimerización en la composición de fase condensada es del 0,01 al 0,2% en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente el 0,02 al 0,15% en peso basado en el peso total de la composición. Las últimas cantidades mencionadas son particularmente adecuadas, si se usa un inhibidor de polimerización fuerte, tal como una imina o una diimina y/o un derivado de ácido fosfórico, tal como un éster de ácido fosfórico, preferiblemente un fosfato de ácido alcanoico o un compuesto de fosfato de ácido a base de alcohol alcoxilado, más preferiblemente un compuesto de fosfato de ácido esteárico y lo más preferiblemente un mono-C₄₋₁₈ éster de alquil fosfato, un di-C₄₋₁₈ éster de alquil fosfato o una mezcla de fosfato de ácido monoesteárico y fosfato de ácido di-esteárico.

Según una realización particularmente preferida de la presente invención, el procedimiento para estabilizar una composición de fase condensada según la presente invención utilizado en un proceso de fabricación de poliéster a partir de monómero de éster cíclico se realiza según la alternativa i_a), es decir, para que el procedimiento comprenda las etapas de:

- a) proporcionar un éster cíclico,
 - b) polimerizar el éster cíclico en presencia de un catalizador y opcionalmente un iniciador en un reactor para formar una mezcla de reacción que comprende poliéster y éster cíclico sin reaccionar,
 - c) someter la mezcla de reacción a la desvolatilización para obtener un poliéster purificado como el residuo fundido y el vapor, que incluye principalmente i) el al menos un éster cíclico polimerizable y ii) el al menos un catalizador y/o al menos un iniciador y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o el al menos un iniciador, y
 - d) someter la corriente de vapor a condensación para obtener la composición de fase condensada,
- donde al menos una parte del inhibidor de polimerización se agrega a la corriente de vapor extraída de la desvolatilización y/o a la composición condensada.

En esta realización, el inhibidor de polimerización se agrega directamente a la corriente de vapor extraída de la desvolatilización y/o a la composición condensada, respectivamente. Debido a la adición del inhibidor de polimerización después de la desvolatilización, es decir, a la corriente de vapor extraída de la desvolatilización o a la composición condensada, debe agregarse una cantidad baja comparable de inhibidor de polimerización, es decir, exactamente esa cantidad, que es necesaria, para evitar una oligomerización y/o polimerización del éster cíclico

incluido en la composición de fase condensada, incluso después de un almacenamiento a largo plazo en forma fundida a una temperatura elevada.

5 Para poder trabajar con la cantidad mínima de inhibidor de polimerización para estabilizar suficientemente la composición de fase condensada, se sugiere en un desarrollo adicional de la presente invención mezclar la composición de fase condensada durante y preferiblemente también después de la adición del inhibidor de polimerización en la composición de fase condensada. De esta manera, se asegura una distribución homogénea del inhibidor de la polimerización en la composición de la fase condensada, de modo que solo se debe añadir una cantidad mínima del mismo a la composición de la fase condensada. En contraste con esto, si surgiera alguna falta de homogeneidad a lo largo de la composición de la fase condensada, sería necesaria más de una cantidad mínima del inhibidor de polimerización para asegurar que también en aquellos lugares de la composición de la fase condensada que tienen la concentración de inhibidor más baja, haya suficiente inhibidor para suprimir de manera fiable una oligomerización o polimerización de la composición de fase condensada.

10 La mezcla puede realizarse ya en la fase de vapor o en la composición final de la fase condensada, por cualquier mezclador conocido, que pueda asegurar una mezcla de homogeneización. En particular, puede usarse cualquier mezclador estático adecuado y/o cualquier mezclador dinámico adecuado. Se obtienen resultados particularmente buenos si se utiliza un mezclador seleccionado del grupo que consiste en mezcladores estáticos SMI, SMV™, KVM, SMX™, SMX™ plus o SMXL™ Sulzer, de mezcladores dinámicos equipados con impulsores o cintas helicoidales, de mezcladores de anclaje, así como de cualquier combinación de dos o más de los mezcladores mencionados anteriormente.

15 La cantidad del inhibidor de polimerización incluida en la composición de fase condensada es, en la realización mencionada anteriormente, la misma que la descrita anteriormente.

Esta realización es particularmente útil para fabricar un ácido poliláctico, una policaprolactona o un poliglicólido, es decir, para usar un éster cíclico seleccionado del grupo que consiste en lactida, L-lactida, D-lactida, meso-lactida, ϵ -caprolactona y glicólido.

20 Como catalizador de polimerización e iniciador de la polimerización, las sustancias mencionadas anteriormente pueden usarse en la presente realización en las cantidades descritas anteriormente como preferidas. Preferiblemente, la mezcla de reacción de la etapa b) incluye del 0,5 al 50% en peso y preferiblemente del 1 a menos del 15% en peso de éster cíclico.

25 Además, las condiciones de desvolatilización y condensación descritas anteriormente como preferidas pueden usarse en la presente realización.

30 Preferiblemente, la polimerización se realiza en la etapa b) del procedimiento según la presente realización hasta que un polímero que tenga un peso molecular promedio en peso absoluto (Mw) de al menos 10.000 g/mol, preferiblemente de al menos 15.000 g/mol y más se obtiene preferiblemente de al menos 20.000 g/mol. El Mw se mide según la presente invención mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando una calibración absoluta. La medición se realiza preferiblemente en un Viscotek TADmax (Malvern) equipado con detección triple (índice de refracción, viscosímetro y dispersión de luz de ángulo recto/bajo) usando el procedimiento de dispersión de luz mejorada con disolvente, cloroformo como disolvente polimérico, acetona como eluyente y calibración de los parámetros del equipo realizados con los estándares de PMMA.

35 Además, se prefiere que la polimerización se realice en la etapa b) a una temperatura entre 120 °C y 250 °C, más preferiblemente a una temperatura entre 150 °C y 200 °C y lo más preferiblemente a una temperatura entre 160 °C y 190 °C.

Opcionalmente, se puede incluir un inhibidor de polimerización en la realización mencionada anteriormente, además del inhibidor de polimerización, que se agrega a la corriente de vapor extraída de la desvolatilización y/o a la composición condensada, antes de la etapa c), es decir, antes de someter la mezcla de reacción a la desvolatilización para obtener un poliéster purificado como el residuo fundido y el vapor.

40 Según otra realización de la presente invención, el procedimiento para estabilizar una composición de fase condensada según la presente invención utilizado en un proceso de fabricación de poliéster a partir de monómero de éster cíclico se realiza según la alternativa ib), es decir, para que el procedimiento comprenda las etapas de:

a) proporcionar un éster cíclico,

50 b) polimerizar el éster cíclico en presencia de un catalizador y opcionalmente un iniciador en un reactor para formar una mezcla de reacción que comprende poliéster y éster cíclico sin reaccionar,

c) someter la mezcla de reacción a la desvolatilización para obtener un poliéster purificado como el residuo fundido y el vapor, que incluye principalmente i) el al menos un éster cíclico polimerizable y ii) el al menos un catalizador y/o al menos un iniciador y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o el al menos un iniciador, y

d) someter la corriente de vapor a la condensación para obtener la composición de la fase condensada,

donde al menos una parte del inhibidor de polimerización se agrega a la mezcla de reacción antes de la etapa c), y donde la desvolatilización se realiza a una temperatura superior a 203 °C y a una presión inferior a 4 mbar o, como alternativa, a una temperatura superior a 220 °C y/o a una presión inferior a 5 mbar.

5 Debido a que el inhibidor de la polimerización se agrega en esta realización a la mezcla de reacción antes de la etapa c), es decir, antes de someter la mezcla de reacción a la desvolatilización para obtener un poliéster purificado como el residuo fundido y el vapor, que incluye principalmente i) el al menos un éster cíclico polimerizable y ii) el al menos un catalizador y/o el al menos un iniciador y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o el al menos un iniciador, una cantidad elevada comparable de inhibidor de polimerización podría añadirse, si no además de esto, también después de la desvolatilización, se añade más inhibidor de polimerización a la corriente de vapor extraída de la desvolatilización y/o a la composición condensada. Esto se debe al hecho de que, dependiendo del punto de ebullición específico y la volatilidad del inhibidor de polimerización, no toda la cantidad total de inhibidor agregada a la mezcla de reacción antes de la etapa c) puede ser desvolatilizada en la etapa d) y transferida a la composición de fase condensada.

10 15 En esta realización, la desvolatilización se realiza a una temperatura superior a 203 °C y a una presión inferior a 4 mbar o, alternativamente, a una temperatura superior a 220 °C y/o a una presión inferior a 5 mbar. Las condiciones de desvolatilización mencionadas anteriormente son particularmente útiles para desvolatilizar una mezcla de reacción que incluye lactida como éster cíclico, pero también son útiles, por ejemplo, para desvolatilizar una mezcla de reacción que incluye glicólido, ϵ -caprolactona o mezclas de los mismos como éster cíclico.

20 La cantidad del inhibidor de polimerización incluida en la mezcla de reacción antes de la etapa c) es tal que el contenido del inhibidor de polimerización en la composición de la fase condensada posterior está en la realización mencionada anteriormente preferiblemente del 0,001 al 0,5% en peso basado en el peso total de la composición. Más preferiblemente, la cantidad del inhibidor de polimerización en la composición de fase condensada es del 0,01 al 0,2% en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente el 0,02% al 0,15% en peso basado en el peso total de la composición. Las últimas cantidades mencionadas son particularmente adecuadas, si se usa un inhibidor de polimerización fuerte, como una imina o una diimina y/o un derivado de ácido fosfórico, como un éster de ácido fosfórico, preferiblemente un fosfato de ácido alcanoico o un compuesto de fosfato de ácido a base de alcohol alcoxilado, más preferiblemente un compuesto de fosfato de ácido esteárico y lo más preferiblemente un mono-C₄₋₁₈ éster de alquil fosfato, un di-C₄₋₁₈ éster de alquil fosfato, o una mezcla de fosfato de ácido monoesteárico y fosfato de ácido di-esteárico. Para lograr dicho contenido de inhibidor de polimerización apropiado, cuando se realiza la desvolatilización en las condiciones preferidas mencionadas anteriormente del 0,001 al 0,5% en peso, más preferiblemente del 0,01 al 0,2% en peso y lo más preferiblemente aproximadamente del 0,02 al 0,15% en peso basado en el peso total del inhibidor de la polimerización de la mezcla de reacción debe añadirse en esta realización a la mezcla de reacción antes de la etapa c).

35 Más específicamente, preferiblemente la desvolatilización en la etapa c) se realiza en esta realización a una temperatura entre más de 203 °C y 300 °C y a una presión entre 0,1 y menos de 5 mbar, el inhibidor de la polimerización se selecciona del grupo que consiste en iminas o diiminas, derivados de ácido fosfórico, tales como ésteres de ácido fosfórico, fosfato de ácido alcanoico o compuestos de fosfato de ácido a base de alcohol alcoxilado y mezclas que comprenden dos o más de las sustancias mencionadas anteriormente, y la cantidad del inhibidor de polimerización agregado a la mezcla de reacción antes de la etapa c) es del 0,01 al 0,20% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción.

40 Más preferiblemente, la desvolatilización en la etapa c) se realiza en esta realización a una temperatura entre 205 °C y 220 °C y a una presión entre 0,5 y menos de 4 mbar, el inhibidor de polimerización se selecciona del grupo que consiste en iminas o diiminas, derivados de ácido fosfórico, tales como ésteres de ácido fosfórico, fosfato de ácido alcanoico o compuestos de fosfato de ácido a base de alcohol alcoxilado y mezclas que comprenden dos o más de las sustancias mencionadas anteriormente, y la cantidad del inhibidor de polimerización agregado a la mezcla de reacción antes de la etapa c) es del 0,01 al 0,20% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción.

45 Incluso más preferiblemente, la desvolatilización en la etapa c) se realiza a una temperatura entre 205 y 220 °C y a una presión entre 1 y menos de 3 mbar, el inhibidor de la polimerización se selecciona del grupo que consiste en diiminas, ésteres de ácido fosfórico, fosfato de ácido alcanoico o compuestos de fosfato de ácido a base de alcohol etoxilado y mezclas que comprenden dos o más de las sustancias mencionadas anteriormente, y la cantidad de inhibidor de polimerización añadida a la mezcla de reacción antes de la etapa c) es del 0,01 al 0,2% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción.

50 Para poder trabajar con la cantidad mínima de inhibidor de polimerización para estabilizar suficientemente la composición de fase condensada, se sugiere también para esta realización realizar una mezcla ya en la fase de vapor o en la composición de fase condensada final, mediante cualquier procedimiento de mezcla conocido como se describe anteriormente.

Además, esta realización es particularmente útil para fabricar un ácido poliláctico, una policaprolactona o un poliglicólido, es decir, para usar un éster cíclico seleccionado del grupo que consiste en lactida, L-lactida, D-lactida, meso-lactida, ϵ -caprolactona y glicolida y mezclas de los mismos.

5 Como catalizador de polimerización e iniciador de la polimerización, las sustancias mencionadas anteriormente pueden usarse en la presente realización en las cantidades descritas anteriormente como preferidas. Preferiblemente, la mezcla de reacción de la etapa b) incluye del 0,5 al 50% en peso y preferiblemente del 1 a menos del 15% en peso de éster cíclico.

Además, las condiciones de condensación descritas anteriormente como preferidas pueden usarse en la presente realización.

10 Preferiblemente, la polimerización se realiza en la etapa b) del procedimiento según la presente realización hasta que se obtiene un polímero que tiene un Mw de al menos 10.000 g/mol, preferiblemente de al menos 15.000 g/mol y más preferiblemente de al menos 20.000 g/mol.

15 Además, se prefiere que la polimerización se realice en la etapa b) a una temperatura entre 120 °C y 250 °C, más preferiblemente a una temperatura entre 150 °C y 200 °C y lo más preferiblemente a una temperatura entre 160 °C y 190 °C.

Opcionalmente, se puede incluir un inhibidor de polimerización en la realización mencionada anteriormente, además del inhibidor de polimerización, que se agrega a la mezcla de reacción antes de la etapa c), a la corriente de vapor extraída de la desvolatilización y/o a la composición condensada.

20 Además de usar la composición en un proceso de fabricación de un poliéster, el procedimiento para estabilizar una composición de fase condensada según la presente invención puede usarse según la alternativa ii) en un proceso de fabricación de una lactida a partir de ácido láctico, donde el procedimiento comprende preferiblemente las etapas de:

a) proporcionar ácido láctico,

b) policondensación del ácido láctico en un reactor para formar una mezcla de reacción que comprende un prepolímero de ácido poliláctico,

25 c) agregar un catalizador a la mezcla de reacción y despolimerizar la mezcla de reacción

d) desvolatilizar la mezcla de reacción para obtener una corriente de lactida cruda,

e) someter la corriente de vapor a la condensación para obtener la composición de la fase condensada,

30 donde al menos una parte, preferiblemente todo el inhibidor de polimerización se agrega a la corriente de vapor extraída de la desvolatilización y/o a la composición condensada. Es ventajoso agregar todo el inhibidor de polimerización a la corriente de vapor y/o fase condensada para minimizar posibles interferencias con la etapa de despolimerización, particularmente cuando se lleva a cabo en un proceso continuo con desvolatilización continua.

Un prepolímero de éster cíclico es, según la presente invención, una molécula con un peso molecular promedio en número inferior a 10.000 g/mol.

35 Preferiblemente, la etapa de prepolimerización se realiza en la etapa b) a una presión de 1 a 300 mbar y a una temperatura de hasta 250 °C para deshidratar el ácido láctico a un prepolímero con un grado de polimerización de aproximadamente 7 a 20 y preferiblemente de aproximadamente 10. Esta prepolimerización puede realizarse por lotes o de forma continua y preferiblemente se realiza de forma continua.

40 En un desarrollo adicional de la presente invención, se sugiere que la despolimerización en la etapa c) se realice continuamente a una presión de 1 a 10 mbar y a una temperatura de 150 °C a 250 °C, donde como catalizador se emplean preferiblemente los compuestos mencionados anteriormente como catalizador y en una cantidad como la mencionada anteriormente.

Además, las condiciones de desvolatilización y condensación descritas anteriormente como preferidas pueden usarse en la presente realización.

45 En un desarrollo adicional de la presente invención, se sugiere que la cantidad del inhibidor de la polimerización en la composición de la fase condensada es del 0,001 al 0,5% en peso en base al peso total de la composición. Más preferiblemente, la cantidad del inhibidor de polimerización en la composición de fase condensada es del 0,01 al 0,2% en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente el 0,02 al 0,15% en peso basado en el peso total de la composición. Las últimas cantidades mencionadas son particularmente adecuadas, si se usa un inhibidor de polimerización fuerte, tal como una imina o una diimina y/o un derivado de ácido fosfórico, tal como un éster de ácido fosfórico, preferiblemente un fosfato de ácido alcanico o un compuesto de fosfato de ácido a base de alcohol alcoxilado, más preferiblemente un compuesto de fosfato de ácido esteárico y lo más preferiblemente un mono-C₄₋₁₈

éster de alquil fosfato, un di-C₄₋₁₈ éster de alquil fosfato o una mezcla de fosfato de ácido monoesteárico y fosfato de ácido di-esteárico.

5 Para poder trabajar con la cantidad mínima de inhibidor de polimerización para estabilizar suficientemente la composición de fase condensada, se sugiere también para esta realización mezclar el inhibidor directamente en la fase de vapor o en la composición de fase condensada durante y más preferiblemente también después de la condensación en la etapa d), preferiblemente haciendo uso de un mezclador como se describió anteriormente.

10 Según una realización particularmente preferida adicional de la presente invención, la composición de fase condensada que comprende el inhibidor de polimerización se somete a una etapa de purificación, antes de someterse a su uso previsto. Durante la etapa de purificación, se eliminan las impurezas incluidas en la composición de la fase condensada, tales como el catalizador de polimerización y/o el iniciador de polimerización, así como el inhibidor de la polimerización. La composición de fase condensada purificada de este modo consiste al menos esencialmente en el éster cíclico.

15 Preferiblemente, la composición de fase condensada que comprende el inhibidor de polimerización se somete a una etapa de cristalización en estado fundido, una etapa de destilación o etapa de cristalización en disolvente y preferiblemente a una etapa de cristalización en estado fundido, para obtener una composición de fase condensada purificada, antes de que se someta a su uso previsto.

20 Más preferiblemente, la composición de fase condensada que comprende el inhibidor de polimerización se somete a una etapa de cristalización en estado fundido, para obtener una composición de fase condensada purificada, antes de someterla a su uso previsto. Preferiblemente, la composición de la fase condensada se cristaliza en la etapa de cristalización en estado fundido sin ningún disolvente, lo que tiene la ventaja de que no se requieren etapas adicionales para eliminar los disolventes.

25 La cristalización en estado fundido se realiza preferiblemente mediante una cristalización estática, una cristalización dinámica o una combinación de las mismas. Para este propósito, se puede usar cualquier tipo adecuado de cristalizadores estáticos y/o de cristalizadores dinámicos conocidos por un experto en la materia. Un ejemplo preferido particular para un cristalizador dinámico es un cristalizador de película descendente.

30 La cristalización estática puede realizarse usando tubos que se calientan o enfrían mediante una circulación interna de medio de transferencia de calor o alternativamente mediante el uso de placas, que pueden orientarse verticalmente, horizontalmente o en cualquier orientación preferida, donde las placas están suspendidas en la alimentación fundida que necesita ser purificada por cristalización. En una primera etapa, la sustancia que se va a purificar se cristaliza en la superficie de las placas verticales, donde la masa fundida restante que incluye predominantemente impurezas se elimina como primer residuo. En una segunda etapa, la masa cristalizada se funde parcialmente o se "suda", respectivamente, para fundir predominantemente las impurezas restantes incluidas en los cristales y la masa fundida resultante se elimina como un segundo residuo del cristalizador. A continuación, en una tercera etapa, los cristales así purificados se funden y se eliminan a medida que el producto se funde. La cristalización estática tiene la ventaja de una alta flexibilidad, de un amplio intervalo de funcionamiento, de una operación fácil ya que no hay manipulación de lodo de cristal ni filtración, de alta fiabilidad y de bajos costes de operación. En particular, se prefiere la cristalización estática sobre la cristalización dinámica cuando se purifican sustancias térmicamente sensibles.

35 Un cristalizador de película descendente consiste en un sistema de tubos esencialmente verticales. Durante el proceso de cristalización, la composición que se va a purificar y el medio de transferencia de calor fluyen como una película descendente sobre las superficies de los tubos. Sin embargo, mientras que la composición que se va a purificar fluye como una película descendente sobre la superficie interior de los tubos, el medio de transferencia de calor utilizado para enfriar y calentar se distribuye para humedecer la superficie exterior de los tubos. Durante la cristalización, el medio de transferencia de calor frío se usa para enfriar los tubos, de modo que la sustancia que se va a purificar cristaliza en la superficie interior de los tubos, donde la masa fundida restante que incluye predominantemente impurezas se elimina del cristalizador como primer residuo. Después de la cristalización, se induce una fusión parcial o "sudoración", respectivamente, al elevar ligeramente la temperatura del medio de transferencia de calor, para fundir predominantemente las impurezas restantes incluidas en los cristales y la fusión resultante se elimina como un segundo residuo del cristalizador. A continuación, la fusión final de los cristales se realiza aplicando temperaturas más altas para proporcionar el líquido purificado, que se elimina como producto fundido. La cristalización de la película descendente conduce a una alta capacidad y se caracteriza por una operación fácil ya que no hay manipulación de la suspensión de cristales ni filtración, por una alta fiabilidad y por bajos costes de operación.

40 Preferiblemente, la cristalización se realiza enfriando la composición de la fase condensada a una temperatura que es de 0,1 a 50 °C más baja que el punto de solidificación de la composición, y más preferiblemente enfriando la composición de la fase condensada a una temperatura de 0,5 a 25 °C inferior al punto de solidificación de la composición.

55 Según una realización alternativa a la mencionada anteriormente, no se realiza la purificación de la composición de fase condensada antes de que se someta a su uso previsto. En esta realización, la composición de fase condensada se usa en la aplicación posterior, tal como polimerización a poliéster, tal como ácido poliláctico, en forma no purificada,

en la que se agregan cantidades mayores respectivas de catalizador e iniciador para contemplar el inhibidor de polimerización restante.

5 El uso previsto de la composición de fase condensada puede ser en particular su reciclaje en un reactor, tal como un reactor de polimerización usado para la producción de poliéster, tal como ácido poliláctico, o en un reactor de prepolimerización usado para la producción de prepolímero de poliéster como precursor para una despolimerización en un diéster cíclico, tal como la lactida.

El reactor, al que se recicla la composición de la fase condensada, puede ser en particular un reactor de circuito cerrado o un reactor de flujo de tapón.

10 Según otro aspecto específico, la presente invención se refiere a un procedimiento para estabilizar una composición de fase condensada usada en un proceso de fabricación de un poliéster a partir de un monómero de éster cíclico, donde el procedimiento comprende preferiblemente las etapas de:

a) proporcionar un éster cíclico,

b) polimerizar el éster cíclico en presencia de un catalizador y opcionalmente un iniciador en un reactor para formar una mezcla de reacción que comprende poliéster y éster cíclico sin reaccionar,

15 c) someter la mezcla de reacción a la desvolatilización para obtener un poliéster purificado como el residuo fundido y el vapor, que incluye principalmente i) el al menos un éster cíclico polimerizable y ii) el al menos un catalizador y/o al menos un iniciador y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o el al menos un iniciador, y

d) someter la corriente de vapor a la condensación para obtener la composición de la fase condensada,

20 donde al menos un inhibidor de polimerización se agrega como estabilizador a la mezcla de reacción antes de la etapa c), y, donde la desvolatilización se realiza a una temperatura superior a 220 °C y/o a una presión inferior a 5 mbar.

Preferiblemente, la desvolatilización se realiza a una temperatura de entre 220 °C y 300 °C y/o a una presión de entre 1 y 5 mbar y más preferiblemente a una temperatura de entre 220 °C y 250 °C y/o a una presión de entre 1 y 3 mbar.

25 Como éster cíclico, catalizador e iniciador, los compuestos descritos anteriormente para las otras realizaciones pueden usarse en las cantidades mencionadas anteriormente.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a una planta para estabilizar una composición de fase condensada utilizada en un proceso de fabricación de un poliéster a partir de un monómero de éster cíclico, en el que la planta comprende:

30 a) al menos un reactor para polimerizar éster cíclico en la presencia de un catalizador y opcionalmente un iniciador para formar una mezcla de reacción que comprende poliéster y éster cíclico sin reaccionar,

b) al menos un dispositivo de desvolatilización para separar una fase de vapor de bajo punto de ebullición que comprende éster cíclico y el catalizador y/o el iniciador y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o al menos un iniciador de un residuo fundido que incluye principalmente éster cíclico polimerizado, y

35 c) al menos un dispositivo condensador para condensar la corriente de vapor a una composición de fase condensada,

donde la planta comprende además al menos una línea de alimentación para alimentar un inhibidor de polimerización en la corriente de vapor extraída de la desvolatilización y/o en la composición condensada.

40 Preferiblemente, la planta comprende además un mezclador, que está ubicado, p. ej., en el condensador o más abajo del condensador, que está adaptado para mezclar homogéneamente el inhibidor de polimerización en la composición de fase condensada. Preferiblemente, el mezclador es un mezclador como se describe anteriormente. Alternativamente, el mezclador puede ubicarse de modo que la mezcla ya se realice en la fase de vapor.

45 Además, se prefiere que la planta comprenda además al menos un dispositivo de purificación más abajo del condensador, que permita eliminar impurezas y, en particular, catalizadores de polimerización, iniciadores de polimerización e inhibidores de polimerización de un éster cíclico que incluye una composición de fase condensada. Preferiblemente, el dispositivo de purificación es un cristallizador estático, un cristallizador dinámico o una combinación de los mismos. Para este propósito, se puede usar cualquier tipo de cristallizadores estáticos y/o de cristallizadores dinámicos conocidos por un experto en la materia. Un ejemplo preferido particular para un cristallizador dinámico es un cristallizador de película descendente.

50 Preferiblemente, el al menos un dispositivo de purificación está conectado con el condensador a través de una línea y comprende además una línea de retorno que conduce desde el dispositivo de purificación de vuelta al sistema del reactor.

Según una realización preferida particular de la presente invención, la corriente de vapor extraída de un dispositivo de desvolatilización se somete a una etapa de lavado en una sección de lavado de la planta. Por ejemplo, la corriente de vapor extraída de un dispositivo de desvolatilización se conduce a una columna a contracorriente, que preferiblemente se mantiene al vacío, y se pone en contacto allí con una solución acuosa, para disolver y al menos parcialmente hidrolizar la lactida incluida en la corriente de vapor. La mezcla resultante se conduce a continuación preferiblemente a un intercambiador de calor, donde se calienta a una temperatura de, por ejemplo, 10 a 95 °C y preferiblemente de 10 a 60 °C, antes de llevarla a un reactor, donde se mantiene con un tiempo de residencia de al menos 0,1 a 30 minutos y preferiblemente de al menos 0,1 a 10 minutos a esta temperatura para permitir una disolución e hidrólisis completa o al menos casi completa de la lactida en la solución acuosa, antes de llevarla a un intercambiador de calor adicional, donde se enfría a una temperatura de, por ejemplo, 5 a 25 °C, preferiblemente de 5 a 15 °C y más preferiblemente de 7 a 12 °C. Posteriormente, la mezcla enfriada se recircula como solución acuosa a la columna de contracorriente. Se elimina una corriente parcial de la mezcla recirculada de cualquier ubicación del sistema de recirculación, tal como antes de conducir la mezcla al primer intercambiador de calor y, a continuación, se elimina.

Se ha encontrado durante la presente invención que, en tales secciones de lavado, los inhibidores de polimerización a base de fosfato convencionales, tales como fosfatos de ácido monoesteárico y fosfatos de ácido di-esteárico y sus mezclas, a menudo causan problemas de incrustación de la sección de lavado. Tal incrustación puede causar un bloqueo de las líneas y los residuos sólidos, que pueden acumularse indeseablemente dentro de la sección de lavado como una fracción insoluble. Sin desear limitarse a ningún mecanismo en particular, se considera que esta incrustación es causada por la desvolatilización de los inhibidores de polimerización y/o sus productos de degradación y que estos son insolubles en la solución acuosa ácida presente en la sección de lavado.

Un posible enfoque para resolver este problema es utilizar un inhibidor de polimerización a base de fosfato que sea líquido a temperatura ambiente y también altamente volátil, tal como el fosfato de dibutilo, que es un líquido a temperatura ambiente con un punto de ebullición de 275,3 °C a 760 mmHg, y por lo tanto altamente volátil bajo condiciones de vacío como se usa en tales secciones de lavado. Se consideró que dichos inhibidores de polimerización a base de fosfato volátiles y/o sus productos de degradación cuando se transfieren junto con la corriente de gas a la salida de un recipiente de desvolatilización a la sección de lavado, se desvolatilizarían fácilmente allí y, por lo tanto, no causarían incrustaciones en la sección de lavado y el sistema de recirculación descendente. Alternativamente, la fracción de inhibidor y/o productos de degradación que podrían transferirse a la sección de lavado y no ser fácilmente desvolatilizados allí, estarían allí en un estado líquido, por lo tanto de nuevo sin causar ninguna incrustación en las partes de la sección de lavado. Sin embargo, después de las pruebas, se encontró en la presente invención que, aunque no se produjo incrustación en la porción de la sección de lavado con tales inhibidores de polimerización altamente volátiles, se produjo una incrustación sorprendentemente significativa en las primera y/o segunda cámaras de desvolatilización ascendentes. Tal incrustación conduce a la formación de un recubrimiento sólido insoluble de color oscuro en la superficie de dichas cámaras. En función del tiempo de producción, el color del producto de polímero de poliéster resultante también se deteriora a medida que avanza la incrustación. De nuevo, sin desear estar sujeto a ningún mecanismo en particular, se considera que esta incrustación es causada por la degradación térmica en fase de vapor de tales inhibidores de polimerización a base de fosfato altamente volátiles dentro de la cámara para dar un residuo sólido en las superficies de la cámara.

Sorprendentemente, posteriormente se descubrió que estos problemas de incrustación tanto en las cámaras de desvolatilización como en sus secciones de lavado descendentes para eliminar un éster del vapor y la recirculación para reducir el contenido de éster pueden aliviarse mediante el uso de un inhibidor de la polimerización, ya sea una diimina, tal como N, N'-bis (salicilideno) -1,3-propanodiamina (n.º de CAS 120-70-7), o un éster de fosfato según la fórmula general (I) descrita posteriormente. De nuevo, sin desear estar sujeto a ningún mecanismo en particular, se considera que estos ésteres de fosfato alivian estos problemas de incrustación en las cámaras de desvolatilización al ser suficientemente altos en peso molecular y, por lo tanto, no volátiles, al controlar las longitudes de cadena de los restos. Además, al impartir hidrofilia al éster de fosfato a través de la estructura general polar como en la fórmula general posterior (II), el éster de fosfato y/o sus productos de degradación son suficientemente hidrófilos y, por lo tanto, solubles en soluciones acuosas ácidas para evitar problemas de incrustación en la sección de lavado y su sistema de recirculación. Además, se considera que tales diiminas, tales como N, N'-bis (salicilideno) -1,3-propanodiamina, funcionan de manera similar en el equilibrio de las propiedades de volatilidad e hidrofilia requeridas del inhibidor de polimerización. Por lo tanto, tales ésteres de fosfato y diiminas se pueden emplear ventajosamente en procesos de polimerización de ésteres cíclicos para producir poliésteres, particularmente aquellos en los que se emplean recipientes de desvolatilización y/o secciones de lavado.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición de fase condensada, que se puede obtener con un procedimiento como el descrito anteriormente y que comprende:

- i) al menos el 95% en peso de éster cíclico,
- ii) al menos 0,5 ppm de al menos un catalizador capaz de catalizar una polimerización del éster cíclico y/o al menos 0,01 mmol por kg de al menos un iniciador capaz de iniciar una polimerización del éster cíclico y
- iii) 0,001 a 0,5% en peso de inhibidor de polimerización.

5 Como inhibidor de la polimerización, puede usarse cualquier sustancia dentro del alcance de la presente invención, que es capaz de inhibir una oligomerización y/o polimerización de un éster cíclico, particularmente en presencia de un catalizador y/o un iniciador. Dado que la cantidad de inhibidor de polimerización que se va a añadir a la mezcla de reacción y/o a la composición de fase condensada disminuye con la eficacia del inhibidor de polimerización, se prefiere usar un inhibidor de polimerización fuerte. En particular, se logran buenos resultados, cuando el al menos un inhibidor de la polimerización es una imina o una diimina, tal como N, N'-bis (salicilideno) -1,3-propanodiamina y/o un derivado de ácido fosfórico, tal como un éster de ácido fosfórico, preferiblemente un fosfato de ácido alcanoico o un compuesto de fosfato de ácido a base de alcohol alcoxlado, más preferiblemente un compuesto de fosfato de ácido esteárico y lo más preferiblemente un mono-C₄₋₁₈ éster de alquil fosfato, un di-C₄₋₁₈ éster de alquil fosfato o una mezcla de fosfato de ácido monoesteárico y fosfato de ácido di-esteárico.

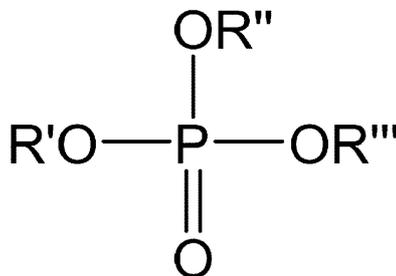
10 Según otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de fase condensada mencionada anteriormente para la producción de un poliéster, en el que antes del comienzo del catalizador de polimerización y/o iniciador de polimerización se añaden a la composición de fase condensada, de modo que la cantidad total de catalizador de polimerización sea de 1 ppm a 1% en peso y/o la cantidad total de iniciador de polimerización sea de 0,1 a 50 mmol/kg en base a la cantidad total de composición de fase condensada.

15 Según otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de fase condensada mencionada anteriormente para la producción de un poliéster, donde la composición de fase condensada se mezcla con una masa fundida que comprende un éster cíclico y/o un poliéster, con la adición opcional de un catalizador de polimerización y/o iniciador de polimerización, de modo que la cantidad total de iniciador de polimerización sea de 0,1 a 50 mmol/kg en peso en base a la cantidad total de composición final, donde la mezcla así obtenida se polimeriza, a continuación, adicionalmente.

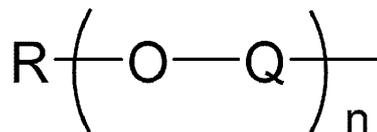
Esta realización es particularmente adecuada para la producción de ácido poliláctico.

20 Según una realización adicional de la presente invención, el inhibidor de polimerización usado en el procedimiento se selecciona del grupo que consiste en mono o diiminas, ésteres de ácido fosfórico, fosfatos ácidos basados en alcohol alcoxlado, fosfatos mono- y/o di-alkil, RPO₄H₂ y/o R₂PO₄H, donde cada R es independientemente un grupo alquilo cíclico, ramificado o lineal C₆₋₁₆ o una combinación de los mismos.

Debido a los motivos expuestos anteriormente, preferiblemente como inhibidor de la polimerización se usa una diimina, tal como N, N'-bis (salicilideno) -1,3-propanodiamina, y/o un éster de fosfato según la fórmula general (I)



30 donde preferiblemente R', R'' y R''' tienen independientemente la estructura general como en la fórmula general (II)



35 donde i) n > 0 y Q es independientemente un grupo alquilo sustituido, ramificado o lineal C₁₋₁₆, y R es independientemente un H o un grupo alquilo sustituido lineal, ramificado o cíclico o un derivado del grupo fenilo, o donde ii) n = 0 y R es independientemente un H o un grupo alquilo sustituido lineal, ramificado o cíclico C₆₋₁₆ o un derivado del grupo fenilo. Preferiblemente, al menos uno de R', R'' y R''' es un H en la fórmula general (I).

Preferiblemente, en la fórmula (I) anterior, i) R' es un H y R'' y R''' están de acuerdo con la Fórmula general (II) o ii) R' y R'' son un H y R''' están de acuerdo con la fórmula general (II).

Además, n está en la fórmula general (II) preferiblemente mayor que 0, más preferiblemente un número entero de 2 a 20 e incluso más preferiblemente un número entero de 2 a 11.

40 Según una realización preferida particular, n es en la fórmula general (II) un número entero de 2 a 20 y R es un grupo alquilo. Aún más preferible, n es un número entero de 2 a 20, R es un grupo alquilo con menos de 16 átomos de carbono y Q es un grupo CH₂-CH₂. Por lo tanto, los ejemplos preferidos son poli(oxi-1,2-etanodiilo), alfa-isotridecil-

omega-hidroxi-fosfato (CAS 9046-01-9) y poli(oxi-1,2-etanodilo), alfa-hidro-omega-hidroxi-mono-C₁₂₋₁₅-alquil éter fosfatos (CAS 68071-35-2).

5 Al agregar tal clase preferida de inhibidor de polimerización a la mezcla de reacción, la transparencia y/o la apariencia visual del material es bastante buena y, a menudo, la turbidez en el producto de polimerización se puede minimizar de manera fiable y, sorprendentemente, se pueden minimizar problemas relacionados con bloqueos, separaciones de fases, la generación de sedimentos de subproductos sólidos y/o incrustaciones en el equipo y/o la limpieza del equipo, en la desvolatilización y/o en las secciones de lavado. Además, tales clases preferidas de inhibidores de polimerización permiten la producción de polímeros de mayor viscosidad en comparación con otros inhibidores, tales como fosfatos de ácido mono y diestearílico, que son conocidos en la técnica anterior. Además, se ha encontrado que estos
10 inhibidores de polimerización pueden usarse en todos los procedimientos convencionales conocidos para agregar inhibidores de polimerización, tales como los conocidos por los documentos EP 2 698 394 A1, WO 2014/027037 A1 o US 5.770.682.

Aparte de eso, el inhibidor de la polimerización puede ser en general un [poli(oxi-1,2-etanodil) mono-alquil-éter fosfato], un [poli(oxi-1,2-etanodiol) -fenil-hidroxi fosfato] o un [poli(oxi-1,2-etanodil) omega-hidroxi fosfato].

15 Además, se prefiere que el éster cíclico en las alternativas i_a) e i_b) del procedimiento según la presente invención sea lactida para que se produzca ácido poliláctico en el proceso.

Además, se prefiere que la concentración del compuesto en la composición sea del 0,001 al 0,5% en peso y más preferiblemente del 0,02 al 0,15% en peso.

Las realizaciones específicas según la presente invención se describen ahora con referencia a los dibujos adjuntos.

20 Fig. 1 es un dibujo esquemático de una planta para estabilizar una composición de fase condensada en un proceso de fabricación de poliéster a partir de monómero de éster cíclico según una primera realización de la presente invención.

Fig. 2 es un dibujo esquemático de una planta para estabilizar una composición de fase condensada en un proceso de fabricación de poliéster a partir de monómero de éster cíclico según una segunda realización de la presente invención.
25

Fig. 3 es un dibujo esquemático de una sección de lavado ubicada más abajo de una planta que se muestra en la figura 1 o la figura 2.

Fig. 4 muestra la evolución del contenido de monómero en el ejemplo 3 a través de la sección de desvolatilización en dos etapas en ausencia (círculos) y en presencia (diamantes) de un fosfato de ácido a base de alcohol alcoxilado.
30

La figura 1 muestra una planta para estabilizar una composición de fase condensada en un proceso de fabricación de un poliéster a partir de un monómero de éster cíclico según una primera realización de la presente invención.

35 La planta comprende un sistema de reactor 10 para polimerizar éster cíclico en presencia de un catalizador y opcionalmente un iniciador para formar una mezcla de reacción que comprende poliéster y éster cíclico sin reaccionar, más abajo del mismo una unidad 12 y más abajo del mismo una primera cámara de desvolatilización 14. La unidad 12 es un mezclador estático, un intercambio de calor o una combinación de los mismos.

40 Desde la parte superior de la primera cámara de desvolatilización 14, una línea de vapor 16 conduce a un condensador 18, que comprende una línea de extracción de gas 20 y una línea de extracción de fluido 22. La línea de extracción de fluido 22 conduce a un cristalizador de fusión estático 24, que está conectado por medio de una línea de reciclaje 26 con la alimentación del sistema reactor 10. En la línea de reciclaje 26, una línea de suministro de éster cíclico 28, así como con una línea de suministro 30 para el catalizador de polimerización y los cables del iniciador de polimerización. Las líneas 26, 28 y 30 se combinan con la línea de alimentación 32 que conduce al sistema reactor 10.

45 Desde la parte inferior de la primera cámara de desvolatilización 14, una línea de líquido 34 conduce a una unidad 36 y desde allí a través de la línea 38 a una segunda cámara de desvolatilización 40, en la que la unidad 36 es un mezclador estático, un intercambiador de calor o una combinación de los mismos. La segunda cámara de desvolatilización 40 comprende una línea de extracción de polímero 42 y una línea de eliminación de vapor 44.

50 Se proporcionan tres líneas de suministro para el inhibidor de polimerización 46, 46', 46'', a saber, una primera 46 que conduce a la línea que conduce a la unidad 12, una segunda 46' que conduce a la línea 34 que conduce a la unidad 36 y una tercera 46'' que conduce al condensador 18.

Posteriormente, el funcionamiento continuo de esta planta se describe mediante el uso de lactida como material de partida de éster cíclico para preparar ácido poliláctico.

La lactida nueva se suministra a través de la línea de suministro 28 y el catalizador de polimerización nuevo, a saber, el octoato de estaño, y el iniciador de polimerización nuevo, a saber, el 2-etilhexanol, se suministran a través de la línea de suministro 30 a la línea de reciclaje 26. La mezcla de estas corrientes se alimenta a través de la línea de suministro 32, que opcionalmente incluye un mezclador estático, en el sistema del reactor 10, que comprende uno o más reactores de polimerización y preferiblemente uno a tres reactores de circuito cerrado y opcionalmente al menos un reactor de flujo de tapón. La mezcla polimeriza en el sistema reactor 10 formando una mezcla de reacción o mezcla de reacción, respectivamente, que contiene ácido poliláctico que tiene un Mw de al menos 20.000 g/mol, lactida sin reaccionar, catalizador de polimerización e iniciador de polimerización. A través de la línea de suministro 46, se agrega al menos un inhibidor de polimerización, por ejemplo, una mezcla de fosfato de ácido monoesteárico y fosfato de ácido di esteárico, a esta corriente y la corriente combinada se conduce a la unidad 12, donde se mezcla homogéneamente.

La mezcla así obtenida se transporta a la primera cámara de desvolatilización 14, que funciona en este caso a una temperatura de 190 °C y a una presión de 15 mbar. En estas condiciones, en la cámara de desvolatilización 14, una corriente de vapor que incluye principalmente lactida sin reaccionar y el catalizador y/o el iniciador y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o al menos un iniciador, así como una corriente líquida que incluye principalmente el producto de ácido poliláctico, una parte del catalizador, una parte del iniciador y todo o al menos esencialmente todo el inhibidor de polimerización alimentado a la corriente a través de la línea 46 de fase separada. La razón por la que todo o al menos esencialmente todo el inhibidor de polimerización se incluye en la corriente líquida retirada de la primera cámara de desvolatilización 14 a través de la línea 34 es que el inhibidor de polimerización, es decir, la mezcla de fosfato de ácido monoesteárico y fosfato de ácido di esteárico, tiene en estas condiciones de desvolatilización, es decir, a una temperatura de 190 °C y a una presión de 15 mbar, una volatilidad tan baja que no se transfiere en la cámara de desvolatilización a la corriente de vapor. Cabe señalar que el inhibidor de polimerización se agrega en este caso a través de la línea 46 no con el propósito de estabilizar la composición de la fase condensada en la corriente extraída del sistema reactor 10, sino con el único propósito de estabilizar el producto de ácido poliláctico, es decir, para evitar una polimerización adicional del ácido poliláctico.

A través de la línea 46 se añade un inhibidor de polimerización adicional a la corriente de producto bruto y la mezcla así obtenida se transporta a la unidad 36, donde se mezcla homogéneamente. Posteriormente, el producto crudo se somete a una segunda desvolatilización en la segunda cámara de desvolatilización 40, donde las impurezas residuales de bajo punto de ebullición, principalmente lactida, se eliminan de la corriente del producto de ácido poliláctico purificado. Mientras que la corriente del producto de ácido poliláctico purificado se elimina de la planta a través de la línea de polímero 42, las impurezas residuales se eliminan de la planta a través de la línea de eliminación de vapor 44. Alternativamente, las impurezas residuales, incluida la lactida, pueden alimentarse a la línea de vapor 16 o condensarse y alimentarse a la línea de extracción de fluido 22.

El vapor obtenido en la primera cámara de desvolatilización 14 se extrae de la primera cámara de desvolatilización 14 a través de la línea de vapor 16 y se alimenta al condensador 18. En el condensador, se obtiene una fase condensada enriquecida con lactida. Además, una mezcla de fosfato de ácido monoesteárico y fosfato de ácido di-esteárico se suministra como inhibidor de polimerización a través de la línea 46" en el condensador 18 en la composición de fase condensada obtenida en el mismo y se mezcla para obtener una mezcla homogénea. La composición de fase condensada se retira desde el condensador 18 como una mezcla homogénea y transportada a través de la línea de reciclaje 26 al cristizador de fusión estático 24, donde la lactida se separa de las impurezas, es decir, del catalizador de polimerización restante, el iniciador de polimerización restante y el inhibidor de polimerización. La lactida purificada así obtenida se recicla en el sistema del reactor 10 a través de las líneas 26.

Debido a la adición del inhibidor de polimerización a través de la línea 46" en el condensador 18 en la composición de fase condensada, esta composición se estabiliza frente a la oligomerización y/o polimerización iniciada por el catalizador y/o iniciador incluido en ella, de modo que la composición de fase condensada estabilizada se puede incubar durante un largo período de tiempo, es decir, en particular durante varios días, tal como durante al menos 10 días, a temperaturas elevadas de, por ejemplo, 120 °C, es decir, en estado fundido, sin ninguna oligomerización y/o polimerización de la lactida, que no solo conduciría a un consumo no deseado de la lactida, sino en particular también a un aumento no deseado de la viscosidad de la composición de la fase condensada, lo que haría difícil, si no imposible, transportar la composición de la fase condensada al cristizador.

La planta para estabilizar una composición de fase condensada en un proceso de fabricación de poliéster a partir de monómero de éster cíclico según una segunda realización de la presente invención, como se muestra en la figura 2, es idéntica a la de la planta mostrada en la figura 1 excepto que falta la línea de suministro para el inhibidor de polimerización 46" en el condensador 18. En esta realización, se suministra más mezcla de fosfato de ácido monoesteárico y fosfato de ácido di-esteárico como inhibidor de polimerización a través de la línea 46 a la mezcla de reacción extraída del sistema de reacción 10 y la desvolatilización se realiza en la primera cámara de desvolatilización a una temperatura más alta y a una presión más reducida, es decir, a una temperatura de 215 °C a una presión de 3 mbar. Por esta razón, se necesita una cantidad suficiente de inhibidor de polimerización transferida en la fase de vapor extraída de la primera cámara de desvolatilización 14 a través de la línea 16 para que en el condensador 18 se obtenga una composición de fase condensada, que se estabiliza así como el obtenido con la planta que se muestra en la figura 1.

La figura 3 muestra una sección de lavado con un sistema de recirculación o circulación, respectivamente, para eliminar la lactida del vapor extraído de la segunda cámara de desvolatilización 40 como la corriente 44 mostrada en las figuras 1 y 2. La corriente de vapor 44 se hace pasar a través de un eyector de vapor 48 y, a continuación, se alimenta a una columna de contracorriente 50, en la que se pone en contacto con una solución acuosa, que se distribuye en la cabeza de la columna de contracorriente 50 por medio de un distribuidor 52. La columna 50 se mantiene al vacío por medio del sistema de vacío 54. La lactida de la corriente de vapor 44 se disuelve y al menos se hidroliza parcialmente en la solución acuosa y, a continuación, se retira de la columna 50 y se introduce en el sistema de recirculación 56, donde se bombea por medio de la bomba 58. Una corriente parcial de esta mezcla se retira de la planta a través de la línea de extracción 60 y se elimina. La corriente parcial restante de la mezcla se bombea a través de un primer intercambiador de calor 64 y un segundo intercambiador de calor 66, donde se calienta a una temperatura adecuada para la disolución o hidrólisis completa o al menos casi completa de la lactida, antes de ser transportada al reactor 68, donde se incuba durante un tiempo suficiente para efectuar una disolución e hidrólisis completa o al menos casi completa de la lactida. Después, la mezcla se bombea a través del primer intercambiador de calor 64 y a través de un tercer intercambiador de calor 70, antes de llevarla al distribuidor 52.

Alternativamente a la realización mostrada en la figura 3, la sección de lavado puede estar conectada con el vapor 16 extraído de la primera cámara de desvolatilización 14. Incluso puede reemplazar en esta realización el condensador, o puede estar conectado con la línea de extracción de gas 20 además del condensador 18.

Asimismo, se entenderá que la sección de lavado para eliminar la lactida del vapor extraído de la segunda cámara de desvolatilización 40 también se puede usar opcionalmente junto con un condensador.

Por consiguiente, el inhibidor de polimerización y/o sus productos de descomposición y/o hidrólisis a menudo pueden detectarse también en el sistema de recirculación 56 para estas realizaciones que tienen una sección de lavado.

Posteriormente, la presente invención se describe por medio de ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Ejemplo 1-1

La lactida se fundió y se alimentó junto con octoato de estaño (II) como catalizador y con 2-etilhexanol como iniciador en un reactor de polimerización continua, que estaba compuesto por un reactor de circuito cerrado y un reactor de flujo de tapón ubicado más abajo, donde la lactida se polimerizó en presencia del catalizador y del iniciador. Al final del reactor de polimerización, el contenido de lactida sin reaccionar en la mezcla de reacción era del 4 al 6% en peso.

A continuación, del 0,15 al 0,2% en peso de un compuesto de fósforo fundido disponible como producto comercial ADK STAB AX-71 de la compañía Adeka Palmarole, que es una mezcla de fosfato de ácido mono y diestearílico, se agregaron como inhibidor de polimerización a la mezcla de reacción como un flujo lateral y mezclado con mezcladores de indicación. Para eliminar la lactida sin reaccionar, la mezcla de reacción así obtenida se sometió a desvolatilización en un aparato de desvolatilización como se describe en el documento US 7.942.955 B2 a una temperatura de 224 °C y a una presión de 4,9 mbar, donde se obtuvo una fracción enriquecida con lactida sin reaccionar como corriente de vapor y se obtuvo una fase rica en polímero como residuo fundido. La corriente de vapor se condensó a continuación en una fase condensada y se recogió en un tanque caliente conectado con una línea de salida de vapor del recipiente de desvolatilización. El tanque caliente se ajustó a una temperatura de 100 a 105 °C.

Posteriormente, el contenido de fósforo en la composición de la fase condensada se midió mediante ³¹P-NMR y por ICP-MS. En consecuencia, la fase condensada contenía 34 ppm de fósforo.

Este ejemplo muestra que al realizar la desvolatilización de una composición que incluye lactida sin reaccionar y el compuesto de fósforo ADK STAB AX-71 como inhibidor de polimerización a una temperatura de 224 °C y a una presión de 4,9 mbar, se transfiere una cantidad medible del inhibidor de polimerización en la fase condensada.

Ejemplo 1-2

El residuo fundido rico en polímero obtenido después de la desvolatilización en el ejemplo 1-1 se sometió a una desvolatilización adicional, que se realizó a una temperatura de 225 °C y a una presión de 1,0 mbar. La corriente de vapor resultante se condensó y la fase condensada así obtenida se analizó con respecto al contenido de fósforo por ³¹P-NMR y por ICP-MS.

En consecuencia, la fase condensada contenía 260 ppm de fósforo.

Este ejemplo muestra que al realizar la desvolatilización de una composición que incluye lactida sin reaccionar y el compuesto de fósforo ADK STAB AX-71 como inhibidor de polimerización a una temperatura de 225 °C y a una presión de 1,0 mbar, se transfiere una cantidad medible del inhibidor de polimerización en la fase condensada.

Ejemplo comparativo 1

Ejemplo comparativo 1-1

Se repitió el Ejemplo 1-1, excepto que la desvolatilización se realizó a una temperatura de 203 °C y a una presión de 4,0 mbar. La corriente de vapor resultante se condensó y la fase condensada así obtenida se analizó con respecto al contenido de fósforo por ³¹P-NMR y por ICP-MS.

En consecuencia, la fase condensada no contenía cantidades medibles del compuesto de fósforo.

5 Ejemplo comparativo 1-2

Se repitió el Ejemplo 1-1, excepto que la desvolatilización se realizó a una temperatura de 199 °C y a una presión de 3,1 mbar. La corriente de vapor resultante se condensó y la fase condensada así obtenida se analizó con respecto al contenido de fósforo por ³¹P-NMR y por ICP-MS.

En consecuencia, la fase condensada no contenía cantidades medibles del compuesto de fósforo.

- 10 Los ejemplos comparativos 1-1 y 1-2 muestran que al realizar la desvolatilización de una composición que incluye lactida sin reaccionar y el compuesto de fósforo ADK STAB AX-71 como inhibidor de la polimerización a una temperatura de aproximadamente 200 °C y a una presión de aproximadamente 3 a 4 mbar, no se transfiere ninguna cantidad medible del inhibidor de polimerización a la fase condensada.

Ejemplo 2

15 Ejemplo 2-1

20 La lactida se fundió y se alimentó junto con 100 ppm de octoato de estaño (II) como catalizador y con 20 mmol de iniciador de 2-etilhexanol como iniciador por kg de lactida en un reactor de polimerización continua, que estaba compuesto por un reactor de circuito cerrado y un reactor de flujo de tapón ubicado más abajo, donde la lactida se polimerizó en presencia del catalizador y del iniciador. Al final del reactor de polimerización, el contenido de lactida sin reaccionar en la mezcla de reacción fue del 4% en peso.

- 25 A continuación, del 0,15 al 0,2% en peso de un compuesto de fósforo fundido disponible como producto comercial ADK STAB AX-71 de la compañía Adeka Palmarole se agregaron como inhibidor de polimerización a la mezcla de reacción como una corriente secundaria y se mezclaron usando mezcladores de reacción. Para eliminar la lactida sin reaccionar, la mezcla de reacción así obtenida se sometió a desvolatilización en un aparato de desvolatilización como se describe en el documento US 7.942.955 B2 a una temperatura de 224 °C y a una presión de aproximadamente 4,0 ± 1,0 mbar, en la cual se obtuvo una fracción enriquecida con lactida sin reaccionar como corriente de vapor y se obtuvo una fase rica en polímero como residuo fundido. La corriente de vapor se condensó a continuación en una fase condensada y se recogió en un tanque caliente conectado con una línea de salida de vapor del recipiente de desvolatilización. El tanque caliente se ajustó a una temperatura de 100 a 105 °C.

- 30 Posteriormente, se evaluó la estabilidad de la fase condensada determinando el grado de conversión del éster cíclico polimerizable incluido en la fase condensada después de la adición de 150 ppm de octoato de estaño como catalizador y de 100 mmol/kg de etilhexanol como iniciador de la composición de la fase condensada y un tratamiento térmico posterior de la fase condensada en condiciones de atmósfera inerte durante 12 horas a 160 °C. El grado de conversión del éster cíclico polimerizable en la composición de la fase condensada se calculó como $100 \cdot (C_0 - C_F)/C_0$, donde C_0 es la concentración inicial del éster cíclico en la composición de la fase condensada obtenida por la condensación de la corriente de vapor y C_F es la concentración del éster cíclico en la composición de fase condensada después del tratamiento térmico mencionado anteriormente. Ambas concentraciones C_0 y C_F se midieron con cromatografía de gases.

El grado de conversión del éster cíclico polimerizable en la fase condensada fue inferior al 5% en peso.

- 40 Este ejemplo muestra que al agregar un inhibidor de polimerización a la mezcla de reacción y realizar la desvolatilización de la composición así obtenida incluyendo lactida sin reaccionar, catalizador, iniciador de polimerización y el compuesto de fósforo ADK STAB AX-71 como inhibidor de polimerización a una temperatura de 224 °C y a una presión de aproximadamente 4,0 mbar, antes de que la corriente de vapor obtenida se condense, se obtiene una fase condensada estable porque una cantidad medible del inhibidor de polimerización se transfiere a la fase condensada y protege la lactida sin reaccionar de ser polimerizada.

45 Ejemplo 2-2

Una parte alícuota de la fase condensada obtenida después de la condensación en el ejemplo 2-1 se purificó por cristalización.

- 50 Más específicamente, se llenó un vial de vidrio con 9,6 g de la fase condensada y, a continuación, se selló. La composición se fundió en un horno a 120 °C y, a continuación, se sometió a una primera etapa de cristalización enfriándola a 90 °C. Después de 20 h, una cantidad igual a 8,5 g correspondiente a una fracción en peso del 88,5% de la composición estabilizada inicial se solidificó en una fracción cristalina sólida C1, mientras que los 1,1 g restantes correspondientes a una fracción en peso del 11,5% de la composición inicial siguieron siendo una fracción líquida L1.

Después de retirar del vial de vidrio la fracción líquida L1, el vial se selló de nuevo y la fracción sólida C1 se sometió a una segunda etapa de purificación fundiendo primero la fracción C1 y, a continuación, enfriándola a 95 °C durante 3 h, a continuación a 90 °C durante 18h y finalmente a 85 °C durante 7h. Al final de esta segunda etapa de purificación, la fase de composición se separó en una fase líquida L2 (11,3% en peso) y una fase cristalina sólida C2 (88,7% en peso).

Se midió el contenido de fósforo para cada fase.

Mientras que la fracción cristalina sólida C1 obtenida después de la primera etapa de cristalización contenía 20 ppm de fósforo y la fracción cristalina sólida C2 obtenida después de la segunda etapa de cristalización contenía 13 ppm de fósforo, la fracción líquida L1 obtenida después de la primera etapa de cristalización contenía 115 ppm de fósforo y la fracción líquida L2 obtenida después de la segunda etapa de cristalización contenía 86 ppm de fósforo.

Estos resultados muestran que el inhibidor de la polimerización puede eliminarse sustancialmente de la fase condensada por cristalización.

Ejemplo comparativo 2

Ejemplo comparativo 2-1

Se repitió el Ejemplo 2-1 excepto que la desvolatilización se realizó a una temperatura de 204 °C y a una presión de 4,0 mbar y excepto que no se añadió inhibidor de polimerización.

El grado de conversión del éster cíclico polimerizable en la fase condensada fue de $78,2 \pm 0,6\%$ en peso.

Este ejemplo comparativo muestra que una fase condensada obtenida desvolatilizando una mezcla de reacción que contiene éster cíclico polimerizable, catalizador de polimerización e iniciador de polimerización y, a continuación, condensando la fase de vapor obtenida en la desvolatilización, sin agregar ningún inhibidor de polimerización a la composición no es estable, pero polimeriza a temperaturas elevadas significativamente.

Ejemplo comparativo 2-2

Se repitió el Ejemplo 2-1, excepto que la desvolatilización se realizó a una temperatura de 203 °C y a una presión de 4,0 mbar.

El grado de conversión del éster cíclico polimerizable en la fase condensada fue del $50,7 \pm 3,3\%$ en peso.

Este ejemplo comparativo muestra que una fase condensada que se obtiene desvolatilizando una mezcla de reacción que contiene éster cíclico polimerizable, catalizador de polimerización, un iniciador de polimerización e inhibidor de polimerización a una temperatura de aproximadamente 200 °C y a una presión de aproximadamente 4 mbar y, a continuación, condensando la fase de vapor que se obtiene en la desvolatilización no es estable, pero se polimeriza a temperaturas significativamente elevadas.

Ejemplo 3

Una planta como se muestra en la figura 1 fue operada con lactida como éster cíclico. Poli(oxi-1,2-etanodiilo), alfa-hidroxi-omega-hidroxi-mono-C₁₂₋₁₅-alquil éter fosfato (N.º de CAS: 68071-35-2) se usó como inhibidor de la polimerización y se añadió a la corriente de polimerización a la salida del circuito y del reactor de flujo de tapón 10 en la posición 46. Se operaron tres ejecuciones durante varios días de operación continua, donde las concentraciones de inhibidor fueron del 0,04% en peso, 0,05 % en peso y 0,1% en peso, respectivamente, con respecto a la lactida alimentada al reactor de polimerización. Un sistema de lavado como se muestra en la figura 3 estaba en conexión fluida con la corriente de vapor 44 extraída de la salida del segundo desvolatilizador 40. La planta de polimerización se mantuvo en funcionamiento durante varios días en bruto y la aparición de incrustaciones se controló continuamente durante la operación de la planta.

No se pudo observar evidencia de depósitos sólidos ni en la columna contracorriente 50 ni en el sistema de recirculación 56.

Para cada una de las tres ejecuciones, durante la operación de la planta, el producto de ácido poliláctico en la línea de eliminación 42 de la planta de polimerización se granuló usando un granulador subacuático convencional y se recogieron muestras en pastillas en el intervalo de tamaño mm para caracterización. Los resultados obtenidos se resumen en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. Resultados de la caracterización de las pastillas de polilactida (PLA).

Ejecución	Monómero residual [%]	ΔRM @ 220 °C/60 min	ΔRM @ 250 °C/25 min	Ejecución
1	0,11	0,11	0,13	1
2	0,12	0,05	0,15	2
3	0,11	0,04	0,07	3

Tabla 2. Resultados de caracterización de pastillas de PLA.

Ejecución	Neblina, H	YI-D1925 (a)	YI-D1925 (b)
1	1,5 ± 0,3	< 5	< 3
2	1,1 ± 0,1	5,1	< 3
3	1,1 ± 0,1	5,1	< 3
(a) Como pastillas recogidas obtenidas después de la granulación bajo el agua			
(b) Las mismas pastillas después de la cristalización.			

5 Los resultados resumidos en la Tabla 1 muestran que se obtiene un PLA de monómero residual bajo con una alta estabilidad frente a la reforma de lactida según la presente invención. El monómero residual fue constantemente inferior al 0,3% en peso e incluso inferior al 0,2%. La reforma de lactida fue constantemente inferior al 0,3%.

Además, los resultados resumidos en la Tabla 2 muestran que todas las muestras tenían una apariencia visual extremadamente buena. Mientras que un valor aceptable del índice de amarillez es YI <30, y preferiblemente es menor que YI <20, en los ejemplos se registró un índice de amarillez aún más bajo, es decir, uno que era constantemente inferior a 10 e incluso inferior a 3 tras la cristalización de las pastillas. Del mismo modo, para la neblina, H estaba por debajo de H <10 y constantemente por debajo de H <3.

El contenido de monómero residual de lactida se midió por cromatografía de gases (GC). Una muestra se disolvió en un diclorometano junto con 1-octanol como patrón interno. El polímero se precipitó de la solución mezclando 1 ml de solución con 10 ml de una solución antidisolvente, concretamente una mezcla de acetona/hexano (5/95 vol/vol). La solución final se agitó durante 1 a 2 horas para asegurar la precipitación completa del polímero y el sobrenadante de la solución final así obtenida se filtra y se inyecta en la GC.

El índice de amarillez se midió usando un cromámetro (Chromameter) de la siguiente manera: se llenó una placa de Petri con 15 g de pastillas de PLA y el índice de amarillez, YI, se midió según el procedimiento ASTM D1925, con iluminante C y observador 2°.

La reforma de la lactida se midió de la siguiente manera: primero, el contenido de monómero de lactida residual en la muestra se midió por cromatografía de gases y se cuantificó como porcentaje en peso de lactida en la muestra, RM1. A continuación, las pastillas de muestra se secaron durante al menos 4 horas en atmósfera inerte a 70 °C, se cargaron en un instrumento de índice de flujo de fusión y se calentaron en el capilar MFI a la temperatura deseada durante un tiempo igual al tiempo de prueba. Después de que pasara el tiempo de prueba, el material se retiró de la salida de MFI como una hebra delgada, cuyo contenido en lactida se midió de nuevo por GC, RM2. La extensión de la reforma de lactida se midió entonces como ΔRM = RM2-RM1 que midió la cantidad de lactida reformada durante la prueba.

La neblina de la transmisión se midió en el aparato Haze-Gard Plus® (BYK Gardner GmbH, Alemania) según ASTM D 1003 (ISO/DIS 14782). La transmisión de neblina (Haze) se define como:

$$30 \quad H = 100 * T_{dif} / T_T$$

donde T_{dif} es la transmitancia difusa y T_T es la transmitancia total. La neblina se midió en 10 posiciones diferentes de las muestras para verificar la uniformidad de la muestra. Las muestras se prepararon de la siguiente manera: las pastillas de PLA se secaron a 80 °C durante 4 horas bajo flujo de nitrógeno. Las pastillas se moldearon a continuación en placas de 3x2x0,5 cm usando una prensa calentada a 200 °C, que se enfrió rápidamente con una prensa enfriada por agua después de fundir las pastillas. Las muestras libres de defectos (p. ej., burbujas) se presionaron a

continuación en películas de 1 mm de espesor utilizando el mismo sistema de prensado y, a continuación, se usaron para la medición.

La figura 4 muestra la evolución del contenido de monómero a través de la sección de desvolatilización de dos etapas en ausencia y en presencia de poli(oxi-1,2-etanodilo), alfa-hidroxi-omega-hidroxi-mono-C12-15-alquilo éter fosfato (N.º de CAS: 68071-35-2). La línea discontinua representa el valor máximo tolerado para producir un material industrialmente relevante. Las líneas continuas se proporcionan como una guía para el ojo. Esta figura demuestra el beneficio adicional del uso de un fosfato de ácido a base de alcohol alcoxilado como inhibidor de la polimerización en términos de minimizar la pérdida indeseable de monómero en el sistema de desvolatilización superior. Sin desear estar limitados por un mecanismo específico, los inventores creen que esto muestra que tales inhibidores de la polimerización son efectivos para minimizar las reacciones de despolimerización indeseadas y otras reacciones de despolimerización de cadena que liberarían el monómero dando como resultado su pérdida no deseada a través de la posterior desvolatilización. Por lo tanto, en las realizaciones preferidas de la invención, la adición de un fosfato de ácido a base de alcohol alcoxilado como inhibidor de la polimerización disminuirá sustancialmente la cantidad de monómero desvolatilizado al sistema superior en comparación con el caso en que no se agrega inhibidor de polimerización. Un experto en la materia comprenderá que esta diferencia puede medirse y expresarse como una velocidad de flujo hacia el sistema superior (p. ej., kg/h, medido acumulando la masa desvolatilizada durante un período de tiempo definido) o como un porcentaje relativo del avance del flujo de alimentación que entra en el sistema de desvolatilización. En algunas realizaciones preferidas específicas, el contenido de monómero que va a una primera unidad de desvolatilización se reducirá al menos un 0,5% y a una segunda unidad de desvolatilización al menos un 1, preferiblemente un 2%, todo en relación con la corriente de alimentación. También se observó (no se muestra) que el uso de los inhibidores de la polimerización de fosfato de ácido a base de alcohol alcoxilado, específicamente poli(oxi-1,2-etanodilo), alfa-hidroxi-omega-hidroxi-mono-C12-15-alquil éter fosfato (N.º de CAS: 68071-35-2), también redujo significativamente el índice de amarillez de las muestras de polímero tomadas después de cualquiera de las dos unidades de desvolatilización frente a los ejemplos comparativos en los que no se añadió inhibidor de polimerización. Por lo tanto, en las realizaciones preferidas de la invención, la adición de un fosfato de ácido a base de alcohol alcoxilado como inhibidor de polimerización disminuirá sustancialmente el índice de amarillez de la masa de polímero que sale de la(s) unidad(es) de desvolatilización frente al caso en que no se agrega inhibidor de polimerización. En ciertas realizaciones preferidas específicas de la invención, se ha encontrado que el uso de estos inhibidores de polimerización reduce el índice de amarillez de las pastillas de polímero finales en al menos 5, preferiblemente 10, como se mide según YI-D1925.

Ejemplo comparativo 3-1

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 3, excepto que se añadió una mezcla de fosfatos de ácido mono y di-esteárico a la corriente de polimerización en la posición 46 para que la concentración de inhibidor fuera del 0,1% en peso.

Se observó una incrustación extensa en el sistema de lavado. Más específicamente, la incrustación tenía la forma de residuos cerosos que flotaban en la solución líquida en la columna contracorriente 50, lo que a su vez causaba un funcionamiento difícil del sistema de recirculación 56.

Este ejemplo demuestra claramente que no todos los compuestos basados en fósforo pueden usarse en una planta de polimerización para la producción de ácido poliláctico.

Ejemplo comparativo 3-2

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo comparativo 3-1, excepto que se añadió fosfato de dibutilo a la corriente de polimerización en la posición 46. Se operaron dos ciclos, uno primero con una concentración de inhibidor del 0,1% en peso y un segundo con una concentración de inhibidor del 0,04% en peso con respecto a la alimentación de lactida.

En ambas ejecuciones, ya después de algunas horas de dosificación del inhibidor, se pudo observar a través de la ventana de vidrio presente en el recipiente de desvolatilización 14 que capas de material comenzaron a depositarse en las paredes del desvolatilizador, así como en la ventana de vidrio. Debido a la alta temperatura del desvolatilizador, dicha capa de material se convirtió en capas carbonizadas negras.

Se observó un fenómeno similar en una operación independiente en la que se añadió fosfato de dibutilo a la corriente de polimerización en la posición 46', lo que provocó la deposición de material en la ventana de vidrio y en las paredes del desvolatilizador 40. También este ejemplo comparativo muestra claramente que no todos los compuestos basados en fósforo pueden usarse en una planta de polimerización para la producción de ácido poliláctico.

Ejemplo 4 y ejemplo comparativo 4

Las soluciones se prepararon mezclando 5 ml de ácido láctico y 5 ml de agua en un vial junto con una cantidad ponderada de inhibidor como se informa en la Tabla 3.

Todos los viales se cerraron herméticamente inmediatamente después de preparar las soluciones. El estado físico de cada aditivo, en su estado puro a temperatura ambiente, se informa en la tercera columna de la Tabla 3.

- 5 A continuación, las soluciones se agitaron durante ½ hora y se dejaron descansar durante unas horas. A continuación, se observó el estado físico de las soluciones. Todas menos la solución que contenía ADK-AX-71 estaban compuestas de líquido que fluía libremente, p. ej., aparentemente no tenían ningún residuo sólido o fracción insoluble sólida.

Para verificar si la presencia de material suspendido en la solución que contiene ADK-AX-71 se debió a una solubilización lenta o a un problema real de insolubilidad, todas las soluciones se calentaron adicionalmente en un horno a 130 °C durante 2 horas para garantizar una fusión completa de los inhibidores y, a continuación, se dejó enfriar a temperatura ambiente.

- 10 La presencia o ausencia de fracciones insolubles se informa en la Tabla 3.

Tabla 3. Prueba de solubilidad del inhibidor

Inhibidor	Cantidad [g]	Estado físico del inhibidor a temperatura ambiente	Presencia de fracción insoluble en la solución	Presencia de fracción insoluble en la solución (después del calentamiento/enfriamiento)
ADK STAB AX-71 (fosfato de ácido mono y diestearílico)	0,30	Sólido	Sí	Sí
Poli(oxi-1,2-etanodiilo), alfa.-hidro.-omega.-hidroxi-, mono-C ₁₂₋₁₅ -alquil éter fosfatos	0,35	Líquido viscoso	No	No
Dibutil-fosfato (fosfato alifático)	0,43	Líquido	No	No
N,N'-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina	0,30	Sólido	No	No

Ejemplo 5

- 15 Se llenó un vial de 20 ml con 5 g de lactida y 0,19% en peso de N,N'-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina. El vial se introdujo en el horno a 80 °C durante 5 horas para secar la lactida. Después del secado, el vial se selló y se calentó a 160 °C para fundir la lactida. A continuación, se inyectó una solución de 0,1 ml de una solución al 1% (p/p) de octoato de estaño/etil-hexanol en el vial, que se agitó para homogeneizar la mezcla y se dejó reaccionar durante la noche.

El mismo procedimiento se aplicó a un segundo vial sin agregar ningún inhibidor.

- 20 Después de la reacción, ambos viales se enfriaron y su contenido se analizó por cromatografía de gases. El procedimiento así descrito se repitió dos veces con el inhibidor y dos veces sin el inhibidor, para asegurar la reproducibilidad. Los resultados a continuación son promedio de las dos repeticiones.

Se midió una conversión promedio de lactida del 72% para la muestra polimerizada en ausencia de N,N'-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina, mientras que se midió una conversión promedio insignificante de mucho menos del 5% en presencia de N,N'-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina.

- 25 Estos resultados muestran que N,N'-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina es un inhibidor de catalizador muy efectivo, que, como se muestra en el ejemplo anterior, no se espera que cause ningún problema de incrustación en un sistema de lavado como se muestra en la figura 3.

Números de referencia

- 10 sistema de reactor
- 30 12 unidad (mezclador(es) y/o intercambiadores de calor)
- 14 primera cámara de desvolatilización
- 16 línea de vapor
- 18 condensador

- 20 línea de extracción de gas
- 22 línea de extracción de fluidos
- 24 cristizador de fusión estática
- 26 línea de reciclaje
- 5 28 línea de suministro de éster cíclico (lactida)
- 30 línea de suministro para catalizador e iniciador
- 32 línea de suministro
- 34 línea de líquido (fundido)
- 36 unidad (mezclador(es) y/o intercambiadores de calor)
- 10 38 línea
- 40 segunda cámara de desvolatilización
- 42 línea de extracción de polímeros
- 44 línea de eliminación de vapor
- 46, 46', 46" línea de suministro para inhibidor(es) de polimerización
- 15 48 eyector
- 50 columna contracorriente
- 52 distribuidor para solución acuosa
- 54 sistema de vacío
- 56 sistema de recirculación
- 20 58 bomba
- 60 línea de extracción
- 62 línea
- 64 primer intercambiador de calor
- 66 segundo intercambiador de calor
- 25 68 reactor
- 70 tercer intercambiador de calor

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para estabilizar una composición de fase condensada, que contiene i) al menos un éster cíclico polimerizable y ii) al menos un catalizador capaz de catalizar una polimerización del éster cíclico y/o al menos un iniciador capaz de iniciar una polimerización del ciclo éster y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o del al menos un iniciador,
- 5 i) donde el procedimiento se usa en un proceso de fabricación de un poliéster a partir de un monómero de éster cíclico y comprende las etapas de:
- a) proporcionar un éster cíclico,
- b) polimerizar el éster cíclico en presencia del catalizador y opcionalmente el iniciador en un reactor para formar una mezcla de reacción que comprende poliéster y éster cíclico sin reaccionar,
- 10 c) someter la mezcla de reacción a una desvolatilización para obtener un poliéster purificado como residuo fundido y un vapor, que incluye principalmente i) el al menos un éster cíclico polimerizable y ii) el al menos un catalizador y/o el al menos un iniciador y/o un producto de reacción o un residuo del al menos un catalizador y/o el al menos un iniciador, y
- 15 d) someter la corriente de vapor a una condensación para obtener la composición de la fase condensada,
- donde al menos un inhibidor de polimerización se agrega como estabilizador a la mezcla de reacción y/o a la composición de la fase condensada en una cantidad tal que el grado de conversión del éster cíclico polimerizable en la composición de la fase condensada no sea más del 15%, donde grado de conversión es $100 \cdot (C_0 - C_F)/C_0$, donde C_0 es la concentración inicial del éster cíclico en la composición de fase condensada obtenida por la condensación de la corriente de vapor y C_F es la concentración del éster cíclico en la composición de la fase condensada después de la adición de 150 ppm de octoato de estaño como catalizador y de 100 mmol/kg de etilhexanol como iniciador de la composición de la fase condensada y un tratamiento térmico posterior de la fase condensada en condiciones de atmósfera inerte durante 12 horas a 160 °C, donde
- 20 $i_a)$ al menos una parte del inhibidor de polimerización se agrega a la corriente de vapor extraída de la desvolatilización y/o a la composición condensada, y/o
- 25 $i_b)$ al menos una parte del inhibidor de la polimerización se agrega a la mezcla de reacción antes de la etapa c), y donde la desvolatilización se realiza a una temperatura superior a 203 °C y a una presión inferior a 4 mbar o, como alternativa, a una temperatura superior a 220 °C y a una presión inferior a 5 mbar, o
- ii) donde el procedimiento se usa en un proceso de fabricación de lactida a partir de ácido láctico y comprende las etapas de:
- 30 a) proporcionar ácido láctico,
- b) policondensación del ácido láctico en un reactor para formar una mezcla de reacción que comprende un prepólmero de ácido poliláctico,
- c) agregar un catalizador a la mezcla de reacción y despolimerizar la mezcla de reacción,
- 35 d) desvolatilizar la mezcla de reacción para obtener una corriente de lactida cruda,
- e) someter la corriente de vapor a una condensación para obtener la composición de fase condensada,
- donde al menos un inhibidor de polimerización se agrega como estabilizador a la mezcla de reacción y/o a la composición de la fase condensada en una cantidad tal que el grado de conversión del éster cíclico polimerizable en la composición de la fase condensada no sea más del 15%, donde grado de conversión es $100 \cdot (C_0 - C_F)/C_0$, donde C_0 es la concentración inicial del éster cíclico en la composición de fase condensada obtenida por la condensación de la corriente de vapor y C_F es la concentración del éster cíclico en la composición de la fase condensada después de la adición de 150 ppm de octoato de estaño como catalizador y de 100 mmol/kg de etilhexanol como iniciador de la composición de la fase condensada y un tratamiento térmico posterior de la fase condensada en condiciones de atmósfera inerte durante 12 horas a 160 °C, donde al menos una parte del inhibidor de polimerización se agrega a la corriente de vapor extraída de la desvolatilización y/o a la composición condensada.
- 40
- 45
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el grado de conversión del éster cíclico polimerizable en la composición de fase condensada no es más del 10%, preferiblemente no más del 5%, más preferiblemente no más del 2%, incluso más preferiblemente no más del 1%, y aún más preferiblemente no más del 0,1%.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, donde el al menos un éster cíclico en la alternativa i) se selecciona del grupo que consiste en lactida, L-lactida, D-lactida, meso-lactida, ϵ -caprolactona, glicólido o mezclas de una o más de las sustancias mencionadas anteriormente.
- 50

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la mezcla de reacción y la composición de fase condensada contienen cada una como catalizador al menos un compuesto organometálico que comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en magnesio, titanio, zinc, aluminio, indio, itrio, estaño, plomo, antimonio, bismuto y cualquier combinación de dos o más de los metales mencionados anteriormente, donde el al menos un compuesto organometálico comprende preferiblemente como residuo orgánico un residuo seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, haluros, óxidos, alcanosatos, alcóxidos y cualquier combinación de dos o más de los grupos mencionados anteriormente.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la mezcla de reacción y la composición de fase condensada contienen cada una como iniciador al menos un compuesto que comprende al menos un grupo carboxilo y/o grupo hidroxilo y preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en agua, alcoholes, ácido láctico, oligómeros del éster cíclico, polímeros del éster cíclico y cualquier combinación de dos o más de las sustancias antes mencionadas.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el al menos un inhibidor de la polimerización es una imina o una diimina, preferiblemente obtenida por condensación de mono o diaminas alifáticas o aromáticas con derivados de salicilaldehído y/o un derivado de ácido fosfórico, tales como un éster de ácido fosfórico, preferiblemente N,N'-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina, un fosfato de ácido alcanoico o un compuesto de fosfato de ácido a base de alcohol alcoxlado, más preferiblemente un compuesto de fosfato de ácido esteárico y lo más preferiblemente un mono-C₄₋₁₈ éster de alquil fosfato, un di-C₄₋₁₈ éster de alquil fosfato o una mezcla de fosfato de ácido monoesteárico y fosfato de ácido di-esteárico.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la composición de fase condensada que comprende el inhibidor de polimerización se somete a una etapa de purificación, preferiblemente una etapa de destilación o etapa de cristalización de disolvente y más preferiblemente a una etapa de cristalización en estado fundido, para obtener una composición de fase condensada purificada.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, donde el éster cíclico purificado se recicla en la alternativa i) en el reactor.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición de fase condensada se mezcla para distribuir homogéneamente el inhibidor de polimerización.
10. Una composición de fase condensada que se puede obtener con un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición de fase condensada comprende:
- i) al menos un 95% en peso de éster cíclico,
 - ii) al menos 0,5 ppm de al menos un catalizador capaz de catalizar una polimerización del éster cíclico y/o al menos 0,01 mmol por kg de al menos un iniciador capaz de iniciar una polimerización del éster cíclico y
 - iii) del 0,001 al 0,5% en peso de inhibidor de polimerización.
11. Uso de una composición de fase condensada según la reivindicación 10 para la producción de un poliéster, donde antes del comienzo del catalizador de polimerización y/o del iniciador de polimerización se agregan a la composición de fase condensada, de modo que la cantidad total de catalizador de polimerización sea de 1 ppm al 1% en peso y/o la cantidad total de iniciador de polimerización sea de 0,1 a 50 mmol/kg en base a la cantidad total de composición de fase condensada.
12. Uso de una composición de fase condensada según las reivindicaciones 10 para la producción de un poliéster, donde la composición de fase condensada se mezcla con una masa fundida que comprende un éster cíclico y/o un poliéster, con la adición opcional de un catalizador de polimerización y/o un iniciador de polimerización, de modo que la cantidad total de iniciador de polimerización sea de 0,1 a 50 mmol/kg en peso en base a la cantidad total de composición final, donde la mezcla así obtenida se polimeriza adicionalmente.

FIG.1

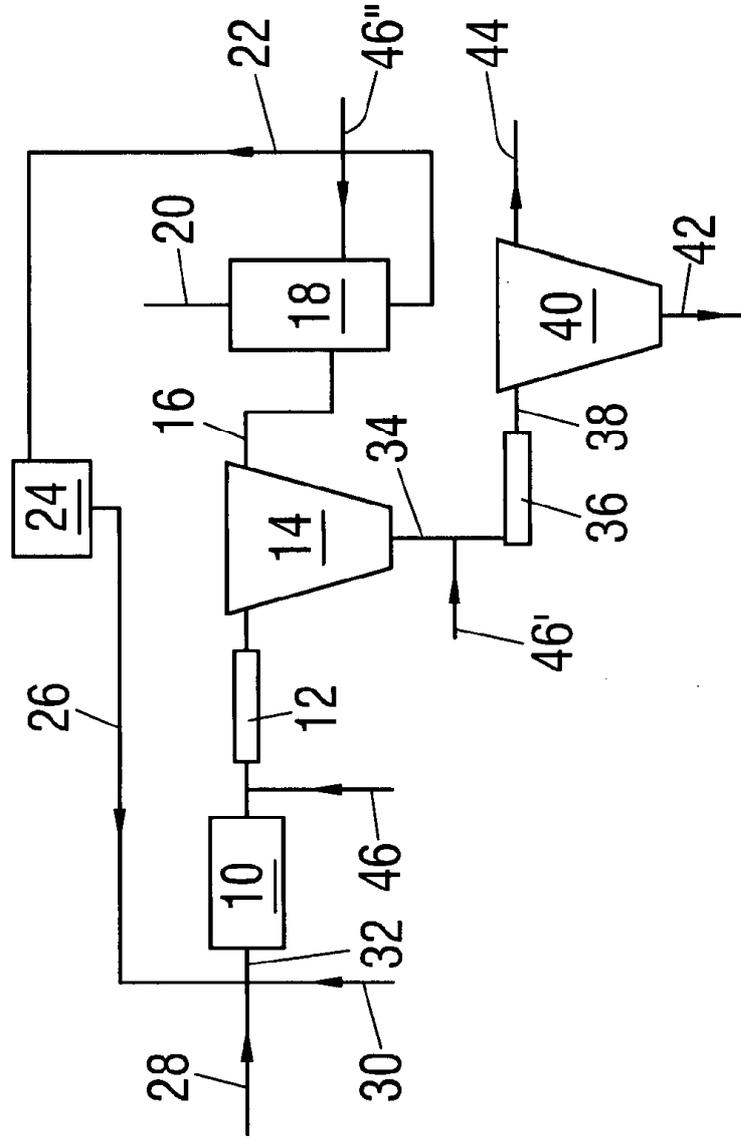
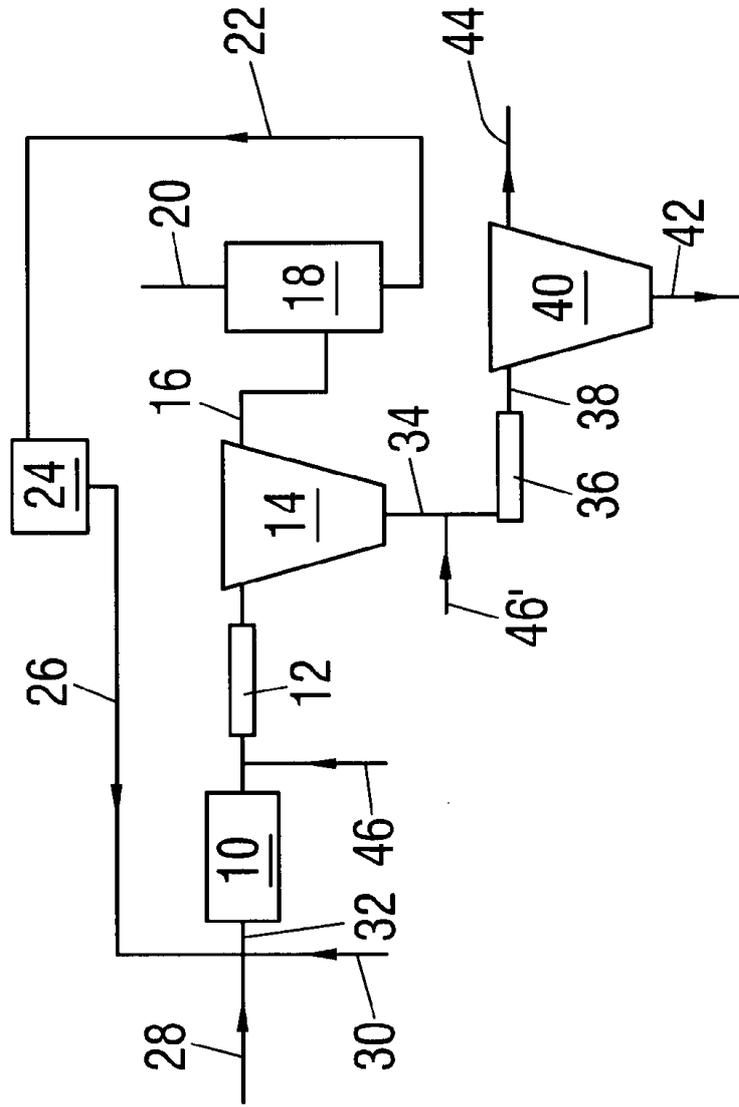


Fig.2



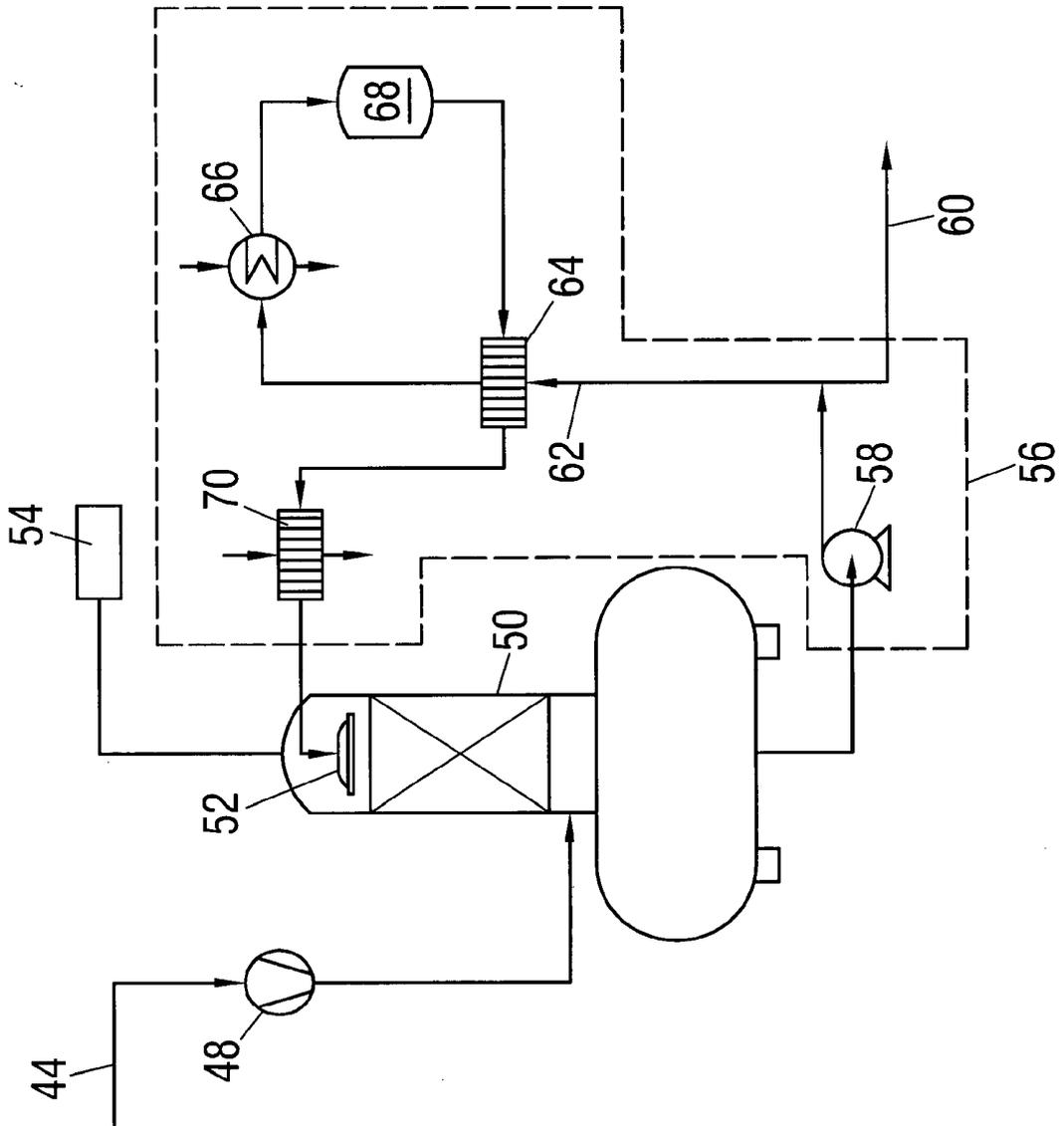


Fig.3

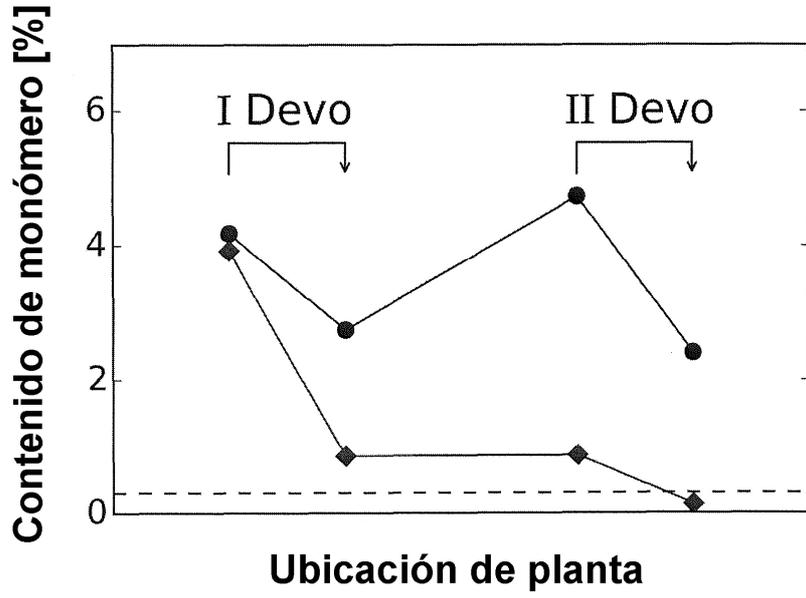


Fig. 4