

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2009.04.15	(73) Titular(es): JUNGBUNZLAUER AUSTRIA AG	
(30) Prioridade(s): 2008.04.16 AT 5992008	SCHWARZENBERGPLATZ 16 1010 WIEN	AT
(43) Data de publicação do pedido: 2009.12.02	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: 2011.11.16	ANDREAS WINDSPERGER	AT
035/2012	JOSEF GASS	AT
	GERALD RAFLER	DE
	JUTTA RAFLER	DE
	ROBERT EDLAUER	AT
	(74) Mandatário:	
	MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE DIÉSTERES CÍCLICOS DO ÁCIDO L- OU D-LÁTICO**

(57) Resumo:

A INVENÇÃO REFERE-SE A UM PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE L,L- OU D,D-DILACTIDO A PARTIR DE UMA MISTURA DE ESTEREOISÓMEROS, EM QUE UMA MISTURA QUE CONTÉM OS ESTEREOISÓMEROS DO DILACTIDO, ASSIM COMO COMPONENTES COM PONTOS DE EBULIÇÃO MAIS ALTOS E/OU MAIS BAIXOS, É SUBMETIDA A UM PRIMEIRO PASSO DE DESTILAÇÃO, PARA SE OBTER UMA FRAÇÃO V DE ESTEREOISÓMEROS DO DILACTIDO SUBSTANCIALMENTE PURIFICADA DOS COMPONENTES DA MISTURA COM PONTOS DE EBULIÇÃO MAIS ALTOS E MAIS BAIXOS, A QUAL É SUBMETIDA EM SEGUIDA A UM SEGUNDO PASSO DE DESTILAÇÃO PARA SE OBTER UM L,L- OU D,DDILACTIDO PURIFICADO, ESSENCIALMENTE ISENTO DE ESTEREOISÓMEROS, COM A PARTICULARIDADE DE SER ADICIONADA ÁGUA À FRAÇÃO DOS ESTEREOISÓMEROS DO DILACTIDO, ANTES DO SEGUNDO PASSO DE DESTILAÇÃO, PARA SE HIDROLISAREM MESODILACTIDOS SELETIVAMENTE EM RELAÇÃO AO ÁCIDO LACTOIL-LÁTICO E/OU AOS ÁCIDOS L- E D-LÁTICOS, DOS QUAIS O L,L- OU D,DDILACTIDO É SEPARADO NUMA FORMA ESSENCIALMENTE PURA, NO SEGUNDO PASSO DE DESTILAÇÃO.

RESUMO

"PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE DIÉSTERES CÍCLICOS DO ÁCIDO
L- OU D-LÁTICO"

A invenção refere-se a um processo para a purificação de L,L- ou D,D-dilactido a partir de uma mistura de estereoisómeros, em que uma mistura que contém os estereoisómeros do dilactido, assim como componentes com pontos de ebulição mais altos e/ou mais baixos, é submetida a um primeiro passo de destilação, para se obter uma fração de estereoisómeros do dilactido substancialmente purificada dos componentes da mistura com pontos de ebulição mais altos e mais baixos, a qual é submetida em seguida a um segundo passo de destilação para se obter um L,L- ou D,D-dilactido purificado, essencialmente isento de estereoisómeros, com a particularidade de ser adicionada água à fração dos estereoisómeros do dilactido, antes do segundo passo de destilação, para se hidrolisarem meso-dilactidos seletivamente em relação ao ácido lactoil-lático e/ou aos ácidos L- e D-láticos, dos quais o L,L- ou D,D-dilactido é separado numa forma essencialmente pura, no segundo passo de destilação.

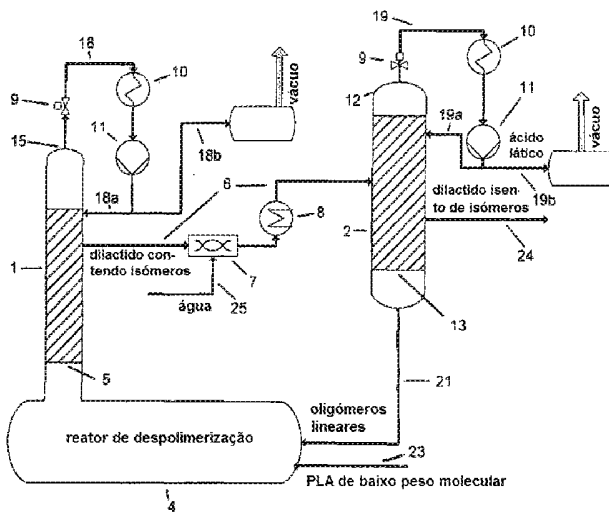


Figura 1

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE DIÉSTERES CÍCLICOS DO ÁCIDO L- OU D-LÁTICO"

A presente invenção refere-se a um processo para a purificação de L,L- ou D,D-dilactido a partir de uma mistura de estereoisómeros que contém meso-dilactido, ao L,L- ou D,D-dilactido preparado por este processo, assim como à utilização do L,L- ou D,D-dilactido assim preparado para a preparação de poli-ácidos lácticos de alto peso molecular.

ESTADO DA TÉCNICA

A preparação de plásticos de PLA de alto peso molecular para a moldagem termoplástica em fios, folhas, espumas ou corpos moldados, por polimerização por abertura de anel dos diésteres cíclicos dos ácidos L- ou D-lácticos, exige monómeros altamente puros. A síntese destes monómeros para a síntese do poli-ácido láctico é realizada num processo em vários passos, com passos de processo biotecnológicos e químicos, que compreende essencialmente o seguinte:

- a hidrólise de substratos que contêm amido, obtendo-se a glucose;
- a fermentação da glucose a ácidos L- ou D-lácticos;
- a policondensação a um poli-ácido-L-láctico ou poli-ácido-D-láctico de baixo peso molecular;
- a despolimerização, com ciclização, a L,L-dilactido ou D,D-dilactido;
- a purificação fina dos dilactidos brutos.

Este processo em diversos passos, para a preparação, de preferência, de poli-ácido-L-lático, é descrito num grande número de patentes de Cargill Inc., USA (ver, por exemplo, US 6.277.951, US 6.005.067, US 5.357.035, US 6.291.597, CA 2.128.509), Dainippon Ink & Chem., Japan (ver por exemplo, US 5.844.066, US 5.616.657, US 5.605.981, US 5.403.897), Mitsui Toatsu Japan (ver, por exemplo, US 5.194.473), Neste Oy, Finlândia (WO 98/36008). Brussels Biotech (ver, por exemplo, GB 2.407.572, WO 98/102480, DE 69905016, US 6.489.508, US 2004/0014991) ou Shimadzu, Japão (ver por exemplo, US 5.770.682, US 5.866.677, JP 7206851).

Nas patentes EP 0893462 A2 e JP 2004149419 são adaptados à separação dos lactidos brutos, processos físicos de separação, que são empregues, de forma idêntica ou semelhante, em inúmeros processos químicos. Na patente EP 0893462 A2 é reivindicada proteção para um processo para a preparação e a purificação de L,L-dilactido, que já tinha sido descrito por diversas vezes, nesta forma, com elevada redundância, pela Cargill Corp., a requerente da patente EP 0893462 A2. Noutros documentos são também descritos processos, em princípio semelhantes, para a preparação do monómero e do polímero (ver por exemplo, JP 7206891, US 5770982, US 5866682, WO 199836008, GB 2407572, DE 10020898), uma vez que a termodinâmica e a cinética da formação de poliésteres alifáticos, a partir de ácidos α -hidroxicarboxílicos, são semelhantes. São também utilizados na maioria destas patentes (com exceção de GB 2407572), processos de separação por destilação, em vários passos, para a purificação fina do L,L-dilactido, em que as diferenças se referem sobretudo à constituição do equipamento do processo de despolimerização e da polimerização, por abertura do anel, do monómero cíclico. No que se refere à retificação, recorre-se a técnicas de destilação comprovadas, analogamente à patente EP 0893462

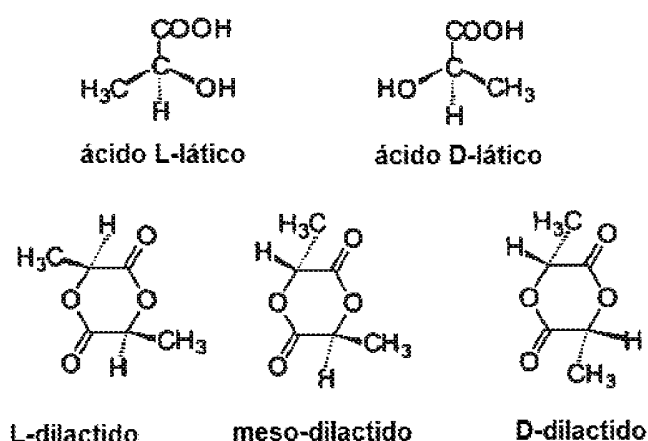
A2. Concretamente, a patente EP 0893462 A2 descreve a preparação de um polilactido a partir de uma mistura bruta de lactidos, por purificação da mistura bruta de lactidos por destilação, por meio da qual se formam duas frações, nomeadamente uma fração de baixo ponto de ebulição e uma fração de ponto de ebulição médio, que contém o lactido puro, em que não é realizada qualquer extração da solução ou recristalização da mistura bruta de lactidos, e a reação do lactido purificado para a formação de um polilactido. Não é descrita, nem na patente EP 0893462 A2, nem nos processos análogos mencionados, uma combinação do processo de separação com um processo químico, como a hidrólise, controlada criteriosamente, de um subproduto indesejado, para a melhoria da eficiência da separação.

Na patente JP 2004149419 é descrito um processo para a preparação de L,L-dilactido, no qual a desidratação do ácido L-lático e a sua policondensação, com a obtenção de um ácido L-lático oligomérico, assim como a despolimerização, com ciclização, deste poli-ácido-L-lático de baixo ponto de ebulição, são realizadas como uma destilação azeotrópica num solvente orgânico. O monómero é separado do solvente em excesso por meio de cristalização. Além disso, é referido na patente JP 2004149419 que, na lavagem com água do lactido bruto isolado, podem ser separadas impurezas que contêm grupos carboxilo, de preferência ácido lactoil-lático e oligómeros lineares superiores, assim como meso-dilactidos, em consequência da sua mais alta solubilidade em água do L,L-dilactido. A adição da água é realizada ao dilactido bruto. A lavagem de um produto cristalizado para a separação das águas mães e de outras impurezas é uma prática corrente nas operações de purificação de substâncias sólidas, desta natureza.

Independentemente dos conceitos tecnológicos e de conceitos técnicos dos aparelhos, nas patentes enumeradas acima a obtenção de um L,L-dilactido apto a ser polimerizado é a parte central do processo descrito. A pureza química e quiralica dos ácidos L- e D-láticos obtidos por uma fermentação, depois da sua policondensação e da despolimerização, com ciclização, dos diésteres cíclicos obtidos, são essenciais para a preparação de um poli-ácido láctico de alto peso molecular com propriedades de moldagem e de utilização, tal como são exigidas pelos fabricantes e utilizadores no que diz respeito à reologia e à estabilidade térmica das massas fundidas de polímeros, assim como à estabilidade mecânica e à estabilidade térmica da forma do corpo sólido polimérico. As impurezas quirállicas influenciam, no plano molecular, a adesividade dos poliésteres e, por consequência, em especial as propriedades mecânicas e térmicas dos corpos sólidos. As impurezas químicas, sobretudo na forma de oligómeros lineares, atuam na polimerização por abertura de anel como reguladores de cadeia e impedem a formação de massas moleculares suficientemente elevadas.

As unidades D- ou L-lactido nos poli-ácidos-L-láticos ou nos poli-ácidos-D-láticos, que tenham sido introduzidas por ácido láctico impuro em termos óticos, por racemização na policondensação e/ou por ciclização ou separação incompleta no isolamento final do dilactido, atuam como comonómeros, apesar da sua estrutura quimicamente idêntica, e influenciam sobretudo a adesividade dos polímeros. Isto conduz então à já mencionada influência da morfologia do corpo sólido polimérico, com as alterações macroscópicas observadas nos comportamentos de fusão e amolecimento, assim como a propriedades mecânicas selecionadas. Neste caso, as modificações morfológicas são diretamente uma função da concentração das impurezas estereoisoméricas,

como é demonstrado, por exemplo, por D. W. Grijpma et al., Makromol. Chemie 195, 1649 (1994); G. Perego et al., J. Appl. Polymer Sci. 59, 37 (1996); G. Schmack et al., J. Appl. Polymer Sci. 73, 2785 (1999); ou R. E. Drumright et al., Adv. Mater. 12(23), 1841 (2000); e R. Auras et al., Macromol. Biosci. 4 835 (2004).



Equação química 1: ácidos lácticos quirálicos e os diésteres cíclicos estereoisoméricos que podem ser preparados a partir daqueles

Os dilactidos estereoisoméricos, apesar da sua estrutura química igual, são considerados como impurezas dos componentes principais, que determinam a estrutura, e têm que ser separados o mais completamente possível, antes da síntese propriamente dita do polímero. Mesmo no caso da preparação intencional de polímeros modificados, de estrutura idêntica, do ácido láctico (PLA ou PDLA (poli-D-lactido)), por adição, como monómeros, de D,D- ou mesodilactido no caso do PLA, ou de L,L- ou mesodilactido no caso do PDLA, os monómeros de partida têm que estar isentos de isómeros para se evitarem variações na composição e também, por consequência, nas propriedades de material do produto final. Como fontes para estas misturas

de impurezas prejudiciais dos L,L- ou D,D-dilactidos apontam-se tanto os respectivos ácidos L- ou D-láticos, como também os passos do processo químico para a preparação dos dilactidos. As impurezas enantioméricas dos ácidos L- ou D-láticos, inicialmente presentes no ácido láctico, permanecem no produto intermediário de baixo peso molecular preparado por policondensação. Adicionalmente a estes, de acordo com a patente US 6.277.951, também podem ser formados, por racemização durante a policondensação, os antípodos óticos. Isto é então demonstrado nos passos de processo seguintes, pela subida do teor do mesodilactido no L,L-dilactido, formado por despolimerização, com ciclização, do poli-ácido-L-lático de baixo peso molecular. Assim, na patente US 6.277.951 é dito que a proporção do mesodilactido sobe de cerca de 5 para 11%, se a massa molecular do poli-ácido-L-lático de baixo peso molecular, utilizado para a despolimerização, aumentar de 600 g/mole para 3000 g/mole, por prolongamento do tempo da policondensação ou por subida da temperatura. Por outro lado, no entanto, nos pedidos de patente austríacos n° AM 1837/2007 e AM 1838/2007 é provado que as massas moleculares altas do poli-ácido-L-lático de baixo peso molecular, utilizado para a despolimerização, têm uma ação vantajosa sobre a velocidade do processo, assim como sobre o rendimento e a pureza química do L,L-dilactido. Deste modo, por aumento da massa molecular média em número do poli-ácido-L-lático de baixo peso molecular, utilizado para a despolimerização, de 800 g/mole para 6100 g/mole, foi possível aumentar 9 vezes mais a velocidade da despolimerização. A proporção de oligómeros lineares, sobretudo de ácido lactoil-lático (dímero linear do ácido láctico) foi igualmente reduzida significativamente por aumento da massa molar do poli-ácido-L-lático utilizado para a despolimerização. Nos documentos AM 1837/2007 e AM 1838/2007 isto é provado com base no teor de $[COOH]$, assim como no ângulo de rotação do dilactido formado, cujos

valores para cada um dos dilactidos impurezas foram determinados em função das massas moleculares dos PLA de partida, utilizados para a despolimerização. As altas massas moleculares dos poli-ácidos-L-láticos utilizados deram origem a baixas concentrações de grupos carboxilo, assim como a ângulos de rotação ótica mais elevados, nos lactidos brutos separados por destilação. As altas massas moleculares médias dos poli-ácidos láticos são alcançadas, nos documentos AM 1837/2007 e AM 1838/2007, através da utilização de catalisadores de policondensação solúveis ou na forma de nanopartículas, que também aceleram a despolimerização, com ciclização, dos poli-ácidos láticos aos dilactidos e que, na presença dos compostos de Sn(II), descritos nas patentes US 6.277.951 e US 5.844.066, não dão origem à formação multiplicada do mesodilactido.

A proporção dos dilactidos estereoisoméricos nas névoas da despolimerização é determinada pela concentração dos antípodas óticos no polímero, se a racemização nos passos de despolimerização puder ser excluída. Na despolimerização com ciclização do poli-ácido-L-lático com uma fração do monómero D na macromolécula, a distribuição dos 3 estereoisómeros no destilado, no caso da reação completa, em que p representa o teor do L-lactido, pode ser calculada pelas fórmulas (1a) a (1c):

$$\text{L,L-dilactido:} \quad p^2 \quad (1a)$$

$$\text{mesodilactido:} \quad 2p*(1-p) \quad (1b)$$

$$\text{D,D-dilactido:} \quad (1-p)^2 \quad (1c)$$

Enquanto a formação do D,D-dilactido, no caso de frações do D-lactido inferiores a 10% (que corresponde a $p > 0,9$ para as frações do monómero L), pode ser descurada, o mesodilactido, neste mesmo intervalo, pode ser formado em quantidades que reduzem significativamente o rendimento de

L,L-dilactido e dificultam consideravelmente a sua purificação fina.

Durante o próprio processo de despolimerização, podem ser também formadas ainda impurezas por estereoisômeros indesejados, sobretudo o mesodilactido, que agravam o balanço mássico e, por consequência, a economicidade do processo.

Os estereoisômeros, assim como as frações de cadeia linear, têm que ser separados do L,L-dilactido, visto que influenciam de modo indesejável as propriedades moleculares e macroscópicas dos polímeros do ácidos L- e D-láticos. Deste modo, as unidades monoméricas do D-lactido, mesmo em fracas concentrações, conduzem a um acentuado decréscimo do ponto de fusão, e também as propriedades mecânicas, no caso do poli-ácido-L-lático, exibem uma alta dependência do teor de L-lactido (ver Quadro 1). Neste caso, não é por agora decisivo se as estruturas do isômero D são implantadas no polímero pelo D,D-dilactido ou o mesodilactido. Ambos prejudicam a adesividade do polímero da mesma forma.

Quadro 1: propriedades térmicas e mecânicas do poli-ácido-L-lático em função da proporção de ácido D-lático, de acordo com D. W. Grijpma, A. J. Pennings, Makromol. Chemie 195, 1649 (1994).

D-lactido [% mol]	T _m [°C]	Resistência à tração [MPa]	Resistência ao impacto [kJ/m ²]
0	192,1	59,5	12,7-13,5
0,3	184,2	63,0	15,0-15,8
0,5	183,3	66,7	36,7
1,0	178,9	65,2	26,3
5,0	150,7	56,9	8,9-9,3
9,1	133,1	59,3	10,3-12,4

Em consequência das forças relativamente fracas das ações recíprocas das valências secundárias, em poliésteres alifáticos, as propriedades do material são dependentes da

massa molecular, num intervalo relativamente amplo, de uma forma típica para este tipo de polímeros. Isto significa que para materiais de PLA com um nível de propriedades mecânicas satisfatório a elevado, como é exigido para fibras, folhas ou corpos moldados à base de PLA, são utilizados poliésteres de alto peso molecular para se obterem os parâmetros mecânicos de resistência e de viscosidade exigidos, com o mais baixo consumo de material possível. São também exigidos polímeros de peso molecular muito elevado para técnicas de processamento especiais, como as espumas de polímeros em fusão (processamento para tabuleiros). Neste caso, a alta viscosidade da fase fundida, necessária para o processo de processamento, é a razão para as elevadas massas moleculares necessárias dos polímeros.

Em virtude do seu teor de grupos hidroxilo, os oligómeros de cadeia linear, em especial os dímeros do ácido lactoil-lático, atuam como os chamados coínciadores, isto é, como centros de partida para o crescimento das cadeias. A massa molecular dos polímeros formados é uma função do número destes centros de partida e é, por conseguinte, diretamente proporcional à concentração dos grupos OH. Mesmo no caso de concentrações relativamente baixas, os grupos OH podem diminuir a massa molecular dos PLA de tal forma que os poliésteres apenas podem ser utilizados ainda em aplicações limitadas, por exemplo, aplicações sem exigências quanto aos materiais (ver os Quadros 2 e 3).

Quadro 2: massas moleculares em função da concentração de impurezas que contêm grupos OH (dados da patente US 5.844.066)

T [°C]	Grupos OH [meq./mol]	M [g/mol]
173	2,52	77 500
173	4,45	40 100
186	2,38	72 100
186	3,90	37 800
199	2,48	74 900
199	3,98	39 400

Quadro 3: massas moleculares em função da concentração de impurezas que contêm grupos OH (dados do documento WO 2005/056509)

Grupos OH na forma de ácido láctico [µeq./mol]	M _n [g/mol]
10	111 200
13	79 300
18	48 600
43	23 300
60	15 300
121	13 200

Também a estabilidade à hidrólise e, por consequência, as propriedades específicas escolhidas de utilização, bem como as de decomposição, dos poliésteres alifáticos à base de ácido láctico são uma função das propriedades de corpo sólido dos polímeros. Como as diferenças significativas na velocidade de decomposição do poli-L-lactido parcialmente cristalino e de poliglicólidos (PGA) mostram (ver por exemplo, M. Szycher: "High Performance Materials", Technomic Publishing Co. Inc., 1991; S. Vainionpää et al., Prog. Polymer Sci. 14, 679 (1989); D. W. Grijpma et al., Macromol. Chemie 195, 1633 (1994)), na realidade domina a influência da estrutura química, mas mesmo para pequenas diferenças de estrutura, como as existentes entre o PLA e PGA, são observadas diferenças significativas no comportamento de decomposição. Em condições *in vitro*, os copoliésteres ressorvíveis do ácido L-lático, que são sintetizados por copolimerização de L,L-dilactido com comonomeros apropriados, certificados para a utilização

corporal, são decompostos de forma nitidamente mais rápida do que o PLA não modificado. A estes comonomeros para a modificação do PLA pertencem também, neste caso, os estereoisómeros do L,L-dilactido, e também poli-(L-co-D,L-lactidos) com as mais diversas composições de comonomeros são degradados hidroliticamente mais rapidamente do que o PLA não modificado (ver por exemplo, L. E. Claes et al., *Biomaterials* 17, 1621 (1996); J. C. Middleton et al., *Biomaterials* 21, 2335 (2000); Firmendaten zu RESOMER-LR-Typen der Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. M. Pickard, Diss. TU Berlim 1996; D. W. Grijpma et al., *Macromol. Chemie* 195, 1633 (1994)).

A pureza quirállica e química dos dilactidos, em virtude da sua extrema influência por parâmetros moleculares (massa molecular e a sua distribuição) e pelas propriedades macroscópicas dos polímeros, são condições fundamentais para a preparação de plásticos (PDLA) de alto valor de PLA ou poli-D-lactido. Nesta conformidade, muitas das proteções legais reivindicadas no âmbito de todo o processo referem-se à preparação e à purificação dos monómeros, inclusivamente do equipamento utilizado, além da própria síntese dos polímeros, assim como à estabilização dos polímeros.

As indicações para a distribuição dos isómeros nos lactidos brutos provenientes da despolimerização variam naturalmente num amplo intervalo, visto que a distribuição depende tanto da pureza ótica dos ácidos lácticos utilizados, como também dos parâmetros tecnológicos na policondensação e na despolimerização com ciclização. Deste modo, na patente EP 893.462 é indicado um teor de mesodilactido de cerca de 5 - 11%, em função do poli-ácido-L-lático utilizado para a despolimerização. São descritas na patente US 543086 variações especialmente fortes do mesodilactido, num

intervalo entre 2 e 27%, em que é observada uma forte ativação da formação do isómero meso por sais de metais alcalinos. Isto é observado, em especial, quando, durante a fermentação, se realiza a neutralização com hidróxidos de metais alcalinos e o ácido láctico é obtido, não através de um processo de eletrodialise, mas sim através da libertação com ácido sulfúrico e a precipitação com leite de cal.

Para a purificação fina dos lactidos brutos são descritos, em geral, processos de purificação por destilação sob vácuo. São, no entanto, empregues também processos de separação sólido/líquido para a purificação dos dilactidos. Na purificação fina por destilação, deve ser tido em consideração que os pontos de ebulição dos dilactidos são dados com valores entre 256 e 260°C (ver por exemplo, D. R. Witzke, Diss. Michigan State University, 1997; D. R. Witzke et al., *Macromolecules* 30, 7075 (1997)). Não é possível fazer-se uma separação completa ou substancial do mesolactido, que tem uma influência especialmente negativa sobre as propriedades térmicas do polímero, dos enantiómeros L,L ou D,D, por destilação, apesar da pequena diferença das tensões de vapor. É também o caso do ponto de fusão dos plásticos de PLA, com menor disponibilidade no comércio, que, com 152 a 165°C, são nitidamente inferiores aos pontos de fusão determinados para o PLA isento de isómeros, com valores situados entre $175 < T_m < 185^\circ\text{C}$ (ver H. R. Kricheldorf, *Chemosphere* 43, 49n (2001)).

Na patente EP 630.371 é descrita uma destilação em dois passos, na qual o L,L-dilactido, carregado com ácido láctico, oligómeros lineares e água, assim como com os estereoisómeros, é enviado para uma primeira coluna, sendo a alimentação dos vapores provenientes do passo de despolimerização realizada num ponto médio da coluna. A temperatura da coluna no fundo é de 180°C, e o vácuo é de

40 mbar. Através da cabeça da coluna de destilação são retirados os constituintes de ponto de ebulição mais baixo (água, ácido láctico) da névoa da despolimerização. Os lactidos são retirados no meio da coluna, por baixo da admissão do vapor e são enviados para uma segunda coluna para uma nova retificação a 180°C e a 30 mbar. O dreno das colunas, que consiste sobretudo em oligómeros lineares de ponto de ebulição elevado, é reciclado ao reator de despolimerização para uma nova ciclização.

No documento WO 2005/056509 é utilizada uma via de processo semelhante à da patente EP 630.371, com a finalidade de fornecer o vapor de dilactido à coluna de fracionamento. Neste caso, os vapores da despolimerização são também enviados diretamente à coluna de fracionamento, acima do fundo da coluna, e é retirada primeiro, pela cabeça da coluna, uma fração de baixo ponto de ebulição, composta por água, ácido láctico e dilactido, assim como é retirada no fundo da coluna uma fração de alto ponto de ebulição, de dilactido e oligómeros superiores. Dos vapores da fração de cabeça é obtido o dilactido por condensação fracionada, que é reciclado para a coluna para um novo fracionamento. A fração de alto ponto de ebulição é enviada diretamente, de novo, para o reator de despolimerização. Para a separação prestam-se colunas com enchimento de corpos e de fundo, sendo preferidas, de acordo com o documento WO 2005/056509, as colunas com enchimento de corpos, em virtude das maiores superfícies de contato para as trocas de vapor/líquido. Para se evitarem as reações secundárias na coluna são recomendadas temperaturas num intervalo entre 150 e 160°C, assim como trabalhar-se a uma pressão reduzida de 20 a 50 mbar. Também podem ser utilizadas condições de gases inertes, para se evitarem sobrecargas termo-oxidantes.

De acordo com o processo de retificação apresentado, são obtidos lactidos com um teor de lactido de 99,0 a 99,5%, para um teor de grupos OH de 10 a 20 $\mu\text{eq./g}$. Para a preparação de um PLA de alto peso molecular, o teor de grupos OH não deve, no entanto, exceder 10 $\mu\text{eq./g}$. Para a redução das impurezas que contêm grupos OH e COOH, podem ser empregues agentes de captura apropriados, que se ligam, por absorção ou quimicamente, aos radicais das impurezas que contem grupos terminais e, deste modo, os eliminam do lactido.

Na patente EP 893.462, os vapores de dilactido impuros, provenientes da despolimerização, são também separados em duas frações numa coluna. Na cabeça da coluna, analogamente à patente EP 630.371 e WO 2005/056509, são removidos água e ácido-L-lático como componentes principais, assim como o dilactido como uma pequena parte da fração. A fração média contém, como componente principal, a mistura de isómeros do lactido, ainda não purificada. A porção principal da mistura de isómeros do lactido, que consiste principalmente em L,L-dilactido, é retirada da coluna como fração média no ramal lateral. A proporção de lactido nesta fração situa-se entre 85 e 95%. A purificação fina é igualmente realizada por destilação, sendo por sua vez separadas duas frações da coluna de fracionamento.

O reator de despolimerização e a coluna de fracionamento podem ser operados em separado. Para se melhorar a economicidade do processo (aumento do rendimento, redução do custo dos investimentos), é também possível, no entanto, uma integração do reator e da primeira coluna. É descrito um sistema integrado, de reator e coluna, desta natureza, por exemplo, nas patentes CA 2128509 e EP 893.462. O lactido bruto, proveniente do passo de despolimerização, pode ser fornecido diretamente na forma de vapor, ou depois

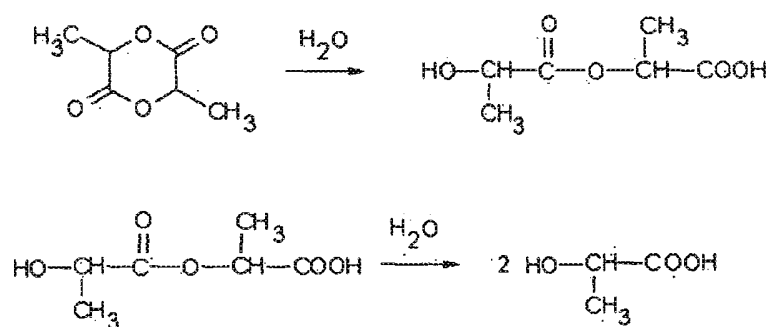
da condensação, como fase líquida em fusão da coluna de fracionamento (EP 722.469).

Além da purificação dos lactidos brutos, de preferência por destilação, são também empregues para a purificação fina processos onerosos de cristalização. Estes tornam também possível, em especial, uma separação da mistura de isómeros do lactido e em especial a separação do mesodilactido. Deste modo, na patente GB 2.407.572 é obtida uma separação quase completa dos isómeros meso por meio de uma cristalização da fase fundida em vários passos. Para um dilactido bastante impuro, a cristalização da fase fundida pode ser combinada com uma cristalização a partir da solução, ou com um tratamento dos cristais numa fase aquosa.

Como se reconhece na equação química 1, os dilactidos estereoisoméricos distinguem-se pela disposição dos grupos metilo em relação ao plano do anel do radical cicloalifático. Estas diferenças de configuração entre os L,L- e D,D-dilactidos e o meso dilactido influenciam também as propriedades químicas e físicas dos diésteres cíclicos. Em consequência dos fatores de influência estrutural dominantes, que resultam da estrutura de diéster, os efeitos configurativos da disposição dos grupos metilo na realidade são fracos, mas determináveis. Além de pequenas diferenças da tensão de vapor entre os L,L- e D,D-dilactidos e os isómeros meso (ver D. R. Witzke, Diss. Michigan State University, 1997), são também descritas diferenças na estabilidade à hidrólise e na cristalização (ver GB 2.407.572). Esta estabilidade à hidrólise, mais fraca, do mesodilactido em relação aos L,L- e D,D-dilactidos é, de acordo com as previsões, extremamente reforçada nos polímeros, em consequência da multiplicação do efeito pela formação do polímero. Desta forma, a

velocidade da hidrólise do poli-D,L-dilactido é muitíssimo mais elevada do que a do PLA, sendo que, no caso dos polímeros, fatores morfológicos, além de fatores estruturais, também são causa das diferenças observadas, em consequência do caráter desta reação dos corpos sólidos.

A hidrólise dos lactidos é realizada em dois passos, em que num primeiro passo se forma o ácido lactoil-lático, que, num segundo passo, é dissociado a ácido lático por meio de água (ver equação química 2). Os dois passos de reação distinguem-se consideravelmente na sua velocidade da hidrólise. A relação entre a velocidade da hidrólise primária do anel ao ácido lactoil-lático, e a da dissociação secundária a ácido lático é de cerca de 100:1 (ver M. Pickard, Diss. TU Berlim 1996; M. M. Mhala et al., Indian J. Chem. 8, 243 (1970); C. Vidil et al., J. Chromatography A 771, 323 (1995)).



**Equação química 2: hidrólise em dois passos do diéster
cíclico do ácido lático**

Em consequência da diferente disposição estereoquímica dos substituintes no sistema de anel, e da diferente acessibilidade dos grupos éster, a ela associada, o mesodilactido é dissociado mais rapidamente pela água, no

primeiro passo da hidrólise do dilactido em dois passos, do que os isómeros L ou D.

Nas patentes US 5.502.215 e EP 657.447, analogamente à cristalização da fase líquida na patente GB 2.407.572, é utilizada a velocidade de hidrólise mais alta do mesodilactido em relação ao L,L-dilactido, em combinação com a sua, dissolução em água, igualmente mais rápida, para a separação do isómero meso do L,L-dilactido. Para o efeito, a mistura dos isómeros é misturada com água, em função da proporção dos isómeros na forma sólida ou fundida, e, em seguida, o isómero L ou D é separado como um sólido da fase aquosa com o mesodilactido ou com os seus produtos de hidrólise.

FINALIDADE DA INVENÇÃO

O objetivo da invenção é a revelação de um processo aperfeiçoado para a purificação de L,L- ou D,D-dilactido a partir de misturas de estereoisómeros, com a separação do mesodilactido.

APRESENTAÇÃO DA INVENÇÃO

Este objetivo é alcançado através de um processo para a purificação de L,L- ou D,D-dilactido a partir de uma mistura de estereoisómeros, no qual uma mistura que contém os estereoisómeros do dilactido, assim como componentes de pontos de ebulição mais altos e/ou mais baixos, é submetida a um primeiro passo de destilação, para se obter uma fração dos estereoisómeros do dilactido essencialmente purificada da mistura dos componentes de pontos de ebulição mais altos e/ou mais baixos, a qual é submetida em seguida a um segundo passo de destilação para se obter o L,L- ou D,D-

dilactido puro, essencialmente isento de estereoisómeros, processo esse que é caracterizado pelo facto de se adicionar água à fração dos estereoisómeros de dilactido, antes do segundo passo de destilação, para se hidrolisar seletivamente o meso-dilactido a ácido lactoil-lático e/ou aos ácidos L- e D-lático, dos quais o L,L- ou D,D-dilactido é separado, numa forma essencialmente pura, no segundo passo de destilação.

A hidrólise dos dilactidos é realizada em dois passos, em que, num primeiro passo, como foi referido acima e como está representado na equação química 2, se forma o ácido lactoil-lático, o qual, num segundo passo, é dissociado ao ácido lático por meio de água. Os dois passos de reação distinguem-se consideravelmente na sua velocidade da hidrólise. A relação entre a velocidade da hidrólise primária do anel ao ácido lactoil-lático, e a da dissociação secundária a ácido lático é de cerca de 100:1. Em consequência da diferente disposição estereoquímica dos substituintes no sistema de anel e da diferente acessibilidade dos grupos éster, a ela associada, o mesodilactido é dissociado mais rapidamente pela água, no primeiro passo da hidrólise do dilactido em dois passos, do que os isómeros L,L ou D,D. É conseguida, deste modo, uma separação do mesodilactido. Através de uma hidrólise, criteriosamente direcionada, do mesodilactido, que se hidrolisa rapidamente, podem ser obtidos, por destilação, os isómeros L,L ou DD, numa forma bastante mais pura — nomeadamente segundo um fator de aproximadamente 5 a 10 — do que era antes possível, de acordo com o estado da técnica, como será claramente demonstrado mais tarde.

Antes do segundo passo de destilação, pode ser também adicionada, à fração dos estereoisómeros do dilactido, uma quantidade estequiométrica, ou um pequeno excesso, de água

ou de vapor de água, calculada a partir do teor de mesodilactido na mistura de isómeros, para se hidrolisar seletivamente o mesodilactido ao ácido lactoíl-lático e/ou aos ácidos L- e D-láticos, do quais o L,L- ou D,D-dilactido é separado numa forma essencialmente pura, no segundo passo da destilação.

Com este processo de separação é combinado, pela primeira vez, na purificação do dilactido, um processo de separação físico (retificação) com um processo químico (hidrólise), em que é utilizada, de forma criteriosa e controlada, a fraca estabilidade hidrolítica do isómero meso em relação aos dilactidos quirálicos. O instante, e o controle da quantidade de adição da água ou do vapor de água, tal como são aqui reivindicados, são decisivos para se evitar a perda desnecessária dos componentes principais, os L,L- ou D,D-dilactidos, por uma hidrólise descontrolada.

Este processo de purificação para os L,L- ou D,D-dilactido é determinado pela dependência da composição dos dilactidos em relação à qualidade dos ácidos láticos utilizados (composição de enantiómeros), assim como à tecnologia do primeiro passo processual químico do processo (poli-condensação do ácido L- ou D-lático), que determina a massa molecular do poli-ácido-L-lático ou poli-ácido-D-lático de baixo peso molecular utilizado na despolimerização com ciclização. A hidrólise não controlada de todos os estereoisómeros dos dilactidos é impedida pela separação do ácido lático e da água, como produtos de cabeça, da primeira coluna. Esta hidrólise não controlada, causada pela água, das frações secundárias da despolimerização com ciclização iria conduzir, de resto, a perdas significativas de rendimento e pôr em dúvida a economicidade de todo o processo. No caso da via de trabalho reivindicada, consegue-se dosear a água ou o vapor de água em função do

teor de mesodilactido, para se hidrolisar de preferência o isómero meso, mais facilmente acessível por razões de estereoquímica (proteção mais fraca dos grupos éster em consequência da posição dos grupos metilo, em comparação com os dilactidos quirálicos, ver equação química 1) e desta forma retirar-se da segunda coluna como produto de dreno (no caso da hidrólise parcial ao ácido lactoil-lático) no fundo da coluna, ou como produto de cabeça (no caso da hidrólise completa a ácido lático).

A quantidade de água deverá ser escolhida de forma que o mesodilactido seja eliminado completamente da mistura, sem se hidrolisarem quantidades apreciáveis dos L,L- ou D,D-dilactidos pretendidos. A quantidade de água necessária para o efeito pode ser calculada com base numa análise, por exemplo, por meio de cromatografia em fase gasosa, do teor de isómeros do mesodilactido, sendo então adicionada, de preferência, uma quantidade estequiométrica de água – ou em pequeno excesso (p. ex., < 5%). A análise da mistura dos dilactidos é realizada, de preferência, depois da primeira coluna, para se determinar a composição de estereoisómeros, como condição para a dosagem exata da água, depois da primeira separação do lactido bruto proveniente da despolimerização. Como a quantidade de água determina a posição do equilíbrio da hidrólise e também, como consequência, o tempo de reação necessário para a mesma, tem que ser tomado, com frequência, um compromisso entre a duração da reação e o rendimento do isómero pretendido do dilactido. A primeira e a segunda ou a terceira colunas de separação apresentam diferenças significativas na eficiência da separação. Na integração do reator de despolimerização e da coluna, por razões económicas e de técnica processual, a primeira coluna serve sobretudo para a recuperação o mais completa possível das frações de alto ponto de ebulição e para a reciclagem o mais completa

possível dos mesmos para o reator, no caso da realização em equipamentos separados.

A mistura submetida ao primeiro passo de destilação pode ser alimentada a partir de um reator de despolimerização, ou então a primeira coluna pode estar ligada de forma fixa a um reator daquele tipo, ou integrada no mesmo, o que reduz os custos dos equipamentos e a necessidade de espaço, podendo ainda diminuir a duração do processo. Os poli-ácidos láticos utilizados para a despolimerização podem ter sido obtidos, neste caso, tanto por policondensação dos ácidos L- ou D-láticos, como também por politransesterificação dos ésteres dos ácidos L- ou D-láticos. A integração do equipamento é realizada, de preferência, no caso da despolimerização dos poli-ácidos láticos com massas moleculares médias em número $> 3\ 000$ g/mol, visto que neste caso a concentração das impurezas lineares e cíclicas é em geral menor do que no caso de massas moleculares baixas.

Em formas de realização preferidas da invenção, pode ser realizado, depois do segundo passo de destilação, um terceiro passo adicional de destilação, para mais uma purificação do L,L- ou D,D-dilactido, para se eliminarem completamente eventuais vestígios, não separados, de componentes da mistura com pontos de ebulição mais altos (p. ex., ácido lático) ou mais baixos (p. ex., ácido lactoil-lático).

Além disso, as frações dos estereoisómeros do dilactido, a purificar posteriormente, são enviadas ao passo de destilação que se segue em cada caso, de preferência na fase líquida em fusão, para tornar possível um contato com a água a adicionar mais intensivo do que na fase gasosa. A água pode ser adicionada ou na forma líquida, ou como vapor de água, sendo que esta última torna possível uma

repartição mais rápida na fração a purificar. Se a mistura de dilactidos, na fase condensada, for misturada com água ou com o vapor de água, a mistura condensada deve ser de novo evaporada em seguida, antes da realização do passo de destilação seguinte, por exemplo, por meio de um permutador de calor montado em posição intermédia.

A água ou o vapor de água são de preferência adicionados numa conduta de ligação entre o primeiro e o segundo passos de destilação, em que a fração de dilactido-estereoisómero e a água ou o vapor de água são misturados entre si na conduta de ligação, de preferência por meio de um dispositivo de mistura, para possibilitar um contato intensivo e uma mistura uniforme, o que é necessário para a reação de hidrólise.

De preferência, um ou vários ou mesmo todos os passos de destilação são realizados numa coluna de retificação, para se conseguirem resultados de separação especialmente bons. A localização da retirada da respetiva fração do dilactido pretendido depende da forma de operação do processo de acordo com a invenção (descontínuo, semicontínuo ou contínuo) e da natureza e da quantidade das impurezas a eliminar no respetivo passo de destilação, que, por sua vez, dependem (entre outros) dos polímeros de ácido láctico submetidos à despolimerização. Se o dilactido pretendido for o componente de ponto de ebulição mais baixo, pode ser também retirado na cabeça da coluna, numa operação contínua ou semicontínua. Se, pelo contrário, contiver componentes facilmente voláteis, é retirado por um ponto por baixo da cabeça, como será explicado mais adiante ainda com mais pormenor.

Além disso, os passos de destilação são realizados, de preferência, a uma temperatura de 100 a 200°C, de

preferência de 120 a 180°C e em especial de 140 a 160°C, para impedir que o dilactido (pf.: 94 - 97°C) cristalice no sistema ou que ocorram reações secundárias ou de decomposição. Correspondendo a estas temperaturas, são preferidas nos passos de destilação pressões de reação de 1 a 100 mbar, de preferência de 1 a 50 mbar, em especial de 3 a 30 mbar. Para além disso, em formas de realização preferidas os passos da destilação podem ser realizados sob um gás inerte, para evitar as sobrecargas termo-oxidantes durante a destilação.

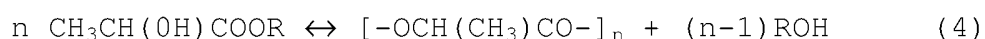
É revelado um L,L- ou D,D-dilactido purificado, obtido de harmonia com o processo de acordo com a invenção, que possui, de preferência, um ponto de fusão de 94 a 97°C, um teor de mesodilactido < 1,0% e um teor de grupos carboxilo de < 10 µmol/g. A partir dos referidos estereoisómeros puros do dilactido podem ser preparados poli-ácidos lácticos com pesos moleculares extraordinariamente elevados, com propriedades particularmente vantajosas.

É igualmente revelada a utilização dos L,L- ou D,D-dilactidos assim purificados para a preparação de poli-ácido láctico com uma massa molecular média em número M_n de pelo menos 75 000 g/mol e com uma dispersividade molecular M_w/M_n compreendida entre 1,6 e 3,0.

Para a purificação dos lactidos brutos por retificação reativa, em função da sua pureza química e ótica, são empregues as variantes tecnológicas e de técnica processual do processo, descritas a seguir, em que cada variante para a separação do mesolactido utiliza a adição doseada de água ou de vapor de água controlada, depois da primeira coluna. A quantidade da água ou de vapor de água necessária para a hidrólise é calculada de preferência a partir do teor de mesodilactido do lactido bruto, determinado por

cromatografia em fase gasosa. É fornecida, por conseguinte, de preferência, uma quantidade que é necessária, de acordo com a correspondente equação química 1, para o primeiro passo de hidrólise ao ácido lactoil-lático. O ácido lactoil-lático, formado a partir do mesodilactido, rapidamente hidrolisável, é retirado do fundo da coluna, nos vapores da despolimerização, na segunda coluna, como uma fração de alto ponto de ebulição, em conjunto com os oligómeros lineares inicialmente existentes, e é reenviado de novo ao reator de despolimerização ou é parcialmente removido.

Os dilactidos submetidos a purificação no processo de acordo com a invenção podem ser preparados, como já foi referido acima, não somente por policondensação de ácido L- ou D-lático e a sua despolimerização, mas também podem, de acordo com a equação química (4), ser despolimerizados, com ciclização, de poliésteres de baixo peso molecular, preparados através da poli-transesterificação de lactatos.



em que R é $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ ou $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$.

Pode ser também utilizado poli-ácido-L-lático ou poli-ácido-D-lático, preparado a partir de misturas de ácido lático/lactato, para a síntese do dilactido e para a purificação de acordo com a invenção. Os lactatos constituem uma alternativa ao processo clássico de purificação do ácido lático por processos de membrana ou de precipitação. Podem ser separados do ácido lático bruto por destilação, depois da esterificação com os alcanóis.

São utilizados como reatores de despolimerização aparelhos com uma grande superfície de trocas de calor e mássicas, que podem aquecer os poli-ácidos lácticos, o mais rapidamente possível, desde o passo de policondensação, operado a temperaturas baixas, até à temperatura habitual de despolimerização, de 180 a 240°C, e que possibilitam uma rápida separação do dilactido formado. A velocidade da reação de despolimerização com ciclização é alta, apesar do seu caráter de equilíbrio, em consequência da posição do equilíbrio anel-cadeias e do trabalho a alta temperatura e a pressão reduzida. A quantidade de lactido bruto removido por unidade de tempo é praticamente independente da concentração dos reagentes e, por conseguinte, para uma dada massa molecular do poli-ácido láctico utilizado, assim como para um dado catalisador, é apenas uma função da transferência de matéria da fase líquida para a fase gasosa, assim como da velocidade de destilação dos vapores do lactido bruto na primeira coluna. Só é possível uma velocidade de destilação suficientemente alta, que permite a remoção quantitativa, sem impedimentos, da mistura de dilactidos formada, no caso de tempos médios de permanência curtos e de um número baixo de andares de separação da primeira coluna. Isto significa que, por razões económicas e de técnica das reações, a eficiência da separação da primeira coluna, em relação à segunda e à terceira, é mais baixa, à custa de uma velocidade de destilação alta.

Também a configuração dos reatores de despolimerização, como reatores horizontais ou verticais, que formam filme ou um véu, auxilia a evacuação, da fase fundida de PLA, do lactido bruto formado. Para pequenas capacidades, podem ser também utilizados reatores tubulares com ação de mistura radial ou vertical. Para auxiliar a transferência mássica na fase gasosa, a reação é realizada a uma pressão reduzida

de 3 a 30 mbar, assim como, de preferência, sob uma atmosfera de gás inerte.

Se a mistura a purificar no processo de acordo com a invenção, for obtida por despolimerização de poli-ácidos lácticos com massas moleculares médias em número $M_n < 3\,000$ g/mol e com um alto teor de estereoisómeros indesejados, são necessários três passos de destilação.

A concepção do equipamento dos passos de purificação por destilação, sobretudo o número das colunas de separação, assim como a posição das entradas e saídas dos vapores, é determinada, entre outras, pela massa molar e pela pureza ótica do poli-ácido-L-lático ou do poli-ácido-D-lático utilizados para a despolimerização. Como, no caso da utilização de poli-ácidos lácticos de alto peso molecular, a fração de produtos secundários a separar dos vapores da despolimerização, correspondentes aos documentos AM 1837/2007 e AM 1838/2007 é menor, reduz-se também o custo tecnológico e técnico do equipamento para a purificação fina do lactido bruto por fracionamento reativo. A razão desta dependência da tecnologia de purificação a empregar, da massa molecular do poli-ácido lático a utilizar, reduz-se a reações em paralelo e em sequência da despolimerização com ciclização. Se a despolimerização for realizada mediante a utilização de um polímero de ácido lático com um peso molecular muito baixo, pode ser comprovada no lactido bruto uma proporção mais elevada de impurezas perturbadoras da polimerização posterior, que têm que ser separadas. Estas impurezas são causadas pela água, que em consequência da massa molar baixa e das consequentes concentrações altas dos grupos terminais, por processos de policondensação que decorrem em paralelo, se formam ainda na despolimerização, em proporções tão elevadas que o dilactido já formado na massa fundida, ou nos vapores do dilactido, ou nos destilados, é

hidrolisado de forma não controlada, primeiro a ácido lactoil-lático e em seguida ainda a ácido lático.

De harmonia com a equação química (2), são formados na policondensação, a partir de n moles de ácido lático, $(n-1)$ moles de água. Tendo em conta a relação do grau de polimerização médio em número e do grau de progressão da reação nas equações químicas (3a) e (3b), isto significa, por exemplo, que a partir de 900 g (10 mol) de um ácido lático anidro, se formam, ao todo, 162 g de água, correspondentes a 81 g na dimerização ou a cerca de 146 g se for preparado o decâmero linear com $M_n = 738$ g/mol. Para a mesma quantidade de ácido lático na preparação de um oligômero linear com $M_n = 3\,000$ g/mol (correspondente a $P_n = 41,6$) têm que ser eliminados do sistema cerca de 158 g de água. Permanecem ainda, por conseguinte, 12 g de água, mesmo com uma passagem de $P_n = 10$ para $P_n = 41,6$, para a hidrólise não controlada do dilactido. Isto corresponde a um potencial de hidrólise de 0,67 mol/mol na separação e no isolamento final do dilactido.



$$P_n = 1/(1-p) \quad (3a)$$

$$p = 1 - 1/P_n \quad (3b)$$

Pode reconhecer-se a influência da massa molecular dos poli-ácido-L-lático ou poli-ácido-D-lático de baixo peso molecular, utilizados para a despolimerização, nas concentrações dos grupos COOH e nos ângulos de rotação para a luz polarizada, dos dilactidos formados, tal como são retirados do reator de despolimerização. Neste caso, os grupos COOH e o ângulo de rotação denotam impurezas diferentes dos dilactidos brutos. Enquanto a concentração

dos grupos COOH indica impurezas químicas, como o ácido láctico e os seus oligômeros, de preferência o ácido lactoil-lático, a atividade ótica, medida pelo ângulo de rotação, é uma medida da proporção de impurezas químicas e óticas do dilactido. Através dos índices de rotação ótica são determinadas, por conseguinte, tanto a concentração de componentes lineares, como também a dos estereoisômeros dos L,L- ou D,D-dilactidos. Para o posterior isolamento dos dilactidos são desejáveis, por conseguinte, no caso da policondensação e da despolimerização com ciclização, as condições em que as concentrações dos grupos carboxilo são as mais baixas possíveis ($[\text{COOH}] < 0,2 \text{ mmol/g}$), e a grandeza do valor da rotação ótica é a mais alta possível ($[\alpha] > |-250^\circ|$), como se pode ver no Quadro 4, a seguir.

Quadro 4: teor de grupos carboxilo e índices de rotação ótica do L,L-dilactido não purificado em função da massa molecular do poli-ácido-L-lático utilizado

M_n [g/mol]	[COOH] [mmol/g]	$[\alpha]$ [°]
550	1,20	-235
800	0,75	-247
1600	0,70	-250
2300	0,50	-250
3500	0,21	-255
4800	0,13	-257
7500	0,08	-260

Os dilactidos oticamente ativos, isolados de acordo com uma das três variantes do processo descritas a seguir e representadas esquematicamente nas fig. 1 - 3, possuem pontos de fusão T_m de 96-97°C, concentrações de grupos carboxilo [COOH] de 5-10 $\mu\text{mol/g}$, assim como índices de rotação $[\alpha]$ de -272° a 282° para o L,L-dilactido ou de 272° a 281° para o enantiômero D. As proporções do mesodilactido nos lactidos brutos preparados de acordo com a invenção foram determinadas a menos de 0,2%, sendo que o teor do estereoisômero meso nos lactidos brutos, em função da qualidade dos ácidos lácticos e das tecnologias de

policondensação e de ciclização, se situava entre 3 e 12%. Para comparação, o Quadro 5 mostra a composição dos L,L-dilactidos não purificados.

Quadro 5: composição dos dilactidos não purificados.

L,L-dilactido (não purificado)	T _m [°C]	[COOH] [mmol/g]	[α] [°]	Mesodilactido [%]
Ensaio A	89-92	0,90	-239	5,2
Ensaio B	91-93	0,45	-250	5,0
Ensaio C	92-93	0,13	-255	5,3
Ensaio D	86-88	1,15	-220	9,4

A destilação dos dilactidos é realizada, como foi já referido, especialmente de preferência, a temperaturas de 140-160°C e em vácuo, a pressões de 3-30 mbar. São, por conseguinte, utilizadas como colunas de destilação, de preferência, colunas de retificação para os segundo e terceiro passos de destilação, sobretudo colunas com corpos de enchimento, que no trabalho a pressão reduzida possuem uma queda de pressão comparativamente mais baixa. Além disso, são caracterizadas por uma alta eficiência de separação e uma baixa suscetibilidade a perturbações. Esta última é de relevância especialmente alta para o processo de separação, visto que é destilado um produto que cristaliza facilmente a temperaturas de cerca de 50°C.

Com o dilactido purificado de acordo com a invenção foram realizados ensaios de polimerização por variantes de processo contínuas e descontínuas, para se ensaiar a sua aptidão para a fabricação de polímeros, assim como os parâmetros de qualidade dos polímeros. Para os ensaios de polimerização descontínua foi utilizado um equipamento de vidro com um agitador de pás aparafusado. Para os ensaios de polimerização contínua foi utilizado um sistema de equipamento de dois andares, que consistia num reator com agitação e numa extrusora de fuso duplo, com um desenho do fuso definido em especial para esta polimerização em massa

e com uma grande quantidade de elementos para amassar. Foi possível sintetizar, neste caso, na presença de octanoato de estanho(II), em função das condições de polimerização (temperatura, adição de cocatalisador, estabilização), e da via de processo (descontínuo em recipiente com agitação, contínuo em extrusora de fuso duplo), polímeros com massas moleculares médias em número num intervalo de $40\,000\text{ g/mol} < M_n < 175\,000\text{ g/mol}$, para uma polidispersividade de $1,5 < M_w/M_n < 3,0$. Os pontos de fusão das amostras de PLA situavam-se em $T_m = 170\text{--}183^\circ\text{C}$ e os ângulos de rotação para a luz polarizada situavam-se em $\alpha = -157$ até -159° .

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

As figs. 1 a 3 mostram diagramas de fluxo esquemáticos de três processos de purificação do dilactido, como formas de realização da invenção. Nas figuras, os números de referência têm os seguintes significados:

1	coluna 1
2	coluna 2
3	coluna 3
4	reator de despolimerização
5	fundo da coluna na coluna 1
6	conduta da coluna 1 para a coluna 2
7	misturador na conduta 6
8	aquecimento
9	válvula de bloqueio
10	permutador de calor
11	bomba
12	cabeça da coluna na coluna 2
13	fundo da coluna na coluna 2
14	ramal lateral da coluna 2 para a coluna 3
15	cabeça da coluna na coluna 1
16	cabeça da coluna na coluna 3

17	fundo da coluna na coluna 3
18, 18a, 18b,	conduta
19, 19a, 19b,	
20, 20a, 20b,	
21, 21a, 21b,	
22, 23, 24	

DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

Fracionamento reativo de dilactidos brutos obtidos a partir de poli-ácido-L-lático ou poli-ácido-D-lático de alto peso molecular com baixo teor de estereoisómeros e com um valor $M_n > 3000$ g/mol (ver fig. 1)

Os vapores da despolimerização, com ciclização, de poli-ácido-L-lático ou -ácido-D-lático de alto peso molecular e baixo teor do isómero meso, provenientes de um reator de despolimerização 4, são encaminhados para uma coluna 1, ligada diretamente ao reator de despolimerização 4 através do fundo de coluna 5. As frações de baixo ponto de ebulição dos vapores da despolimerização, que consistem sobretudo numa mistura de dilactidos e numa fração muito pequena de ácido-L- ou D-lático e água, são retiradas como produto de cabeça, são condensadas parcialmente, e é incorporada no produto de cabeça líquido, em fusão, água fervente ou vapor de água, para a separação do mesodilactido. A passagem deste dilactido, que contém isómeros, da coluna 1 para a coluna 2, é realizada através da conduta 6. Esta mistura, depois de uma nova vaporização, com o auxílio de um aquecimento 8, que se encontra na conduta 6, é enviada para uma coluna 2 na zona média. A alimentação com água ou vapor de água pode ser realizada por meio de uma conduta 25 num misturador 7, que pode estar previsto na conduta 6. A intensificação do contato entre a mistura de dilactidos e a

água ou vapor de água adicionados, pode ser realizada por meio de um misturador estático 7 integrado na conduta 6. A mistura com a água ou com o vapor de água é realizada, por conseguinte, entre a coluna 1 e a coluna 2, numa conduta 6 que liga entre si a coluna 1 e a coluna 2. Na coluna 2 são retirados, através da cabeça de coluna 12, uma mistura de ácido láctico-água, e através do fundo de coluna 13, oligómeros lineares, sobretudo ácido lactoil-lático formado a partir do mesodilactido. O meso-L,L- ou D,D-dilactido, isento de isómeros, é retirado da coluna 2 como fração média e é enviado diretamente, na forma líquida em fusão, para a polimerização por abertura de anel, ou é cristalizado e isolado. A fração de alto ponto de ebulição da coluna 2, que consiste em oligómeros lineares do ácido láctico e numa pequena fração de dilactido, é enviada de novo ao reator de despolimerização 4, para ser submetida de novo à despolimerização com ciclização.

Quadro 6: dados de análise para o L,L-dilactido purificado
(na retificação, correspondente à fig. 1)

L,L-dilactido (purificado)	T _m [°C]	[COOH] [μmol/g]	[α] [°]	Mesodilactido [%]
do Ensaio B	95	8	-272	0,25
do Ensaio C	96	6	-274	0,20

Fracionamento reativo de dilactidos brutos obtidos a partir de poli-ácido-L-lático ou poli-ácido-D-lático de alto peso molecular com alto teor de estereoisómeros e com um valor $M_n > 3000$ g/mol (ver fig. 2)

Se forem tratados de harmonia com o processo de acordo com a invenção L,L- ou D,D-dilactidos com proporções elevadas de isómero meso, que tenham sido preparados a partir de poli-ácido-L-lático ou poli-ácido-D-lático com baixa pureza ótica, é então, de preferência, utilizada para a retificação uma coluna de separação 3 adicional (coluna 3

na fig. 2), para levar os monómeros à pureza química e ótica necessária para a preparação de um dilactido de maior valor. De acordo com a fig. 2, os vapores oriundos da despolimerização com ciclização são enviados a uma coluna 1, diretamente ligada a um reator de despolimerização 4, através do fundo de coluna 5. A fração de baixo ponto de ebulição dos vapores da despolimerização, que consiste sobretudo na mistura de dilactidos e numa pequena fração de ácido L- ou D-lático e água, é retirada, tal como anteriormente, como produto de cabeça, é condensada parcialmente e, depois da incorporação de água fervente ou vapor de água na fase líquida, em fusão, na conduta 6, que liga a coluna 1 e a coluna 2, e depois de uma nova vaporização, com o auxílio de um aquecimento 8, que se encontra na conduta 6, é enviada para uma coluna 2 na zona média. A alimentação com água ou vapor de água pode ser realizada por meio de uma conduta 25 num misturador 7, que pode estar previsto na conduta 6. A intensificação do contato entre a mistura de dilactidos e a água adicionada pode ser realizada por meio de um misturador estático 7 integrado na conduta 6. A mistura com a água ou com o vapor de água é realizada, por conseguinte, entre a coluna 1 e a coluna 2, numa conduta 6 que liga entre si a coluna 1 e a coluna 2. Na coluna 2 são retirados, através da cabeça de coluna 12, uma mistura de ácido láctico-água, e através do fundo de coluna 13, oligómeros lineares, de preferência ácido lactoil-lático formado a partir do mesodilactido, retirado através das condutas 19 ou 21a. O meso-L,L- ou D,D-dilactido, substancialmente isento do isómero meso, é retirado da coluna 2 como fração média no ramal lateral 14 (representado na fig. 2 em escala não real), e é enviado a uma coluna 3 para uma retificação fina. É retirado da coluna 3, através da conduta 20, como produto de cabeça, L,L- ou D,D-dilactido essencialmente puro, e é enviado diretamente, na forma líquida em fusão, para a

polimerização com ciclização, ou é cristalizado e isolado. As frações de ponto de ebulição mais alto, das colunas 2 e 3, que consistem em oligómeros lineares do ácido lático e numa pequena fração de dilactido, são enviadas de novo ao reator de despolimerização 4, através das condutas 21a, 21b, 21, para serem submetidas de novo à despolimerização com ciclização.

Quadro 7: dados de análise para o L,L-dilactido purificado (na retificação, correspondente à fig. 2)

L,L-dilactido (purificado)	T _m [°C]	[COOH] [μmol/g]	[α] [°]	Mesodilactido [%]
do Ensaio B	96	6	-279	0,18
do Ensaio C	97	5	-279	0,15

Fracionamento reativo de dilactidos brutos obtidos a partir de poli-ácido-L-lático ou poli-ácido-D-lático com um valor $M_n < 3000$ g/mol e com qualquer pureza ótica (ver fig. 3)

O processo de retificação representado na fig. 3 é utilizado para a purificação fina de lactidos brutos com qualquer pureza. Deve ser utilizado, de preferência, no caso de dilactidos que são obtidos por despolimerização com ciclização de poli-ácido lático de massa molecular baixa e com qualquer pureza ótica. Neste processo para dilactidos fortemente impurificados por oligómeros lineares e estereoisómeros, e ao contrário dos processos de retificação representados nas fig. 1 e 2, o reator de despolimerização 4 e a coluna de retificação 1 são unidades separadas, em termos de equipamento, que estão ligadas por uma conduta 22. Os vapores de dilactido provenientes de um reator de despolimerização 4 são enviados, por meio de uma conduta 22, a uma coluna 1, na zona média. As frações de baixo ponto de ebulição dos vapores da despolimerização, que consistem sobretudo em ácidos L- ou D-láticos e água, são retirados como produto de cabeça. A fração média, que

consiste na mistura de dilactidos e pequenas frações de oligómeros lineares, é retirada da coluna 1 como ramal lateral 6, que liga a coluna 1 e a coluna 2, é condensada parcialmente e, depois da incorporação de água fervente ou vapor de água, por exemplo, através de uma conduta 25 num misturador 7, que pode estar previsto na conduta 6 para a fase líquida, em fusão, e nova vaporização, com o auxílio de um aquecimento 8, que pode estar na conduta 6, é enviada para uma coluna 2, na zona média. A intensificação do contato entre a mistura de dilactidos e a água ou vapor de água adicionados pode ser realizada por meio de um misturador estático 7 integrado na conduta 6. A mistura com a água ou com o vapor de água é realizada, por conseguinte, entre a coluna 1 e a coluna 2, numa conduta 6 que liga entre si a coluna 1 e a coluna 2. Na coluna 2 são retirados, através da cabeça de coluna 12, uma mistura de ácido láctico-água, e através do fundo de coluna 13, oligómeros lineares, de preferência ácido lactoil-lático formado a partir do mesodilactido, retirado através das condutas 19 ou 21b. O L,L- ou D,D-dilactido, essencialmente isento do isómero meso, é retirado da coluna 2 como fração média no ramal lateral 14 (representado na fig. 3 em escala não real), e é enviado a uma coluna 3 para uma retificação fina. A descarga das frações médias das colunas 2 e 3 é realizada, em cada caso, abaixo da entrada do lactido bruto ou do vapor de dilactido previamente purificado, na respetiva coluna de retificação. É retirado da coluna 3, através da conduta 20, como produto de cabeça, L,L- ou D,D-dilactido altamente puro, que é enviado diretamente, na forma líquida em fusão, para uma polimerização por abertura do anel, ou é cristalizado e isolado. As frações de ponto de ebulição mais alto das três colunas de retificação, que consistem em oligómeros lineares do ácido láctico e numa pequena fração de dilactido, são enviadas de novo ao reator de despolimerização 4, através das condutas 21a, 21b, 21c,

21, para serem submetidas de novo à despolimerização com ciclização.

Quadro 8: dados de análise para o L,L-dilactido purificado (na retificação, correspondente à fig. 3)

L,L-dilactido purificado	T_m [°C]	[COOH] [μmol/g]	[α] [°]	Mesodilactido [%]
Ensaio E	95	10	-274	0,30
Ensaio F	96	6	-279	0,20
Ensaio G	97	5	-281	0,15
Ensaio H	95	11	-272	0,32

EXEMPLOS

A invenção será agora descrita pormenorizadamente, com base nos exemplos a seguir, não limitativos.

Exemplo de síntese 1: policondensação de ácido-L-lático a 85%

Num reator laboratorial com agitação, de 25 L, aquecido por líquido, equipado com um agitador de âncora, com uma camisa de aquecimento, com uma válvula de fundo e com uma coluna que pode ser aquecida, assim como com meios para a determinação da temperatura interna e da camisa, foram desidratados 15 kg de um ácido L-lático a 85%, a temperaturas de 120 a 160°C, a pressão reduzida (programa de temperatura e pressão controladas pelo vapor), e em seguida fora submetidos a policondensação a 190°C durante 4 horas, na presença de uma combinação de catalisadores de $2,0 \times 10^{-4}$ mol/mol de dihidroxi-bis(amónio-lactato) de titânio e $2,0 \times 10^{-4}$ mol/mol de SnCl₂.

rendimento: 10,2 kg
M_n: 4800 g/mol
[COOH]: 0,2 mmol/g

Exemplo de síntese 2: policondensação de ácido-L-lático anidro

Analogamente ao exemplo de síntese 1, foram submetidos a policondensação num reator laboratorial com agitação, de 25 L, aquecido por líquido, equipado com um agitador de âncora, com uma camisa de aquecimento, com uma válvula de fundo e com uma coluna que pode ser aquecida, assim como com meios para a determinação da temperatura interna e da camisa, 15 kg de um ácido L-lático anidro, a 160°C, a pressão reduzida, na presença de 3×10^{-4} mol/mol de $\text{Sn}(\text{oct})_2$.

rendimento:	11,5 kg
M_n :	3500 g/mol
[COOH]:	0,4 mmol/g

Exemplo de síntese 3: politransesterificação de L-lactato de etilo

1180 g de L-lactato de etilo foram submetidos a policondensação num equipamento de vidro com um agitador, aquecimento externo e uma coluna de Vigreux que pode ser aquecida, a 200°C, na presença de 3×10^{-4} mol/mol de dihidroxi-bis(amônio-lactato) de titânio. O etanol dissociado foi retirado por cima da coluna e pode ser empregue diretamente para uma nova esterificação de ácido L-lático. Para se completar a dissociação dos grupos de éster etílico a reação foi prosseguida em vácuo, depois da remoção da quantidade principal do etanol que se formou.

rendimento:	700 g
M_n :	3500 g/mol
[COOH]:	0,1 mmol/g

Exemplo de síntese 4: despolimerização com ciclização de poli-ácido-L-lático

1000 g do poli-ácido-L-lático, preparado nos exemplos de síntese 1 a 3, foram aquecidos num aparelho de vidro com agitador, aquecimento externo e uma coluna de Vigreux que pode ser aquecida, com um refrigerante também dotado de aquecimento, num vácuo de 3 a 5 mbar, na presença de um catalisador de estanho(II). O preparado reativo foi então aquecido a 205-220°C, em função da velocidade de despolimerização pretendida, e o L,L-dilactido formado foi removido através da coluna, tendo a temperatura do refrigerante sido mantida a 90°C, para impedimento da cristalização. Foram determinados, para o dilactido formado, o rendimento, o teor de grupos carboxilo, o índice de rotação ótico (por polarimetria), assim como o teor de mesodilactido (por cromatografia em fase gasosa).

rendimento:	900 g
[COOH]:	0,13 mmol/g
[α]	-261°
mesodilactido:	5,3%

Exemplo de síntese 5: despolimerização com ciclização de poli-ácido-L-lático

O poli-ácido-L-lático, preparado no exemplo de síntese 2, foi despolimerizado no reator de laboratório com agitação, de 25 L, aquecido por líquido, por aumento da temperatura para 210°C e posterior redução da pressão para 3 a 5 mbar, e o L,L-dilactido formado foi removido na parte superior da coluna, tendo a temperatura do refrigerante sido mantida a 90°C, para impedimento da cristalização. A reação foi terminada a cerca de 75% de conversão, para se poder repetir o ensaio, sem problemas, sem esvaziamento e limpeza

onerosa do reator, por reenchimento com ácido L-lático anidro.

rendimento: 9,0 kg
 [COOH]: 0,25 mmol/g
 $[\alpha]$ -257°
 mesodilactido: 5,0%

Exemplo de comparação 1: fracionamento do lactido bruto, de forma descontínua

500 g do lactido bruto preparado nos exemplos de síntese 4 e 5 foram destilados a 140 até 160°C (programa de temperatura para a fase de aquecimento), em vácuo (gás inerte, N₂), a uma pressão de 10 mbar. A destilação sob vácuo foi realizada num balão de duas tubuladuras com capilares, sob gás inerte e mediante a utilização de uma coluna de Vigreux que pode ser aquecida. Depois da separação da fração inicial (ácido L-lático, água), recolheu-se a fração principal (mistura de dilactidos), até à subida da temperatura da cabeça até cerca de 138°C. A fração principal foi destilada uma segunda vez. A relação de refluxo foi ajustada, em ambas as destilações, para 0,8-1.

Quadro 9: L,L-dilactido depois da destilação sob vácuo, por duas vezes

Fracionamento	Rendimento [g]	[COOH] [μmol/g]	$[\alpha]$ [°]	Mesodilactido [%]
Inicial	500	130	-261	5,3
Destilação 1	465	30	-272	4,8
Destilação 2	440	10	-274	4,8

Exemplo 1: fracionamento do lactido bruto, de forma descontínua

Foram destilados duas vezes, analogamente ao exemplo de comparação 1, 500 g do lactido bruto. O gás inerte, alimentado através dos capilares, foi humedecido com vapor de água no segundo passo de destilação, para dissociar por hidrólise o isómero meso contido na mistura de dilactidos. Para a hidrólise parcial da fração de 26,6 g do isómero meso, determinada por cromatografia em fase gasosa, foram incorporados na massa fundida do dilactido, com o gás inerte, 3,2 g de H₂O.

Quadro 10: L,L-dilactido depois da destilação sob vácuo, por duas vezes, com fornecimento de gás inerte humedecido

Fracionamento	Rendimento [g]	[COOH] [μmol/g]	[α] [°]	Mesodilactido [%]
Inicial	500	130	-261	5,3
Destilação 1	450	30	-278	0,8
Destilação 2	425	10	-280	0,7

Exemplo 2: despolimerização com ciclização de poli-ácido-L-lático, combinada com o fracionamento reativo do lactido bruto, de forma semicontínua

A mistura de dilactidos preparada no exemplo de síntese 5 foi despolimerizada no reator de laboratório com agitação, de 25 L, aquecido por líquido, por aumento da temperatura para 210°C e posterior redução da pressão para 3 a 5 mbar, e a mistura de dilactidos formada foi encaminhada através da coluna montada diretamente sobre o reator, como produto de cabeça, e através de uma conduta aquecida por uma camisa (temperatura da camisa 140-160°C), para uma segunda coluna (coluna com corpos de enchimento). A conduta estava equipada com um misturador estático, bem com o com uma válvula para a dosagem do vapor de água necessário para a hidrólise. Os vapores de dilactido, retirados através da cabeça, foram enviados para a coluna com corpos de enchimento, na zona média, para se alcançar uma separação ótima dos constituintes pouco voláteis (dímero linear) ou

facilmente voláteis (ácido láctico, H_2O em excesso) do meso-L,L-dilactido isento de isómeros. Foram removidos como produto de cabeça, da coluna com corpos de enchimento, ácido L-lático, assim como o resto da água. O meso-L,L-dilactido, isento de isómeros, foi libertado abaixo da entrada do vapor e, em função da pureza exigida, pode ser submetido de novo a uma retificação. Os oligómeros lineares foram removidos pelo dreno da coluna e podem, em conjunto com ácido L-lático fresco, ser policondensados, e em seguida ser de novo submetidos a despolimerização com ciclização.

Neste sistema, e nas condições escolhidas, foram tratados 5 kg/h da mistura de dilactidos através da primeira coluna. Isto significa que tiveram que ser incorporados nos vapores 31,25 g/h de água aquecida ou de vapor de água.

Quadro 11: L,L-dilactido depois do fracionamento reativo semicontínuo

Fracionamento	Rendimento [g]	[COOH] [$\mu\text{mol/g}$]	$[\alpha]$ [$^\circ$]	Mesodilactido [%]
Inicial	9000	250	-257	5,0
Destilação 1	8250	30	-278	0,8
Destilação 2	7900	8	-280	0,3

Exemplo 3: polimerização por abertura de anel, descontínua, num reator de vidro

36 g do L,L-dilactido, preparado e purificado no exemplo 2, foram fundidos num reator de vidro, cilíndrico, com um agitador de lâminas periférico aparafusado (agitador aparafusado), sob gás inerte, num banho aquecido. O agitador aparafusado, feito de vidro e que chegava até ao fundo, misturou axialmente a massa fundida. O agitador foi operado a uma velocidade de rotação de 100 min^{-1} . Depois de se alcançar a temperatura teórica, adicionaram-se à massa de monómero fundida e agitada $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/mol}$ de

$\text{Sn}(\text{oct})_2$, como solução a 0,1% em tolueno. Para a determinação do processamento da polimerização foram colhidas amostras da massa em fusão, através de um acessório lateral, tendo sido determinadas nas mesmas o rendimento de monómero e a massa molecular. A determinação do rendimento foi realizada gravimetricamente, por precipitação do poli-ácido láctico de clorofórmio como solvente, com uma mistura de metanol/éter dietílico como agente de precipitação. As massas molares foram determinadas por meio de GPC em CH_2Cl_2 . Para a calibração foram utilizados padrões de poliestireno.

Depois de um tempo de polimerização de 20 minutos foram determinados:

rendimento de monómero:	96%
massas molares:	$M_n = 80\,000 \text{ g/mol}$
	$M_w = 165\,000 \text{ g/mol}$
polidispersividade:	$M_w/M_n = 2,08$

Exemplo 4: polimerização por abertura do anel, contínua, numa montagem de equipamento de dois andares, de reator com agitação e extrusora de duplo fuso

Para a polimerização em massa do L,L-dilactido por meio de um processo de extrusão reativa foi utilizada uma extrusora de fuso duplo, rodando no mesmo sentido, de câmaras estanques, com regulação da temperatura interna e do momento de rotação. A extrusora de fuso duplo possuía uma relação (L/D) de 35, com fusos construídos de forma modular, para se poder adaptar com flexibilidade a configuração dos fusos, tendo em vista elementos de transporte, de amassadura e de retenção, às condições de trabalho e aos parâmetros do produto final. 1000 g do L,L-dilactido obtido no exemplo 2 foram misturados

intensivamente com uma solução de octanoato de estanho(II) em tolueno, num misturador oscilante de laboratório, e em seguida o tolueno foi extraído em vácuo. A concentração do catalisador era de $2,0 \times 10^{-4}$ mol/mol e correspondia a um teor de estanho de 165 ppm. A adição doseada do dilactido, contendo o catalisador, foi realizada por meio de uma dosagem volumétrica por meio de doseadores helicoidais.

rendimento de monómero:	94%
massas molares:	$M_n = 112\ 000\text{ g/mol}$
	$M_w = 239\ 000\text{ g/mol}$
polidispersividade:	$M_w/M_n = 2,13$

Os exemplos acima provam claramente que, por meio do processo de purificação de acordo com a invenção, podem ser obtidos dilactidos isentos de estereoisómeros, que podem ser utilizados, sem outra purificação, em reações de polimerização por abertura do anel para a obtenção de poli-ácidos lácticos de pesos moleculares muito elevados.

Lisboa, 10 de Fevereiro de 2012

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a purificação de L,L- ou D,D-dilactido a partir de uma mistura de estereoisómeros, no qual uma mistura que contém os estereoisómeros do dilactido, assim como componentes de pontos de ebulição mais altos e/ou mais baixos, é submetida a um primeiro passo de destilação, para se obter uma fração dos estereoisómeros do dilactido essencialmente purificada da mistura dos componentes de pontos de ebulição mais altos e/ou mais baixos, a qual é submetida em seguida a um segundo passo de destilação para se obter o L,L- ou D,D-dilactido purificado, essencialmente isento de estereoisómeros, **caraterizado por** se adicionar uma quantidade estequiométrica, ou um ligeiro excesso, de água ou de vapor de água, calculada a partir do teor de mesolactido na mistura de isómeros, à fração dos estereoisómeros de dilactido, antes do segundo passo de destilação, para se hidrolisar seletivamente o meso-dilactido, obtendo-se o ácido lactoil-lático e/ou os ácidos L- e D-láticos, dos quais o L,L- ou D,D-dilactido é separado numa forma essencialmente pura, no segundo passo de destilação.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caraterizado por** a mistura submetida ao primeiro passo de destilação ser proveniente de um reator de despolimerização.
3. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caraterizado por** ser realizado, depois do segundo passo de destilação, um terceiro passo de destilação adicional, para uma purificação posterior do L,L- ou D,D-dilactido.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, **caraterizado por** a água ou o vapor de água serem adicionados numa conduta de ligação entre o primeiro e o segundo passos de destilação.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, **caraterizado por** a fração de estereoisómeros do dilactido e a água ou o vapor de água serem misturados entre si, na conduta de ligação, por meio de um dispositivo de mistura.
6. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, **caraterizado por** pelo menos um passo de destilação ser realizado numa coluna de retificação.
7. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, **caraterizado por** pelo menos um passo de destilação ser realizado a uma temperatura de 100 a 200°C, de preferência de 120 a 180°C, em especial de 140 a 160°C.
8. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, **caraterizado por** pelo menos um passo de destilação ser realizado a uma pressão de 1 a 100 mbar, de preferência de 1 a 50 mbar, em especial de 3 a 30 mbar.
9. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, **caraterizado por** pelo menos um passo de destilação ser realizado sob um gás inerte.

Lisboa, 10 de Fevereiro de 2012

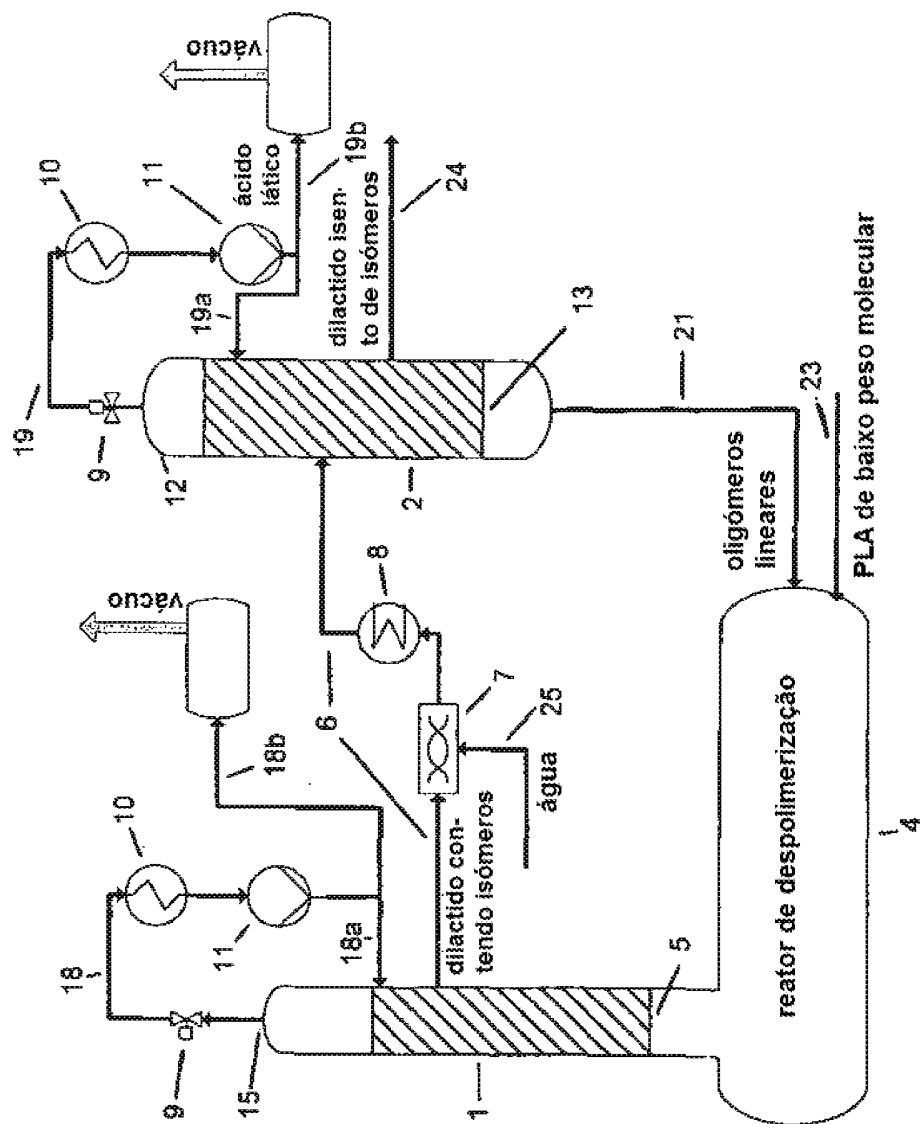


Figura 1

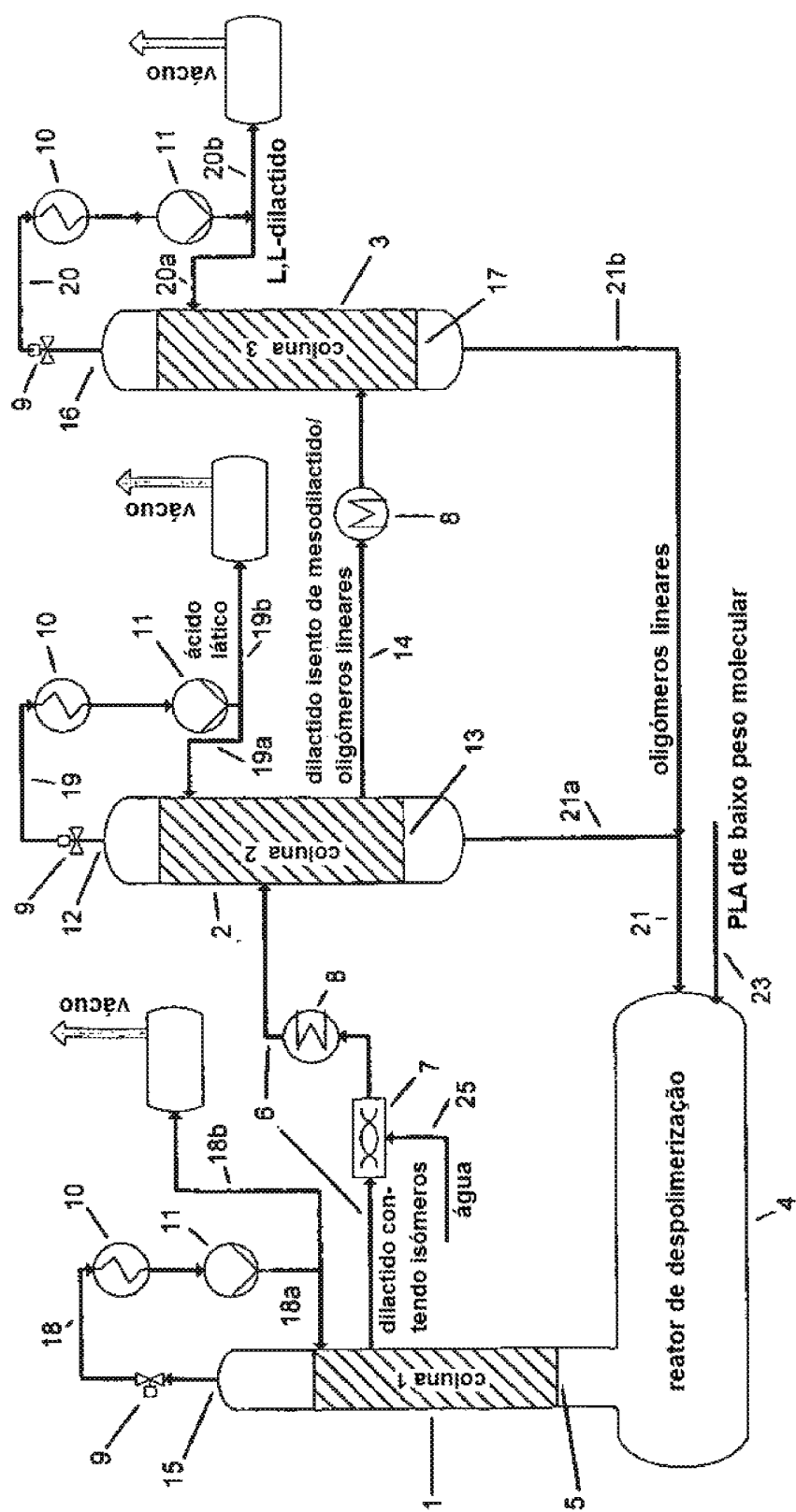


Figura 2

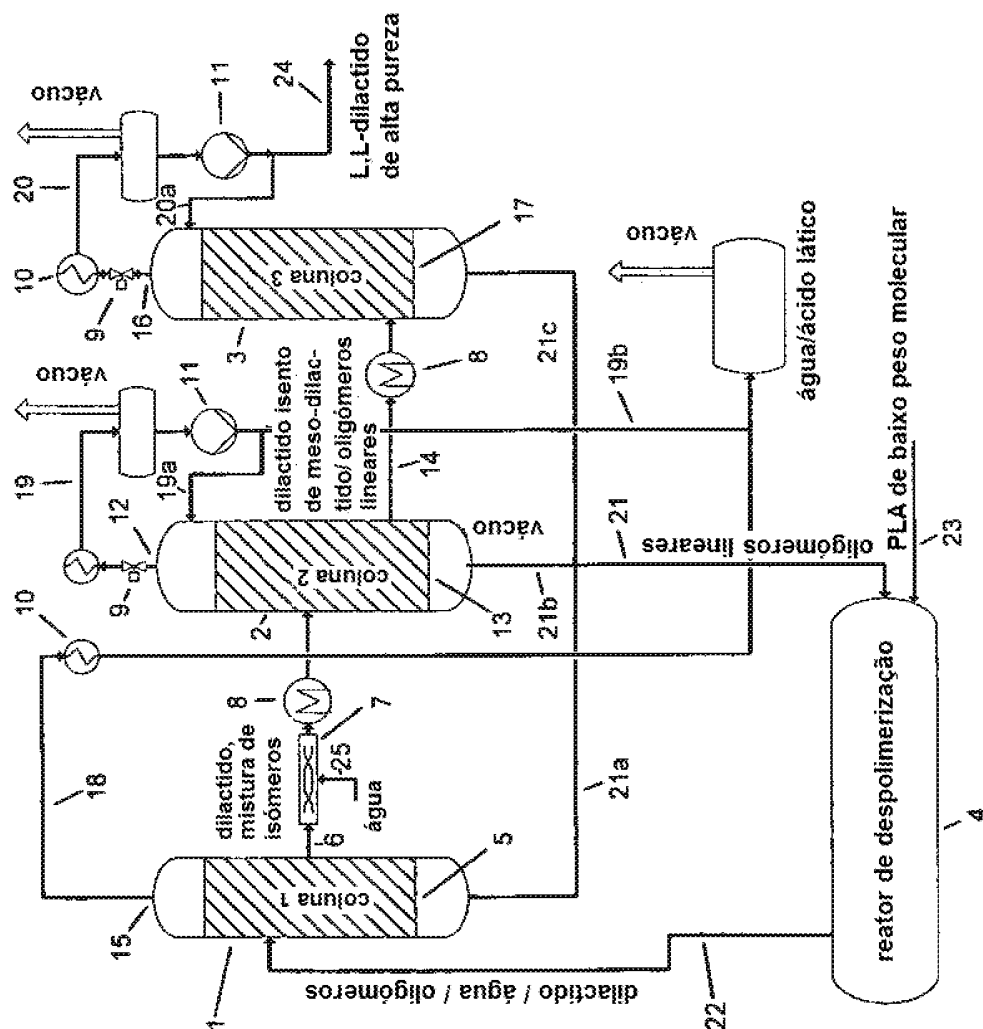


Figura 3