



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110723** (13) **C2**
(51) МПК (2016.01)**C08J 11/10** (2006.01)**C08J 11/24** (2006.01)**C08J 11/26** (2006.01)**B01J 19/00****B01J 19/20** (2006.01)**C07C 51/09** (2006.01)**C07C 59/06** (2006.01)**C07C 59/08** (2006.01)**B29C 47/10** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки:	а 2014 00587	(72) Винахідник(и):	Хаген Рейнер (DE)
(22) Дата подання заявки:	17.08.2012	(73) Власник(и):	УДЕ ІНВЕНТА-ФІШЕР ГМБГ, Holzhauser Str. 157-159, 13509 Berlin, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.02.2016	(74) Представник:	Крилова Надія Іванівна, реєстр. №30
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	11006825.1	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2011/029648 A1, 17.03.2011 EP 1 980 581 A1, 15.10.2008 JP 2007 023176 A, 01.02.2007 JP 2009 249508 A, 29.10.2009 US 5 229 528 A, 20.07.1993 JP 7 309863 A, 28.11.1995
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	19.08.2011		
(33) Код держави-учасниці Парижської конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.06.2014, Бюл.№ 12		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.02.2016, Бюл.№ 3		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2012/066065, 17.08.2012		

(54) СПОСІБ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ЛАКТИДУ З ПОЛІЛАКТИДУ АБО ГЛІКОЛІДУ З ПОЛІГЛІКОЛІДУ**(57) Реферат:**

Представлений винахід стосується способу відновлення лактиду з полілактиду (PLA) або гліколіду з полігліколіду (PGA), в якому на першій стадії PLA або PGA контактує з гідролічним середовищем та гідролітично розкладається до олігомерів. На наступній стадії відбувається циклізуюча деполімеризація олігомерів, отриманих на першій стадії, щоб утворити лактид або гліколід. Крім того, цей винахід стосується пристрою, який ґрунтується на комбінації пристрою для гідролізу з реактором для деполімеризації, на якому здійснюється описаний спосіб. Суть способу відповідно до винаходу являє собою частковий гідроліз полімерних матеріалів, які початково застосовують, в поєднанні з циклізуючою деполімеризацією.

UA 110723 C2

Представлений винахід стосується способу відновлення лактиду з полілактиду (PLA) або відновлення гліколіду з полігліколіду (PGA), в якому на першій стадії PLA або PGA контактує з гідролізним середовищем та гідролітично розкладається до олігомерів. Циклізуюча деполімеризація олігомерів, отриманих на першій стадії, щоб утворити лактид або гліколід, відбувається на наступній стадії. Крім того, представлений винахід стосується пристрою, який ґрунтується на комбінації пристрою для гідролізу з реактором для деполімеризації та на якому здійснюється раніше описаний спосіб. Суть способу відповідно до винаходу представляє собою частковий гідроліз полімерних матеріалів, які початково застосовують, в поєднанні з циклізуючою деполімеризацією.

Відомо, щоб розділити PLA шляхом повного гідролізу з водою або молочною кислотою, що містить воду в молочній кислоті, яка може знову бути перетворена в PLA після відповідного очищення відомими способами.

Дані способи мають той недолік, що часткова рацемізація відбувається під час повного гідролізу. У даному процесі, молочну кислоту одержують з PLA, що складається, наприклад, з 98 % одиниць L-молочної кислоти та 2 % D-одиниць, очікується, що вказана молочна кислота має D-частину, яка є значно більшою, ніж 2 %.

M. Faisal et al. (Asian Journal of Chemistry Vol. 19, No. 3 (2007), p. 1714-1722) досліджував гідроліз PLA в діапазоні температур від 160 до 350 °C протягом 3 годин. Високий вихід молочної кислоти одержують при високих температурах або з подовженим часом утримання; умови, при яких L-молочна кислота також частково рацемізується до D-молочної кислоти.

M. Yagihashi and T. Funazukuri (Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, p. 1247-1251) використовували розбавлений міцний лужний розчин соди для гідролізу PLA в діапазоні температур від 70 до 180 °C та порівнювали з чистою водою. Рацемізацію не спостерігали в проміжках часу реакції від 20 до 60 хв. При здійсненні технічного процесу, вилучення натрію, який міститься в одержаній молочній кислоті, потребує великих зусиль.

Наступним недоліком всіх процесів, які працюють з повним гідролізом PLA до молочної кислоти по відношенню до способу відповідно до винаходу є те, що в способі виробництва PLA з молочної кислоти, який включає дегідратацію, поліконденсацію в олігомер, деполімеризацію до лактиду, очищення лактиду, полімеризацію з розкриттям кільця лактиду до PLA, який використовується майже виключно в промислових масштабах, очищена молочна кислота рециклізована за даним способом, повинна пройти через всі названі стадії процесу. Дегідратація та поліконденсація споживають енергію для відокремлення води, збільшення D-частини в поліконденсаті L-молочної кислоти шляхом часткового рацемізації, та вимагають пристрій здатний для проведення цього.

Спосіб є відомим з DE 196 37 404 B4, за яким PLA перетворюється в дилактид без попереднього гідролізу шляхом деполімеризації. Дуже висока кількість каталізатору 3-7 % та за дуже висока температура аж до 300 °C є недоліками. Деполімеризація високомолекулярного PLA до лактиду є дуже повільною в порівнянні з PLA-олігомером за рахунок низької концентрації кінцевої групи таким чином, що швидкість реакції повинна бути збільшеною шляхом високої концентрації каталізатора та високої температури.

Спосіб є описаним в WO 2010/118954, за яким розчиняють полімерні суміші, що містять PLA в розчиннику, за яким видаляють нерозчинені полімерні частини, за яким PLA гідролітично деполімеризують в молочну кислоту або її похідну, та, за яким очищують продукт. Недоліками даного способу є те, що розчинник повинен бути вилучений з продукту та повернений.

WO 2011/029648 заявляє спосіб повернення в цикл суміші PLA з різним вмістом оптичних ізомерів, який є пов'язаним з розділенням даних ізомерів на стадії лактиду. PLA розчиняють у розчиннику та потім деполімеризують шляхом переетерифікації в даному способі. Продукт переетерифікації відокремлюють від розчинника та потім перетворюють в сирий лактид шляхом циклізуючої деполімеризації. Очищення сирого лактиду включає відокремлення мезо-лактиду. Знову недоліком в даному способі є те, що розчинник повинен бути відокремленим та поверненим. Час витримки при деполімеризації є дуже довгим.

Заявка на патент Японії JP 2009-249508 описує спосіб повернення в цикл, який поєднує частковий гідроліз з деполімеризацією отриманого олігомеру до лактиду. Перевага полягає в зменшенні рацемізації під час гідролізу. Недоліком є те, що гідроліз відбувається в переривчастому процесі з водяною парою в твердому PLA. Великомасштабний технічний процес за даним способом економічно може бути реалізованим з труднощами.

Таким чином існує потреба в безперервному способі з рециклінгом PLA, що знижує споживання енергії, та пристрій, та одночасно знижує часткову рацемізацію.

Таким чином, об'єкт за представленим винаходом передбачає спосіб відновлення лактиду або гліколіду з їх відповідних полімерів, який є покращеним в порівнянні з раніше описаними способами, та передбачає відповідні пристрої для здійснення даного способу.

Даний об'єкт забезпечується ознаками за пунктом 1 щодо способу та ознаками за пунктом 15 щодо пристрою. Відповідні залежні пункти в зв'язку з цим представляє наступні переважні процеси.

Відповідно до винаходу передбачається спосіб відновлення лактиду з полілактиду (PLA) або відновлення гліколіду з полігліколіду (PGA), в якому:

а) на першій стадії або на першій стадії, PLA або PGA, контактує з гідролізуючим середовищем в розплаві та гідролітично розкладається до PLA олігомерів, які мають середньочислову молярну масу M_n від 162 до 10 000 г/моль (вимірювали, використовуючи кислотно-основне титрування карбоксильних груп) або PGA олігомерів, які мають середньочислову молярну масу M_n від 134 до 10 000 г/моль (вимірювали, використовуючи кислотно-основне титрування карбоксильних груп); і

б) на наступній стадії, PLA олігомери або PGA олігомери потім піддають циклізуючій деполімеризації до лактиду або гліколіду.

Якщо спосіб відповідно до винаходу порівнювати з відомими рециклізуючими способами PLA, які працюють з повним гідролізом відходів до молочної кислоти, то можуть бути названі наступні переваги:

- Маємо, що продукт часткового гідролізу згідно зі способом відповідно до винаходу більше не розкладається шляхом поліконденсації до олігомеру, подібно до молочної кислоти з реакції повного гідролізу. Це економить енергію, яка потрібна для вакуумного випаровування води хімічно утвореної в процесі поліконденсації.

- В той же час, продукт часткового гідролізу не зазнає рацемізації, яка не спостерігається не тільки при накопиченні олігомеру молочної кислоти, але також при повному гідролізі PLA до молочної кислоти.

Оскільки якість PLA зменшується при рацемізації, якість є перевагою або - з існуючих можливостей розподілу між L-молочною кислотою та D-молочною кислотою або між L-лактидом, D-лактидом та мезо-лактидом – економією роботи пристрою та енергії для розділення даних компонентів.

- Спосіб відповідно до винаходу, зокрема, передбачає можливість в багатьох моментах відокремлення небажаних домішок, які можуть бути присутніми у вигляді твердих речовин в розплавленому PLA та можуть бути затримані шляхом фільтрування розплаву перед гідролізом:

Після гідролізу до олігомеру, присутнім є розплав з високою рідинотекучістю, з якого в менш складний спосіб фільтрації можуть бути відокремлені тверді небажані домішки, які, є взятими у відповідності та їх тверді продукти розкладання. Одноразовий фільтр, що має дротяну сітку або нетканій матеріал є прийнятним для цієї мети, за якою завантажені листи фільтру можуть замінюватися на свіжі та можуть видалятися з пристрою фільтру без переривання потоку розплаву. Пристрій фільтра також є прийнятним, якщо фільтруючий матеріал можна регенерувати шляхом промивання фільтрів. Варіантом є фільтрування після гідролізу. Це можуть застосовувати або пропускати, в залежності від виду забруднюючих речовин, присутніх у побічних продуктах.

Другою можливістю для відокремлення небажаних домішок є циклізуюча деполімеризація продукту гідролізу. >95 % продукту гідролізу перетворюються в лактид, який упарюють у вакуумі та виводять з реактору. Тим, що залишається є - як і в процесі виробництва свіжого PLA - залишок олігомеру, який також містить небажані домішки з низькою летючістю або тверді небажані домішки або продуктів їх розкладання на додаток до продуктів термічного розкладання олігомеру. Даний залишок покидає процес та служить як природне відведення для забруднень.

Всі забруднення, які є більш леткими, ніж лактид, наприклад, які отримують шляхом термічного розкладання небажаних домішок, залишаються в наступній лактидній конденсації в паровій фазі та відсмоктуються за допомогою вакуумних насосів разом з вторинними продуктами, характерними для PLA, такими як вода та молочна кислота та таким чином виводяться з процесу. Залишки, які, можливо, залишаються в сирому лактиді видаляють при подальшому очищенні лактиду.

Небажані домішки або продукти їх розкладу, які реагують з сирим лактидом повинні бути видалені до циклізуючої деполімеризації, або при попередньому очищенні побічних продуктів або шляхом фільтрації після гідролізу.

Наступні визначення є зрозумілими у відповідних термінах у формулі винаходу та в наступному описі:

Лактид: Циклічний естер або циклічні олігомери, та залишки молочної кислоти та води на додаток до названих ізомерів лактиду. L-лактид слід розуміти, як циклічний естер двох одиниць L-молочної кислоти, D-лактид, як циклічний естер 2 молекул молочної кислоти, які можуть виникнути в формі чистого L-лактиду ((S, S)-лактид), D-лактид ((R, R)-лактид) або мезо-лактид ((S, R)-лактид) або (у більшості випадків) у вигляді суміші, щонайменше, двох з даних компонентів. циклізуюча деполімеризації виробляє сирий лактид, який може містити лінійні олігомери, вищі за дві одиниці D-молочної кислоти; мезо-лактид циклічного естеру одиниці D-молочної кислоти та одиниці L-молочної кислоти. Рацемічний лактид (рац-лактид) є сумішшю 1:1 L-лактиду та D-лактиду.

Гліколід: циклічний естер з двох молекул гліколевої кислоти;

Гліколід: циклічний естер з двох молекул гліколевої кислоти;

Полілактид (HBAK): полімер з одиниць молочної кислоти, наприклад, які отримують шляхом полімеризації з розкриттям кільця L-лактиду, D-лактиду або мезо-лактиду, або суміші з двох або трьох даних лактидів. Крім того, полілактид також може представляти собою суміш полімерів з названих чистих або змішаних лактидів. Крім того, в даному документі мається на увазі, що (чистий) PLA представляє собою PLA, який містить кристаліти стереокомплексу або повністю складається з них. PLA, як правило, має середньочислову молекулярну масу $> 10\,000$ г/моль.

Полігліколід (PGA): Полімер з одиниць гліколевої кислоти, наприклад, який отримують шляхом полімеризації з розкриттям кільця гліколіду. Як правило, PGA має середньочислову молекулярну масу $> 10\,000$ г/моль.

PLA побічні продукти або PGA побічні продукти: Винахід, зокрема, є прийнятним для рециклінгу побічних продуктів PLA або побічних продуктів PGA, які виникають в технологічному процесі PLA або PGA, наприклад, при рубці крайових смуг PLA плівок або PGA плівок або литників деталей, одержаних способом лиття під тиском. Дані побічні продукти, як правило, є одного походження, тобто вони не містять ніяких інших пластмас. Винахід, однак, також є прийнятним для способу упаковки, який застосовують, текстилю, компонентів технічних пластмас одного походження PLA або PGA, які є забрудненими небажаними домішками від застосування, які не можуть бути повністю відокремлені, використовуючи способи попереднього механічного розділення. Прикладами таких небажаних домішок є цукор з солодких напоїв або харчові олії, які попали в середину на стінках пляшки шляхом переносу, та, які не можуть бути повністю вилучені шляхом промивання пляшки, яку використовують.

Нарешті, винахід є прийнятним для побічних продуктів PLA або для побічних продуктів PGA, які були одержані, використовуючи способи попереднього механічного розділення, такі як сортування, миття, розшарування, подрібнення, відбір з суміші, або сполуки з іншими речовинами, наприклад паперу, металу, скла або інших пластмас та ще містять залишки даних небажаних домішок. Приклади включають текстиль зі змішаних волокон або з багатокомпонентних ниток, багат шарові плівки, що мають один або більше шарів PLA, PGA або композитів, що містять PLA або PGA. Наступним прикладом є зовнішня полімерна фракція, яку отримують з подрібнення та сортування використаних пластикових пляшок. Повне механічне відокремлення сторонніх речовин в даному документі, як правило, не представляється можливим з економічних причин.

Залишки небажаних домішок не представляють будь-яку перешкоду для способу відповідно до винаходу за певних обставин. Небажані домішки виникають в технологічному процесі, застосуванні або обробці відходів пакування, текстилю або пластмас. Вони включають в даному відношенні, наприклад, залишки їжі або залишки напоїв, барвники, етикетки, клеї, залишки паперу, металу, скла або пластмас. Частина небажаних домішок в побічних продуктах нижче переважно становлять приблизно 5 %, особливо переважно менше 1 %. не представляють проблеми небажані домішки, які не є летючими в умовах циклізуючої деполімеризації (вакуум, температура), або, які утворюють нелеткі проміжні продукти або леткі продукти розкладання при температурі кипіння < 150 °C при атмосферному тиску. Нелеткі небажані домішки або продукти розкладання збираються в залишку циклізуючої деполімеризації. Летючі продукти розкладання нижче зазначеної температури кипіння не можуть забруднювати лактид, що утворився, якщо вони не конденсуються до лактиду в аналогічному діапазоні температур.

Небажані домішки, які самі реагують з лактидом, або, які утворюють продукти розкладання при деполімеризації, які реагують з лактидом, переважно повинні бути видалені перед тим, як їх піддають дії за способом відповідно до винаходу.

Способи очистки лактиду або очистки гліколіду: Спосіб відповідно до винаходу використовує відомі способи очистки сирого лактиду або сирого гліколіду з циклізуючої деполімеризації. Такими способами є, наприклад, ректифікація (EP 0 893 462 B1), кристалізація з розплаву (US

3,621,664 або WO 2007/114) або з розчиннику. Зміст розкриття даних документів щодо згаданих способів очистки також є предметом даної заявки на патент шляхом посилання.

Крім того, відокремлення залишків води, молочної кислоти, лінійних та вищих циклічних олігомерів, розділення або параметри вмісту мезо-лактиду, L-лактиду та D-лактиду в чистому лактиді є необхідним елементом очистки лактиду.

Якість PLA, який отримують з лактиду, та, який отримують, використовуючи спосіб відповідно до винаходу, залежить від вмісту в ньому одиниць D-лактиду та одиниць мезо-лактиду. Оскільки вміст одиниць D-молочної кислоти в PLA переважно отримують з одиниць L-лактиду, збільшується його температура плавлення, стабільність термічної форми, швидкість кристалізації та ступінь кристалізаційного випадіння. Якщо даний вміст D-одиниць в PLA перевищує 6-8 %, полімер є аморфним; температура плавлення збігається з температурою склування, наприклад, 55 °C. Те саме застосовують до мезо-лактиду та L-лактиду в PLA, який переважно отримують з D одиниць.

Вміст одиниць L-молочної кислоти та вміст одиниць D-молочної кислоти побічних продуктів PLA не може бути передбаченим в процесі рециклінгу PLA. Переважним є зробити якість кінцевого продукту незалежним від складу побічних продуктів, розділення або регулювання концентрації оптичних ізомерів лактиду. В даному способі склад лактиду в сирій речовині полімеризації з розкриттям кільця і, таким чином, в PLA може бути встановлений за потребою.

Мезо-лактид може бути видаленим з розплаву або встановленим його вміст в L-лактиді або D-лактиді, як використовуючи способи дистиляції, так і використовуючи кристалізацію. D-лактид та L-лактид можуть бути розділені шляхом кристалізації з розплаву або з розчину.

PLA розплав: PLA має температуру плавлення від 40 °C до 170 °C в залежності від ізомерної чистоти лактиду, з якого він складається. PLA, який містить кристаліти стереокомплексу, має температуру плавлення аж до 230 °C. Спосіб відповідно до винаходу застосовує частковий гідроліз та циклізуючу деполімеризацію в розплавленій рідкій фазі, щоб зробити спосіб безперервним в зручному та економічному процесі. Основною вимогою до способу, в зв'язку з цим, є текучий розплав. Потрібно передбачити побічні продукти PLA через неоднорідну композицію, так як вони містять PLA з дуже різними температурами плавлення.

Гідролізуюче середовище: Відповідно до винаходу, середовище включає воду, молочну кислоту, гліколеву кислоту або суміш води і молочної кислоти та суміш води і гліколевої кислоти. Чиста молочна кислота за загальним визнанням не впливає на гідроліз PLA, але в достатній мірі на переетерифікацію. Ефект – розкладання до PLA олігомерів - це, однак, так само, як з гідролізом. Різниця, відповідно, полягає в надмірності в контексті даного винаходу. Однак, молочна кислота в промислово доступних кількостях завжди містить воду та каталітично сприяє гідролізу. Термін "молочна кислота", як використовується відповідно до винаходу, таким чином, включає невеликі порції води. Інші кислоти, що містять воду також сприяють гідролізу, але потім мають бути видалені з продукту, так як вони, на відміну від молочної кислоти, перешкоджають деполімеризації до лактиду або його полімеризації до PLA.

Частковий гідроліз: Аналогічно до всіх поліестерів, PLA або PGA також є доступними в гідролітичному розщепленні полімерних ланцюгів. Це необхідно уникати в полімеризації та в технологічному процесі, коли використовується в способі відповідно до винаходу, щоб безпосередньо розкласти полімер до бажаної молярної маси. Незважаючи на те, що гідроліз PLA працює вже при температурах нижчих за температури плавлення, періоди часу витримки, необхідні для цього, або необхідна концентрація води в полімері є дуже високими. Технічний процес є переважним, коли він досягає мети за короткий час витримки, що в результаті призводить до невеликих розмірів конструкції пристрою. Процес відповідно до винаходу, крім того, використовує найнижчі можливі кількості води для гідролізу з метою досягнення тільки точно бажаної молярної маси. Таким чином, уникають надлишку води, яка повинна бути видалена знову після закінчення реакції гідролізу з витратою енергії та пристрою. Гідроліз зі значно більшою кількістю води, крім того, в результаті призводить до більшої часткової рацемізації (JP 2009-249508; M. Faisal et al, Asian Journal of Chemistry Vol. 19, No. 3 (2007), p. 1714).

Бажана середня молярна маса (середньочисельна) після гідролізу кількісно становить від 162 до 10 000 г/моль з лактидних олігомерів або від 134 до 10 000 г/моль з гліколідних олігомерів, переважно від 400 до 2000 г/моль в кожному випадку. Даний діапазон молярної маси є особливо прийнятним для подальшої деполімеризації до лактиду або до гліколіду, що є відомим з інструкцій щодо технічної розробки виробництва лактиду або виробництва гліколіду.

Циклізуюча деполімеризація: Дана реакція є зворотною реакцією полімеризації з розкриттям кільця, яка використовується майже в усіх промислових процесах виробництва PLA з лактиду або PGA з гліколіду. Вона є небажаною в кінцевому PLA або PGA, так як це в результаті

призводить до зниження молярної маси та, таким чином, до погіршення властивостей продукту, під час процесу. Її використовують у виробництві лактиду, щоб отримати сирий лактид з олігомеру, який одержують поліконденсацією молочної кислоти, яка утворює вихідний матеріал для полімеризації з розкриттям кільця після очистки.

5 Часткове гідролітичне розкладання до відповідних олігомерів, виходячи з PLA або PGA полімерних матеріалів із встановленою середньою молекулярною масою, яке здійснюється на першій стадії, в цьому відношенні відбувається шляхом відповідного вибору відповідних параметрів, таких як кількість середовища для проведення гідролізу по відношенню до полімерних матеріалів, а також температура та тиск. Відповідні параметри можуть бути

10 встановлені та визначені, використовуючи прості експерименти.
Переважне втілення передбачає, що гідролізуюче середовище вибирають з групи, яка включає воду, молочну кислоту, гліколеву кислоту, суміші води і молочної кислоти та суміші води і гліколевої кислоти. Якщо використовують чисту молочну кислоту або чисту гліколеву кислоту, слід розуміти, відповідно до винаходу, що дані чисті речовини містять, щонайменше,

15 сліди води.
В наступному переважному втіленні середньочисельна молекулярна маса PLA олігомерів або PGA олігомерів, отриманих на стадії а) кількісно становить від 400 до 2 000 г/моль. середньочисельну молекулярну масу в даному відношенні визначають шляхом кислотно-основного титрування карбоксильних груп відповідних олігомерів.

20 Переважним є, якщо на 1 кг маси PLA або PGA додають від 50 ммоль до 10 моль, переважно від 100 ммоль до 5 моль, зокрема від 0,5 моль до 3 моль гідролізуючого середовища.

Переважними параметрами, які встановлюються під час гідролітичного розкладання на стадії а), в даному відношенні, є:

25 а) температура від 130 до 300 °C, переважно від 150 до 250 °C, особливо переважно від 190 до 230 °C;

б) тиск від 5 до 500 бар, переважно від 10 до 300 бар, особливо переважно від 20 до 200 бар, та/або

γ) час витримки від 0,1 до 50 хв., переважно від 1 до 15 хв., більш переважно від 1 до 5 хв.

30 Крім того, переважним є, якщо каталізатор додають до олігомерів перед циклізуючою деполімеризацією на стадії б), зокрема, в концентрації від 0,01 до 50 ммоль/кг олігомерів, більш переважно від 0,1 до 10 ммоль/кг олігомерів.

Переважні полімерні вихідні матеріали в даному відношенні походять частково або повністю з відходів виробництва, які виникають, наприклад, з бракованого матеріалу при полімеризації лактиду або гліколіду. У цьому відношенні, перед загрузкою на стадії а), побічними продуктами PLA або побічними продуктами PGA є:

35 а) очищені від небажаних домішок, використовуючи сортування, промивання та інші способи розділення таким чином, що частина небажаних домішок та/або забруднення переважно кількісно становить менше, ніж 5 % за масою більш переважно менше, ніж 1 % за масою, по відношенню до маси PLA або PGA; та/або

40 б) тонко подрібнюють таким чином, щоб максимальний розмір отриманих тонко подрібнених побічних продуктів становить до 15 мм.

Крім того, переважним є, якщо олігомери, одержані на стадії а)

45 а) додають до молочної кислоти або гліколевої кислоти, завантаженої на стадії поліконденсації з відповідними олігомерами, які одержують з молочної кислоти або гліколевої кислоти;

б) додають на стадії поліконденсації молочної кислоти або гліколевої кислоти, з відповідними олігомерами, які одержують з молочної кислоти або гліколевої кислоти, та/або

50 γ) додають до олігомерів, одержаних зі стадії поліконденсації молочної кислоти або гліколевої кислоти

та олігомерну суміш, одержану таким чином подають на циклізуючу деполімеризацію (стадія б)). Дане втілення, зокрема, є показаним на фігурі 1.

55 Попередньо описане переважне втілення, таким чином, передбачає, що олігомери, спочатку отримані шляхом гідролітичного розкладання використовують для подальших стадій процесу у виробництві олігомерів молочної кислоти або гліколевої кислоти. Це може відбуватися, наприклад, шляхом додавання олігомерів, отриманих на стадії а) (дивись у даному відношенні, наприклад, фігуру 2 та пов'язані з цим положення) до молочної кислоти або гліколевої кислоти, тобто перед олігомеризацією даних мономерів або також безпосередньо на такій стадії конденсації до відповідних олігомерів. В рівній мірі, олігомери, отримані зі стадії а) також можуть

бути поєднані з олігомерами молочної кислоти або гліколевої кислоти, що виникають в подальших технологічних лініях.

Забезпечення, в рівній мірі, може бути зробленим таким, що лактид або гліколід, отриманий шляхом циклізуючої деполімеризації (стадія b)), змішують з лактидом або гліколідом, який був отриманий шляхом поліконденсації молочної кислоти або гліколевої кислоти до олігомерів та циклізуючої деполімеризації даних олігомерів (дивись у даному відношенні, наприклад, фігуру 3 та пов'язані з цим положення).

Крім того, переважним може бути розділення лактиду, отриманого на стадії b), на різні фракції. Лактидні фракції, отримані в даному процесі, можуть, в цьому відношенні, бути збагаченими або збідненими мезо-лактидом та/або збагаченими або збідненими L-лактидом, D-лактидом та/або мезо-лактидом. Вміст відповідної лактидної фракції, в цьому відношенні, порівнюють з вмістом лактиду з лактидної фракції, отриманої безпосередньо зі стадії b). Розділення відповідних фракцій може, в цьому відношенні, відбуватися шляхом фракціоної перегонки за описаним спочатку процесом розділення та очистки.

Лактиди, отримані після стадії b), є, в цьому відношенні, зокрема - в порівнянні з лактидом безпосередньо отриманим зі стадії b) -

α) розділеним на фракцію, збіднену мезо-лактидом, та фракцію, збагачену мезо-лактидом; або

β) розділеним на фракцію, збагачену L-лактидом, фракцію, збагачену D-лактидом, та/або фракцію, збагачену мезо-лактидом, з концентрацією даних компонентів в фракції, переважно, яка становить ≥ 90 % за масою, особливо переважно ≥ 98 % за масою.

Крім того, переважним є, якщо

α) перед стадією b), олігомери та/або

β) після стадії b), отриманий лактид або гліколід піддають очищенню, зокрема, дистиляційному очищенню та/або перекристалізації.

Відповідно до додаткового переважного втілення PLA або PGA завантажують на стадії а) в розплавленому стані або розплавляють під час стадії а). Контакткування PLA або PGA з гідролізуючим середовищем на стадії а) може, таким чином, внаслідок цього вже відбувається в розплавленому стані, в рівній мірі можливим також є те, що контактування відбувається до плавлення PGA або PLA. Частковий гідроліз в цьому відношенні переважно проводять в розплавленому стані.

Спосіб, зокрема, є прийнятним для безперервного управління процесом.

Відповідно до винаходу, спосіб, в рівній мірі, передбачає одержання PLA або PGA, де спосіб починається з лактиду або гліколіду, та дані мономери перетворюють на PLA або PGA при полімеризації з розкриттям кільця. У цьому відношенні, характерним та відповідним до винаходу є те, що, щонайменше, деякі, або всі з лактиду або гліколіду, які застосовують, одержували відповідно до описаного раніше процесу відновлення.

Крім того, винахід стосується пристрою для безперервного відновлення лактиду з PLA або гліколіду з PGA, який включає:

а) пристрій для плавлення PLA або PGA та/або пристрій для подачі розплаву PLA або розплаву PGA, а також

б) пристрій для гідролізу, розташований в напрямку потоку від пристрою для плавлення та/або від пристрою для подачі розплаву PLA або розплаву PGA; та

с) реактор для деполімеризації, розташований в напрямку потоку від пристрою для гідролізу.

пристрій для гідролізу, в якому здійснюють частковий гідроліз PLA або PGA, таким чином, є центральним елементом пристрою відповідно до винаходу.

У цьому відношенні пристрій для плавлення PLA або PGA, або пристрій для подачі розплаву PLA або розплаву PGA в розчин гідролізу розташовують вище в напрямку потоку за пристрій для гідролізу.

В напрямку потоку з пристрою для плавлення та/або з пристрою для подачі розплаву PLA або розплаву PGA, пристрій відповідно до винаходу, таким чином, включає в себе пристрій для гідролізу для проведення часткового гідролізу розплаву PLA або розплаву PGA до олігомерів PLA або олігомерів PGA, який є з'єднаним з пристроєм для плавлення та/або пристроєм для подачі розплаву PLA або розплаву PGA за допомогою лінії розплаву для розплаву, де пристрій для гідролізу розташовують вище в напрямку потоку від реактора деполімеризації (щодо цього дивись фігуру 4).

Відповідно до винаходу, PLA або PGA, таким чином, спочатку розплавляють в пристрої для плавлення, та даний розплав подають в пристрій для гідролізу, або вже розплав подають в пристрій для гідролізу, де в пристрої для гідролізу відбувається частковий гідроліз PLA або

PGA. Олігомери PLA або олігомери PGA, які виникають у даному процесі, потім подають в реактор для деполімеризації, в якому здійснюють циклізуючу деполімеризацію до лактиду або гліколіду.

У цьому відношенні, переважним є, якщо

- 5 а) пристрій для плавлення представляє собою екструдер або решітки плавлення;
- б) пристрій для подачі розплаву PLA або розплаву PGA представляє собою лінію для розплаву та/або насос для розплаву;
- с) пристрій для гідролізу має ділянку труби, що нагрівається, який переважно має елементи статичного змішування, які нагріваються або не нагріваються; та/або
- 10 д) реактор для деполімеризації конструюють у вигляді циркуляційного випарника, випарника з падаючою плівкою, або тонкоплівкового випарника або у вигляді комбінації з двох або трьох з даних конструкцій.

Пристрій для гідролізу, крім того, переважно має

- а) отвір для можливості введення гідролізуючого середовища, який переважно
- 15 відкривається при подачі розплаву до пристрою для гідролізу, та/або
- б) отвір для можливості введення каталізатора деполімеризації, який переважно відкривається при витісті розплаву з пристрою для гідролізу.

В рівній мірі переважним є, якщо реактор деполімеризації має випускний пристрій, через який непрореагувавший розплав можуть видаляти.

- 20 Реактор деполімеризації може мати екстрактор для парів лактиду або парів гліколіду, який розташовують на стороні кришки, та яка відкриває пристрій для конденсації парів лактиду або парів гліколіду.

- 25 Наступне переважне втілення передбачає, що пристрій для конденсації розташовують в напрямку потоку від пристрою подачі одержаного лактиду або гліколіду та/або пристрою очистки лактиду або гліколіду.

Реактор поліконденсації для одержання олігомерів PLA або олігомерів PGA шляхом поліконденсації молочної кислоти або гліколевої кислоти можуть розташовувати між пристроєм для гідролізу та реактором для деполімеризації, з вихідним отвором з пристрою для гідролізу на передній частині, який відкривається під час або після реактору поліконденсації.

- 30 Вихідний отвір реактору поліконденсації може працювати разом з вихідним отвором з реактору, який виробляє олігомери PLA або олігомери PGA за способом поліконденсації молочної кислоти або гліколевої кислоти на першій стадії, та який виробляє лактид або гліколід з даних олігомерів PLA або олігомерів PGA за способом циклізуючої деполімеризації на другій стадії.

- 35 Представлений винахід, крім того, включає пристрій для одержання PLA або PGA шляхом полімеризації з розкриттям кільця лактиду або гліколіду, який включає раніше описаний пристрій для безперервного відновлення лактиду з PLA або гліколіду з PGA, пристрій для очистки лактиду та в напрямку потоку пристрій для полімеризації з розкриттям кільця.

- 40 Даний винахід буде описаний більш докладно з посиланням на наступні варіанти втілення, та на креслення, які додаються, не обмежуючи винахід конкретними варіантами втілення, показаними в даному документі.

Показаним є:

- 45 Фігура 1 загальний встановлений порядок способу відповідно до представленого винаходу, виходячи з PLA побічних продуктів аж до виробництва свіжого PLA шляхом полімеризації з розкриттям кільця;

Фігура 2 спосіб отримання PLA з механізмом подачі частково гідролізованих побічних продуктів PLA;

Фігура 3 спосіб отримання PLA з механізмом подачі сирого лактиду, отриманого з побічних продуктів PLA; та

- 50 Фігура 4 схематичне зображення пристрою відповідно до винаходу для здійснення способу.

- На Фігурі 1 показано принципову схему встановленого порядку способу відповідно до винаходу, використовуючи побічні продукти PLA, як ілюстративний вихідний матеріал. Плавлення побічних продуктів PLA відбувається на першій стадії; розплав PLA, отриманий таким чином, змішують з гідролізуючим середовищем та потім гідролізують, в результаті чого
- 55 відбувається часткове розкладання полімерного ланцюга PLA, та, таким чином, отримують олігомери PLA. Наступна циклізуюча деполімеризація відбувається після цього часткового гідролізу; в даному випадку одержують сирий лактид. За певних умов залишок з небажаних домішок одержують як вторинний продукт. Сирий лактид, отриманий таким чином, можуть піддавати необов'язковому лактидному очищенню, наприклад, очистка дистиляцією або очистка
- 60 шляхом перекристалізації. У прикладі, показаному на Фігурі 1, чистий лактид, отриманий таким

чином, потім безпосередньо піддають полімеризації з розкриттям кільця, в результаті чого можуть одержувати новий полілактид.

Спосіб відповідно до винаходу можуть здійснювати на переробному заводі (Фігура 1), який включає пристрій для плавлення, гідролізу, циклізуючої деполімеризації, очистки лактиду та полімеризації з розкриттям кільця. Загалом, повний технологічний процес PLA, внаслідок цього, повинен передбачати для даного способу такий, що має таку саму тривалість, яка вимірюється кількістю стадій процесу, як для технологічного процесу PLA, який починається з молочної кислоти.

Чистий лактид з такого переробного заводу також можуть транспортувати як сировину для полімеризації з розкриттям кільця на заводи щодо виробництва чистих PLA, та можуть застосовувати для виробництва PLA тут. Пристрій для полімеризації з розкриттям кільця можуть залучати за подібним способом.

Фігура 2 описує спосіб отримання PLA з механізмом подачі частково гідролізованих побічних продуктів PLA, які були одержані відповідно до способу за представленим винаходом. Стадія отримання побічних продуктів PLA, показані в нижній лівій гілці на Фігурі 2, по суті відповідає управлінню процесами вже пояснені на фігурі 1. В даному випадку, побічні продукти PLA розплавляють на першій стадії та подають на частковий гідроліз, в той же час додаючи гідролізуюче середовище. Отримані таким чином олігомери можуть бути звільнені від небажаних домішок, наприклад, шляхом фільтрації. Очищені олігомери поєднують з олігомерами, які виникають при поліконденсації молочної кислоти. Альтернативно та/або додатково до цього, олігомери з часткового гідролізу побічних продуктів PLA також можуть вже змішувати з молочною кислотою, яку використовують як реагент, та можуть загрузати на стадії поліконденсації або можуть загрузати безпосередньо на стадії поліконденсації молочної кислоти. Дані можливості показують пунктирними стрілками на Фіг. 2. олігомери, отримані таким чином, подають на циклізуючу деполімеризацію, на якій одержують сирий лактид. Циклізуючу деполімеризацію переважно проводять при додаванні каталізатору; присутні залишки видаляють з даної стадії. Після необов'язкової очистки, наприклад, шляхом дистиляції або кристалізації, чистий лактид можуть знову подавати на полімеризацію з розкриттям кільця, та можуть перетворювати в PLA. Подальшу очистку чистого лактиду шляхом розділення оптичних ізомерів, однак, також в рівній мірі є можливими.

В рівній мірі переважним є здійснювати спосіб відповідно до винаходу, як частину індивідуального способу PLA, та технологічне обладнання відповідно до винаходу, як частину виробничого устаткування для PLA. У даному випадку, виробниче устаткування PLA повинне бути розширене тільки за рахунок допоміжної виробничої лінії, яка має пристрій для плавлення та для часткового гідролізу побічних продуктів PLA (фігура 2). Після механізму подачі продукту часткового гідролізу перед, під час або після поліконденсації, він замінює частину сирової молочної кислоти. Ніяких додаткових стадій процесу PLA, в наслідок цього, не вимагаються для переробленого матеріалу, але також використовують існуючі стадії. Очевидно, що дана можливість забезпечує економічні переваги.

На Фігурі 3 є показаним ще один варіант управління способом одержання PLA, що робить використання способу відповідно до винаходу прийнятним для відновлення лактиду з побічних продуктів PLA. В двох паралельних гілках управління процесами, сирий лактид одержують, з одного боку, шляхом часткового гідролізу та циклізуючої деполімеризації побічних продуктів PLA (дивись Фігуру 3, ліва частина гілки); дане управління процесу працює однаково за першими трьома стадіями управління процесами, показаними на фігурі 1. З другого боку, (дивись фігуру 3, права частина гілки), одержання сирого лактиду відбувається в рівній мірі; однак, відбувається з молочної кислоти, з поліконденсацією, з подальшою циклізуючою деполімеризацією. Обидва потоки сирого лактиду можуть піддавати очистці в поєднаній формі, де отримують чистий лактид. Даний чистий лактид далі можуть безпосередньо подавати на полімеризацію до PLA.

Даний варіант втілення винаходу має, наприклад, перевагу, коли більша кількість сторонніх речовин залишається в не перетвореному залишку під час циклізуючої деполімеризації, або об'єднується в парах лактиду, що порушувало б процес PLA в основній лінії. В даному варіанті сирий лактид з побічних продуктів PLA додають до основної лінії перед очисткою лактиду так, що пристрій для очистки лактиду та наступної полімеризації з розкриттям кільця основної лінії також використовують для рецикльованого матеріалу. По суті збереження пристрою також в результаті призводить до цього варіанту. Слід зазначити з причин завершеності, що сирий лактид з побічних продуктів PLA також можуть додавати перед, під час або після стадії поліконденсації основної лінії.

Фігура 4 показує пристрій для здійснення способу відповідно до винаходу з посиланням на ілюстративний варіант втілення. Скорочення в даному документі є наступними:

НМ: гідролізуюче середовище (вода, молочна кислота, суміш води та молочної кислоти, тощо)

5 КАТ: каталізатор

НТМ: теплоносії носій середовища.

Пристрій відповідно до Фігури 4 включає одношнековий екструдер 1 для плавлення подрібнених, відсортованих та попередньо очищених побічних продуктів, які, взяті з контейнера для зберігання. Герметична ділянка труби 2, яку нагрівають ззовні, та, яка є оснащеною в середині статичними змішувальними елементами 3, є з'єднаною з випускним отвором екструдера. На вході в ділянку труби, капіляр 4 з нержавіючої сталі служить, наприклад, для поставки води для часткового гідролізу. Капіляр є передбаченим з дозуючим насосом 5, який відміряє демінералізовану воду чи розбавлену молочну кислоту в розплав PLA проти тиску розплаву. Другий капіляр 6 з дозуючим насосом 7 розташовують на кінці ділянки труби. Він служить для дозування рідкого або розчиненого каталізатору для деполімеризації.

Клапан підтримки тиску 8 розташовують в кінці ділянки труби та розплав проходить через нього далі в реактор для деполімеризації, який знаходиться під вакуумом. Даний реактор виконують у вигляді циркулюючого випарника 9 в даному прикладі. Дану стадію забезпечують витяжним пристроєм 10, через який випускається непрореагувавший розплав.

20 Пари лактиду, що виникають в результаті реакції деполімеризації витягуються з реакційної стадії та скраплюються в пристрої для конденсації 12. Рідкий сирий лактид входить в резервуар колектора 11 та звідти на очищення лактиду. Там він перетворюється на чистий лактид, який полімеризується.

25 Пристрій, описаний в даному документі, є втіленням для ілюстрації способу. Тому опис жодним чином не слід розуміти як обмеження даного способу. Спосіб, що лежить в основі винаходу, також можуть здійснювати в пристрої, який є модифікованим різними способами, як зазначено в описі способу.

Переважні варіанти управління процесом відповідно до винаходу будуть проілюстрованими з посиланням на наступні варіанти втілення.

30 побічні продукти PLA розплавляють після сортування та після прийнятної механічної попередньої очистки. Точно відміряну кількість води, молочної кислоти або суміші з їх двох додають до розплаву та здійснюють гідроліз до олігомеру. Олігомер піддають циклізуючій деполімеризації, в результаті якої одержують сирий лактид як продукт. Після очистки даний лактид, застосовуючи відомі способи, його можуть полімеризувати до PLA без втрат властивостей. Спосіб можуть, особливо переважно, застосовувати в комбінації з пристроєм, який є асоційованим з виробничим одержанням нового PLA продукту.

35 Технічну розробку способу відповідно до винаходу здійснюють, наприклад, та переважно таким чином, що побічні продукти очищають механічно відповідно до відомих способів шляхом сортування, промивання та відокремлення небажаних домішок, таким чином, що частина небажаних домішок становить менше, ніж 5 % за масою, переважно, менше ніж 1 % за масою. Після подрібнення до максимального розміру 15 мм, яке можуть здійснювати перед або після відокремлення небажаних домішок в залежності від типу та властивостей побічних продуктів, побічні продукти безперервно подають в екструдер та розплавляють.

45 Екструдер може бути виконаний у вигляді одновального механізму, двохвального механізму або багатовального механізму. Одношнековий екструдер є переважним, який повністю заповнюють розплавом та можуть створити тиск розплаву. Дегазація для відокремлення вологи не є необхідною під час плавлення, оскільки наступний гідроліз в будь-якому випадку вимагає воду. Механізм з дегазації забезпечує переваги, коли гази або інші леткі речовини, ніж вода, виникають при плавленні, які можуть перешкоджати наступному процесу. Замість екструдера, решітки плавлення також є прийнятними, які також забезпечують можливість дегазації. Решітка плавлення є недорогою альтернативою, яка, однак, може розглядатися тільки для дуже маленьких порцій сторонніх речовин, коли не існує ніякого ризику відокремлення домішок з розплаву, яким могли перешкоджати решітки.

50 Екструдер є приєднаним до пристрою для гідролізу, який по суті містить ділянку труби з підігрівом, яка забезпечує розплав протягом часу витримки, який є необхідним для реакції гідролізу. Для того, щоб далі змішувати та гомогенізувати розплав під час гідролізу, ділянка труби може бути оснащена статичним змішувачем. елементи змішування типу SMX від корпорації Sulzer, наприклад, є прийнятною для цієї мети. Діаметр ділянки труби зростає зі збільшенням пропускної здатності. З діаметром близько 15 мм спереду, ділянка труби містить 60 труби для проведення через них рідкого теплоносія на додаток до статичних змішувальних

елементів для кращого теплопостачання. Дані труби також можуть бути спіральними або складеними у вигляді статичних змішувальних елементів (наприклад Sulzer SMR), та далі не вимагає ніяких додаткових статичних елементів змішування.

Насос розплаву, наприклад, шестерний насос, можуть бути розташовані між екструдером та лінією розплаву. Це необхідно, коли екструдер не можуть застосувати з форвакуумним насосом для пристрою для гідролізу. Насос розплаву для підвищення тиску є обов'язковим у разі застосування решітки плавлення.

Вода, молочна кислота або суміші з двох є прийнятними для гідролізу. У той час як вода вимагає конструкцію пристрою для гідролізу під тиском, щонайменше, 30 бар, щоб залишатися рідкими при температурі реакції та, щоб уникнути випаровування, корозійно-стійкі матеріали є необхідними в точці подачі та в частинах, що контактують з розплавом, які розташовують в напрямку потоку при застосуванні молочної кислоти. Переважним є те, що попередньо нагрівають воду, молочну кислоту або їх суміші перед початком подачі розплаву PLA до температури розплаву для запобігання замерзання розплаву в точці подачі.

Кількість води або молочної кислоти, необхідні для гідролізу, селективно відміряють під тиском в екструдер, між екструдером та пристроєм для гідролізу, або між насосом для розплаву та пристроєм для гідролізу. Середню молярну масу після закінчення часткового гідролізу переважно встановлюють за допомогою кількості доданого гідролізуючого середовища. В даному випадку розплав знаходиться в реакційній рівновазі після реакції гідролізу, де середня молярна маса також знаходиться в хімічній рівновазі. "Надмірність" реакції, наслідком чого є те, що середня молекулярна маса є нижчою ніж необхідна, виключається в даному способі.

З водою як середовищем для гідролізу, доданою кількістю є аж до 100 г H₂O/кг PLA, переважно, приблизно 20 г H₂O/кг PLA. Тиск становить > 30 бар, верхнє значення обмежується тільки силою тиску компонентів, як правило близько 200 бар, та, таким чином, вартістю пристрою.

Крім того, можливим є встановлення бажаної молярної маси, шляхом обмеження часу витримки та температури плавлення під час реакції гідролізу. В даному випадку, однак, можна чекати більші коливання молярної маси продукту гідролізу.

У варіанті винаходу, гідролізуюче середовище подають в екструдер плавлення. Температура плавлення у верхньому діапазоні заданого проміжку переважно вибирають, в даному варіанті, щоб зберегти час витримки, необхідний для гідролізу, низьку, та щоб вже провести реакцію гідролізу до бажаної молекулярної маси в екструдері. В даному випадку, ніякого окремого пристрою для гідролізу не потрібно, та розплав можуть безпосередньо поширювати та подавати в реактор деполімеризації.

Після реакції гідролізу, фільтрація розплаву може бути перевагою, яка вилучає забруднення та небажані домішки, які є присутніми у вигляді частинок, що мають розміри вище приблизно 50 мікрометрів (наприклад, карбонізовані частинки). Серед іншого, перед використанням небажані домішки, які можуть реагувати з лактидом або продуктами їх розкладання, можуть бути видалені звітти.

Температуру плавлення в кінці процесу плавлення вибирають таким чином, що всі частинки PLA плавляться та далі, підвищення температури не є потрібним для гідролізу так, щоб він повністю пройшов в межах часу витримки від 1 до 30 хв, переважно від 1 до 5 хвилин. Температура плавлення в процесі реакції гідролізу становить від 150° до 250 °С, переважно від 190 °С до 230 °С.

Після гідролізу олігомер молочної кислоти є присутнім, який має високу текучість при температурі розплаву. Він не відрізняється за молярною масою від олігомеру, який виникає шляхом поліконденсації молочної кислоти на першій стадії виробництва лактиду в полімеризації з розкриттям кільця. Відмінності включають вміст каталізатору полімеризації та стабілізатору, а також, необов'язково, небажаних домішок та продуктів їх розкладу з побічних продуктів PLA. Даний олігомер молочної кислоти перетворюють на лактид на другій стадії способу відповідно до винаходу. Дана реакція є зворотною реакцією полімеризації з розкриттям кільця, яку використовують майже у всіх промислових процесах виробництва PLA з лактиду. Такі ж самі каталізatori, тому, є також активними - як в циклізуючій деполімеризації, так і в полімеризації з розкриттям кільця. Як правило, PLA та, таким чином, побічні продукти PLA містять сполуки олова, як каталізатор полімеризації. В залежності від походження та якості побічних продуктів PLA, каталізатор для циклізуючої деполімеризації тому додають від 0 до 20 ммоль/кг, в більшості випадків, однак, від 0 до 10 ммоль/кг є цілком достатньою. Органічні сполуки олова, наприклад, олова (II) - октоат, є переважно прийнятними, як каталізатор. Однак, всі інші каталізatori, відомі для полімеризації з розкриттям кільця лактиду також є прийнятними.

Спосіб відповідно до винаходу буде пояснений більш докладно з посиланням на наступні приклади. Наступні аналітичні способи використовували для доної мети:

Карбоксильні кінцеві групи продукту гідролізу PLA, молярна маса олігомерів PLA:

PLA олігомер розчиняють в ацетоні. Після додавання метанолу розчин титрують 0,1 N бензиловим спиртом в розчині КОН. Кінцева точка визначають потенціометрично. середньочислова молярна маса може бути обчислена за концентрацією кінцевих карбоксильних груп ("COOH"), які вимірюють в ммоль/кг, використовуючи рівняння $M_n = 10^6 / \text{COOH}$.

Карбоксильні групи в лактиді:

Зразок лактиду розчиняють у метанолі та потім титрують за тим самим способом, як у визначенні кінцевих карбоксильних груп в олігомері PLA.

Визначення характеристичної в'язкості розчину:

Зважену кількість полімеру розчиняють в певному об'ємі хлороформу. Час виробничого циклу розчину та чистого розчинника вимірюють в капілярному віскозиметрі Ubbelohde, який знаходиться в термостатованій водній бані, встановленій на 30 °C +/- 01 °C. Коефіцієнт для обох є відносною в'язкістю розчину. Його перетворюють в характеристичну в'язкість (I.V.), використовуючи спосіб за однією точкою J. Dorgan et al., J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics, Vol. 43, p. 3100-3111, (2005). I.V. є, в даному відношенні, середньомасовою M_w молярною масою полімеру, яка описується так званим рівнянням Марка-Хоувінка (Mark-Houwink). Для пари речовин PLA/хлороформ, рівняння має вигляд (J. Dorgan, в цитованому місці):

$$I.V. = K * M_w^a, \text{ де } K = 1,53 * 10^{-4} \text{ дл/г,}$$

$$a = 0,759$$

Оптичні ізомери лактиду:

Зразок лактиду розчиняють у суміші 90/10 мл/мл н-гексан/етанол. Розчинені компоненти розділяють методом ВЕРХ на хіральній колонці та аналізують, використовуючи УФ-детектор на 223 нм.

D-частина в молочній кислоті та PLA:

Зразок PLA або олігомеру PLA гідролізують в процесі кип'ятіння з 1-N содовим лугом в зворотному потоці та нейтралізують після охолодження. Нейтралізований зразок змішують з 3 мілімолями розчину сульфату купруму у співвідношенні 1/9 мл/мл та розділяють за допомогою ВЕРХ на стереоспецифічній колонці на компоненти, які потім аналізують за допомогою УФ-детектору на довжині хвилі 238 нм.

Зразок молочної кислоти безпосередньо розчиняють в 3 мілімолярному розчині сульфату купруму та аналізують за допомогою ВЕРХ, як описано.

Залишковий вміст мономеру в PLA

Збалансований зразок PLA розчиняють в певному об'ємі хлороформу. 100 мкл даного розчину вводили в GPC систему, яка є оснащеною зшитою полістироловою кислотою з різним розміром пор та рефрактометричним детектором. Хлороформ служить як елюент.

Пік дилактиду ідентифікують за часом утримання. Кількість речовини визначають за її площею поверхні за допомогою раніше записаної калібрувальної кривої та перетворюють в концентрацію дилактиду, використовуючи приведення PLA.

Приклад 1

Даний приклад показує основну прийнятність комбінації гідролізу та циклізуючої деполімеризації для перетворення PLA в сирий лактид.

30 г PLA з I.V. 1,80 дл/г, що відповідає середньомасовій молярній масі 230 000, змішують з водою в кількості 0,70 г в лабораторному контейнері під тиском з нержавіючої сталі, який вирівнюють з PTFE та закривають. Контейнер поміщають в сушильну шафу з циркуляцією повітря, який утримують при температурі 190 °C. Через 6 годин автоклав видаляють з сушильної шафи та охолоджують, залишаючи стояти при кімнатній температурі. Контейнер відкривають, та отриману в'язку масу видаляють та аналізують.

Концентрація кінцевих карбоксильних груп 1250 визначають титруванням, що відповідає математично молярній масі 800 Да.

20 г в'язкої маси змішують в скляній тригорловій колбі, використовуючи мішалку, з 0,184 мг Sn-октоату, розчиненого в толуолі. Після застосування вакууму 5 мбар, скляну колбу вносять в олійну баню із зовнішньою температурою 220 °C. Вимірюють температуру олійної бані. Утворення парів починається при перемішуванні, вони відводяться з колби, конденсуються в охолоджувачі з вертикальним змійовиком в вакуумі та збираються у вигляді жовтуватих кристалів в охолодженій скляній колбі.

Деполімеризацію зупиняють через 4,0 години, видаляючи скляну тригорлову колбу з нагрітої олійної бані. Утворення пари зупиняється в цей час. Чорнувато-коричневий залишок, 1,8 г,

залишається в колбі та при кімнатній температурі представляє собою склоподібну тверду речовину. Вакуум знімають, використовуючи N_2 , колбу-збірник видаляють з конденсатора, та вміст зважують і аналізують. Одержують 17,8 г сирого лактиду з кількістю карбоксильних груп 350 ммоль/кг. Зразок містить 95,2 % L-лактиду та 4,8 % мезо-лактиду відповідно до ВЕРХ аналізу.

Приклад 2

Приклад показує дію способу відповідно до винаходу. Екструдер 1 встановлюють в пристрій відповідно до Фігури 4, таким чином, що він приймає та плавить 1,5 кг/год. подрібнених побічних продуктів PLA. побічні продукти демонструють середнє значення I.V. 1,64 дл/г (хлороформ, 30 °C).

Клапан підтримки тиску 8 в кінці ділянки труби 2 встановлюють на 30 барах. Температура розплаву на виході з екструдера становить 210 °C. 26,9 г/год. демінералізованої води продавляють через капіляр 4 в розплав на початку ділянки труби за допомогою дозуючого насосу 5. Зразок розплаву після клапану підтримки тиску 8 демонструє концентрацію кінцевих карбоксильних груп 960 ммоль/кг.

Дозуючий насос 7 передає 300 частин на мільйон Sn, у вигляді Sn-октоату, через капіляр 6 в гідролізований розплав в кінці ділянки труби 2. Температуру плавлення 220 °C встановлюють в реакторі деполімеризації 9. 70 г/год. рідкого залишку видаляють з реактору та 1410 кг/год. сирого лактиду з пристрою для конденсації 13. Концентрацію 5,3 % мезо-лактиду вимірюють у сирому лактиді за способом ВЕРХ.

Зразок сирого лактиду 2000 г в результаті дає чистий лактид, який має концентрацію карбоксильних груп 5 ммоль/кг, та частина мезо-лактиду становить 0,4 % після перекристалізації з толуолу, як розчиннику, та після фільтрації, та сушіння кристалізату.

Кількість чистого лактиду розплавляють в лабораторному автоклаві з перемішуванням в атмосфері азоту, як захисному газі, змішують з 85 м.ч. Sn, у вигляді Sn - октоату та полімеризують протягом 3 годин після підвищення температури розплаву до 180 °C. Розплав PLA потім видаляють з ємності з перемішуванням у вигляді нитки, гасять та переводять у твердий стан, протягуючи через водяну баню, та гранулюють. 950 г гранул збирають та гомогенізують перемішуванням. Залишковий вміст мономеру, який визначають за способом гель-проникаючої хроматографії, становить 5,2 %. Зразок гранул звільняють від залишкового мономеру шляхом розчинення в хлороформі та осадженням з ізопропанолу, та аналізують після сушки. I.V. становить 1,82; D- частина до 0,5 %. Властивості рециклізованого PLA, таким чином, становить на рівні, який відповідає новому продукту.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб відновлення лактиду з полілактиду (PLA) або гліколіду з полігліколіду (PGA), за яким:
 - а) PLA або PGA приводять в контакт з гідролізуючим середовищем в розплаві та гідролітично розкладають до олігомерів PLA, які мають середньочислову молярну масу M_n від 162 до 10 000 г/моль (яку вимірюють шляхом кислотно-основного титрування карбоксильних груп), або до олігомерів PGA, які мають середньочислову молярну масу M_n від 134 до 10 000 г/моль (яку вимірюють шляхом кислотно-основного титрування карбоксильних груп); та
 - б) олігомери PLA або олігомери PGA потім піддають циклізуючій деполімеризації до лактиду або гліколіду.
2. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що гідролізуюче середовище вибирають з групи, яка включає воду, молочну кислоту, гліколеву кислоту, суміші з води та молочної кислоти та суміші з води та гліколевої кислоти.
3. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що на стадії а) PLA або PGA гідролітично розкладають до олігомерів PLA або олігомерів PGA з середньочисловою молярною масою M_n від 400 до 2 000 г/моль (яку вимірюють шляхом кислотно-основного титрування карбоксильних груп).
4. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що на 1 кг маси PLA або PGA додають від 50 ммоль до 10 моль, переважно від 100 ммоль до 5 моль, зокрема від 0,5 моль до 3 моль гідролізуючого середовища.
5. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що під час гідролітичного розкладання на стадії а)
 - α) температуру плавлення встановлюють від 130 до 300 °C, переважно від 150 до 250 °C, особливо переважно від 190 до 230 °C;
 - β) тиск встановлюють від 5 до 500 бар, переважно від 10 до 300 бар, особливо переважно від 20 до 200 бар; та/або

у) час витримки розплаву становить від 0,1 до 50 хвилин, переважно від 1 до 15 хвилин, особливо переважно від 1 до 5 хвилин.

6. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що перед циклізуючою деполімеризацією на стадії b) до олігомерів додають каталізатор, зокрема, в концентрації від 0,01 до 50 ммоль/кг олігомерів, більш переважно від 0,1 до 10 ммоль/кг олігомерів.

7. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що PLA або PGA походять щонайменше частково або повністю з відходів виробництва, де, перед завантаженням на стадію а), побічні продукти PLA або побічні продукти PGA:

α) очищують від небажаних домішок шляхом сортування, промивання та інших механічних способів відокремлення таким чином, що частина небажаних домішок та/або забруднень переважно становить менше ніж 5 % за масою, більш переважно менше ніж 1 % за масою, відносно маси PLA або PGA; та/або

β) подрібнюють таким чином, що максимальний розмір одержаних подрібнених побічних продуктів становить до 15 мм.

8. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що олігомери, одержані на стадії а):

α) додають до молочної кислоти або гліколевої кислоти, яку завантажують на стадії поліконденсації, де відповідні олігомери одержують з молочної кислоти або гліколевої кислоти;

β) додають на стадії поліконденсації молочної кислоти або гліколевої кислоти, де відповідні олігомери одержують з молочної кислоти або гліколевої кислоти; та/або

γ) додають до олігомерів, одержаних зі стадії поліконденсації молочної кислоти або гліколевої кислоти,

та суміш олігомерів, одержану таким чином, подають на циклізуючу деполімеризацію (стадія b).

9. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що лактид або гліколід, одержаний шляхом циклізуючої деполімеризації (стадія b), змішують з лактидом або гліколідом, який одержують шляхом поліконденсації молочної кислоти або гліколевої кислоти до олігомерів та циклізуючої деполімеризації даних олігомерів.

10. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що лактид, одержаний після стадії b), в порівнянні з лактидом, безпосередньо одержаним зі стадії b):

α) розділяють на фракцію, збіднену на мезо-лактид, та фракцію, збагачену мезо-лактидом; або

β) розділяють на фракцію, збагачену L-лактидом, фракцію, збагачену D-лактидом, та/або фракцію, збагачену мезо-лактидом, з концентрацією даних компонентів в фракції, яка становить ≥ 50 % за масою, переважно ≥ 90 % за масою, особливо переважно ≥ 98 % за масою.

11. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що:

α) перед стадією b) олігомери та/або

β) після стадії b) одержаний лактид або гліколід

піддають очистці, зокрема очистці дистиляцією та/або перекристалізацією.

12. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що PLA або PGA загрузають на стадії а) в розплавленому стані або розплавляють під час стадії а).

13. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що спосіб здійснюють безперервно.

14. Спосіб виробництва PLA або PGA, в якому лактид або гліколід перетворюють в PLA або PGA при полімеризації з розкриттям кільця, який **відрізняється** тим, що спочатку здійснюють спосіб відновлення за одним з попередніх пунктів та щонайменше деяку або всю кількість лактиду або гліколіду, який застосовують для полімеризації з розкриттям циклу, одержують відповідно до способу відновлення.

15. Пристрій для безперервного відновлення лактиду з PLA або гліколіду з PGA, який містить:

а) пристрій (1) для плавлення PLA або PGA та/або пристрій для подачі розплаву PLA або розплаву PGA;

б) пристрій для гідролізу (2) для здійснення часткового гідролізу розплаву PLA або розплаву PGA до олігомерів PLA або олігомерів PGA, розташований в напрямку потоку з пристрою (1) для плавлення та/або з пристрою для подачі розплаву PLA або розплаву PGA, та який має вхід для можливості введення (4) гідролізуючого середовища, та/або вхід для можливості введення (6) каталізатора деполімеризації; та

с) реактор для деполімеризації (9), розташований в напрямку потоку з пристрою для гідролізу (2).

16. Пристрій за попереднім пунктом, який **відрізняється** тим, що пристрій для гідролізу (2) є з'єднаним з пристроєм (1) для розплавлення та/або з пристроєм для подачі розплаву PLA або розплаву PGA із застосуванням лінії розплаву для розплавленого матеріалу.

17. Пристрій за одним з двох попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що:

α) пристрій (1) для плавлення є екструдером або решіткою плавлення;
β) пристрій для подачі розплаву PLA або розплаву PGA є лінією для розплаву та/або насосом для розплаву;

γ) пристрій для гідролізу (2) має ділянку труби, що нагрівається, яка переважно має статичні елементи змішування, що нагріваються або не нагріваються (3); та/або

δ) реактор для деполімеризації (9) є сконструйованим як циркуляційний випарник, випарник з падаючою плівкою, тонкоплівковий випарник або як комбінація з двох або трьох даних конструкцій.

18. Пристрій за попереднім пунктом, який **відрізняється** тим, що:

α) вхід для можливості введення (4) гідролізуючого середовища відкривається при подачі розплаву в пристрій для гідролізу (2); та/або

β) вхід для можливості введення (6) каталізатора деполімеризації відкривається при витіканні розплаву з пристрою для гідролізу (2).

19. Пристрій за одним з двох попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що реактор для деполімеризації (9) має пристрій для видалення (10), через який можуть випускати неперетворений розплав.

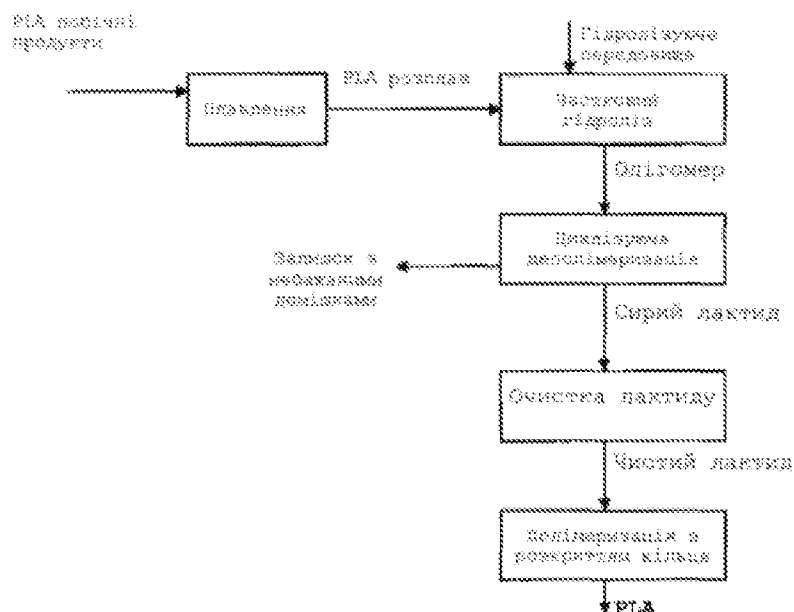
20. Пристрій за одним з пунктів 15-19, який **відрізняється** тим, що реактор для деполімеризації (9) має екстрактор для парів лактиду або парів гліколіду, розташований на стороні кришки та який відкривається в конденсаційний пристрій (12) для парів лактиду або парів гліколіду.

21. Пристрій за попереднім пунктом, який **відрізняється** тим, що пристрій для зберігання (11) лактиду або гліколіду та/або пристрій для очистки лактиду або гліколіду розташовані в напрямку потоку від конденсаційного пристрою (12).

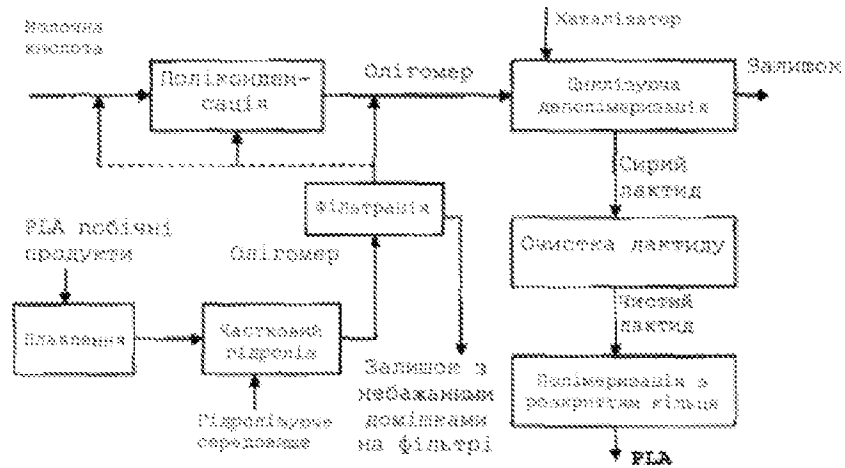
22. Пристрій за одним з пунктів 16-21, який **відрізняється** тим, що реактор для поліконденсації для одержання олігомерів PLA або олігомерів PGA шляхом поліконденсації молочної кислоти або гліколевої кислоти розташований між пристроєм для гідролізу (2) та реактором для деполімеризації (9), де вихід з пристрою для гідролізу (2) відкривається перед, в або після реактора для поліконденсації.

23. Пристрій за одним з пунктів 15-22, який **відрізняється** тим, що вихід з реактора для деполімеризації (9) працює спільно з виходом з реактора, який виробляє олігомери PLA або олігомери PGA шляхом поліконденсації молочної кислоти або гліколевої кислоти на першій стадії та лактид або гліколід з даних олігомерів PLA або олігомерів PGA шляхом циклізуючої деполімеризації на другій стадії.

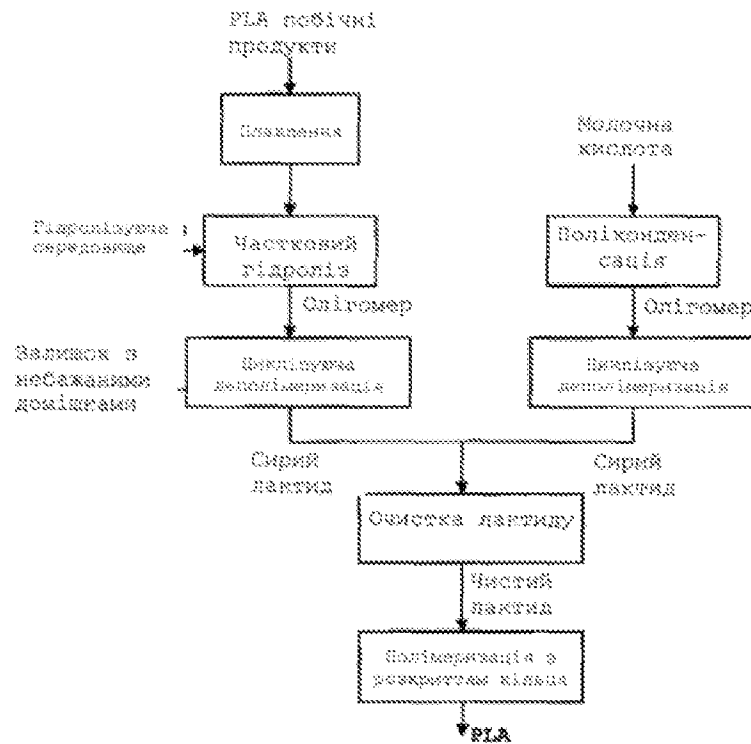
24. Пристрій для одержання PLA або PGA шляхом полімеризації з розкриттям кільця лактиду або гліколіду, який містить пристрій для безперервного відновлення лактиду з побічних продуктів PLA або гліколіду з побічних продуктів PGA за будь-яким одним з пунктів 15-23, а також пристрій для полімеризації з розкриттям кільця, розташований в напрямку потоку.



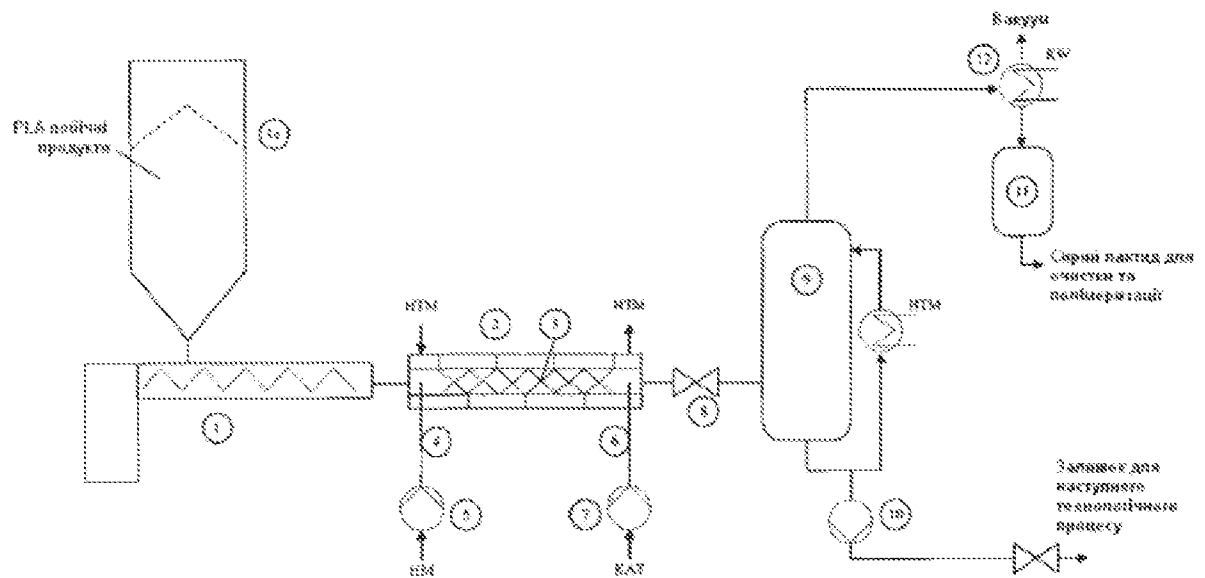
Фігура 1



Фігура 2



Фігура 3



Qirya 4