

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 857 562**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/03** (2006.01)

**C07C 69/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2015 PCT/PL2015/000201**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16111635**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2015 E 15830900 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2021 EP 3242865**

54 Título: **Método de preparación de ésteres de ácido láctico y lactiláctico en la reacción de alcoholisis de un poliéster alifático**

30 Prioridad:

**08.01.2015 PL 41089815**

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

**29.09.2021**

73 Titular/es:

**SIEC BADAWCZA LUKASIEWICZ - PORT POLSKI  
OSRODEK ROZWOJU TECHNOLOGII (100.0%)  
ul. Stablowicka 147  
54-066 Wrocław, PL**

72 Inventor/es:

**SOBOTA, PIOTR;  
PETRUS, RAFAL y  
BYKOWSKI, DOMINIK, JERZY**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 857 562 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método de preparación de ésteres de ácido láctico y lactiláctico en la reacción de alcoholisis de un poliéster alifático

5 El objetivo de la invención es un método de preparación de ésteres de ácido láctico y lactiláctico en la reacción de alcoholisis de un poliéster alifático. En particular, la invención se refiere a un método de preparación de lactato de etilo con preparación simultánea de lactil-lactato de etilo.

10 Los ésteres de alquilo del ácido láctico son un grupo de compuestos químicos utilizados en varios sectores industriales debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas: elevadas temperaturas de ebullición (144°C a 246°C), bajas presiones de vapor (0,002 a 0,34 kPa, 20°C), elevada miscibilidad con otros solventes (agua, alcoholes, ésteres y aceites) y baja toxicidad.

15 Los ésteres de alquilo del ácido láctico pertenecen al grupo de los solventes respetuosos con el medio ambiente naturales preparados a partir de fuentes renovables (biomasa), denominados "solventes verdes". Son una alternativa a los solventes de origen petroquímico. Pueden reciclarse fácilmente y someterse a biodegradación final.

20 En un volumen a gran escala, solo se producen unos pocos ésteres de ácido láctico, tales como: lactato de metilo, lactato de etilo, lactato de n-propilo, lactato de isopropilo, lactato de n-butilo y lactato de 2-etilhexilo (compañías: GALACTIC y PURAC). Dichos compuestos se utilizan principalmente como: solventes para celulosa y sus derivados, resinas naturales, polímeros sintéticos, pigmentos, aceites, pinturas, barnices y colas o componentes de composiciones de surfactante. El lactato de etilo presenta un sitio especial entre ellos.

25 El lactato de etilo (ElacH) es un líquido incoloro de alto punto de ebullición (154°C) de característico aroma a mantequilla-afrutado. En pequeñas cantidades se encuentra naturalmente en productos alimentarios, en particular en el pollo, el vino y las frutas. Presenta dos enantiómeros: L-ElacH y D-ElacH. Presenta un amplio abanico de aplicaciones en la industria, donde se utiliza entre otras cosas en la fabricación de: limpiadores y suavizantes, productos aromatizados, lubricantes industriales, líquidos para el trabajo de metales, anticongelantes y agentes descongelantes, líquidos de transmisión de calor, pintura, barniz, limpiadores de grafiti y cola o biosolventes. El lactato de etilo de alta pureza se utiliza, entre otros, en el sector de la electrónica como solvente, limpiador y agente de desengrasado para ensamblajes electrónicos, y en el sector médico, p.ej., para la fabricación de endoprótesis. No produce ningún cambio de actividad biológica de las sustancias farmacológicamente activas; por lo tanto, se han aplicado con éxito como solvente o dispersante en composiciones farmacéuticas. En la química industrial, puede utilizarse como sustituto del tolueno, xileno, acetona o N-metilpirrolidona.

35 El método de preparación de ésteres de ácido láctico a escala industrial, y particularmente lactato de etilo, que comprende la esterificación del ácido láctico con alcohol en presencia de catalizadores ácidos, es conocido de la técnica (documentos n° US2434300, n° US7297809, n° US20060041165, n° CN1102180, n° US20110160480 y n° US2610206). El alcohol en exceso se utiliza para incrementar el rendimiento de la esterificación. La desventaja principal del procedimiento aplicado es la separación de productos que resulta tecnológicamente complicada debido a la presencia de agua y alcohol en la mezcla de reacción (documento n° US2465772). Por ejemplo, la mezcla azeotrópica ternaria H<sub>2</sub>O/EtOH/EtLac se forma en un procedimiento de síntesis de lactato de etilo y sus componentes individuales se separan como resultado de la filtración a través de una membrana hidrofóbica o destilación reactiva.

45 Otra posibilidad incluye la deshidratación de la mezcla de reacción con etanol absoluto. En dicho método, se elimina el agua mediante destilación del azeótropo H<sub>2</sub>O/EtOH/EtLac (documento n° CN1102180). Las dificultades asociadas al aislamiento del lactato de etilo se limitan mediante la utilización como sustrato en el procedimiento de esterificación de oligómeros de bajo peso molecular del poliláctido (PLA) - un polímero biodegradable a partir de biomasa, obtenido como resultado de la policondensación del ácido láctico, o una mezcla de oligómeros y ácido láctico de diversa composición (documento n° US20030008927). Todavía otra solución implica la síntesis de lactatos de alquilo en el procedimiento de esterificación de ácido láctico de alta pureza obtenido mediante hidrólisis del poliláctido (documento n° WO02060852).

55 La reacción de esterificación también puede llevarse a cabo utilizando lactatos de amonio, sodio, potasio o calcio (documentos n° US2406648, n° US5071754; n° US5210296; n° US5723639; n° EP614983; Ind. Eng. Chem., 44(9), 2189-2191, 1952; J. Am. Chem. Soc., 75(5), 1242-1244, 1953; documentos n° US8674131; n° US2406648, n° US8674131) o productos de la fermentación láctica de carbohidratos (documentos n° US20130274505, n° US20140024853, n° EP0614983, n° US20130231497; Chem. Rev. 114, 1909-1971, 2014) como fuente de ácido láctico.

60 También pueden obtenerse ésteres de ácido láctico utilizando métodos menos populares de síntesis, p.ej., en reacciones de: alcoholisis de láctidos (documento n° US2410740, Tetrahedron Lett., 47, 6517-6520, 2006; Dalton Trans., 3048-3050, 2008; 40, 4042-4044, 2011; documentos n° US20090200511; n° WO2012036693; n° US2371281, n° US20090173917), glicerol con alcoholes (documento n° US20130079547), cloroalcanos o cloroalquenos con lactato sódico (documentos n° US2315168 y n° US2367798), acetaldehído cianohidrina con agua y alcoholes (documento n° US1650950), amidas de ácido láctico con alcoholes (documento n° US5824818).

- Uno de los métodos menos estudiados de síntesis de ésteres de ácido láctico es la alcoholisis de poliláctido. El método anteriormente indicado implica que, en presencia de alcohol, se degrada el polímero a oligoésteres y monoésteres de ácido láctico. Dicha solución permite el reciclado químico de los poliésteres alifáticos y polihidroxiácidos y resuelve el problema de las materias primas debido al uso de embalajes y láminas alimentarias como sustrato. Las suposiciones principales del método también pueden aplicarse a la producción de ácido láctico o láctido de alta pureza como resultado de la despolimerización de PLA en presencia de agua (documentos nº US20120142958y nº US20120165554).
- A partir de la publicación de Fliedel C. et al. (Chem. Cat. Chem. 6, 1357-1367, 2014) se conoce un método para producir lactato de metilo, que comprende la polimerización de rac-LA en presencia de complejos de alcoxi-cinc [(S,C<sub>NHC</sub>)ZnCl(OBn)]<sub>2</sub> and [(O,C<sub>NHC</sub>)ZnCl(OBn)]<sub>2</sub> estabilizados con carbenos N-heterocíclicos, que conduce a la formación de PDLLA atáctico, que se utiliza como sustrato para producir lactato de metilo. En la reacción de PDLLA (8 kDa) con MeOH en presencia de [(S,C<sub>NHC</sub>)ZnCl(OBn)]<sub>2</sub> a la estequiometría de los reactivos lac/Zn/MeOH=100/1/1000, la conversión de polímero a lactato de rac-metilo era de 90% en 1 h, bajo presión atmosférica en solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Sin embargo, mediante la utilización de PLLA (18 kDa) como sustrato comercial, se obtuvo una conversión de 25% del polímero en L-lactato de metilo a la estequiometría de los reactivos lac/Zn/MeOH=200/1/100. Las desventajas de dicho método son los largos tiempos de reacción al utilizar polímero comercial (PLLA, 24 h) como sustrato, la utilización de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como solvente, la utilización de catalizador preparado en síntesis en tres etapas a partir de sustratos muy caros, la inexistencia de métodos elaborados para la neutralización del catalizador, y el aislamiento y purificación del producto final.
- A partir de la publicación de Whitelaw E.L. et al. (Chem. Commun., 47, 10004-10006, 2011) se conoce un método en el que se utilizan complejos de titanio, circonio y hafnio como iniciadores para el procedimiento de polimerización de rac-LA y catalizadores de la alcoholisis de poliláctidos. En la reacción de PLLA (211 kDa) con MeOH con estequiometría de los reactivos lac/Hf/MeOH=100/1/500, a temperatura ambiente, bajo presión atmosférica, en solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, durante 24 h, se obtuvo una conversión de 74% de PLLA a L-lactato de metilo en presencia de [Hf(L<sub>1</sub>)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>], donde L<sub>1</sub>=(2-O-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me-3)CH=NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)CH<sub>2</sub>(2-O-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-But<sub>2</sub>- 3,5). Sin embargo, bajo condiciones similares, aunque con estequiometría de los reactivos lac/Hf/MeOH=100/1/100, la conversión de PDLLA (10 a 45 kDa) a rac-lactato de metilo alcanzó 11% a 18%. Las desventajas de dicho método son los largos tiempos de reacción (24 h), la utilización de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como solvente, la utilización de catalizador preparado en una síntesis compleja a partir de sustratos caros, la inexistencia de métodos elaborados para la neutralización del catalizador, y el aislamiento y purificación del producto final.
- A partir de la publicación de Carné Sánchez A. et al. (Eur. Polym. J., 47, 1970-1976, 2011) se conoce una síntesis en la que se obtiene una conversión de 70% de PLLA en lactato de metilo en presencia de [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O, con estequiometría de los reactivos lac/Zn/MeOH=70/1/371, a 64,7°C bajo presión atmosférica en 15 h. Además, se obtuvo una conversión de 21% de PLLA (200 kDa) en lactato de etilo en presencia de [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O, con estequiometría de los reactivos lac/Zn/EtOH=70/1/257 bajo las mismas condiciones de reacción.
- Las desventajas de dicho método son los largos tiempos de reacción (15 h), la utilización de catalizador en forma de hidrato, que causa la formación de ácido láctico, la realización de reacción en solventes con bajas temperaturas de ebullición (MeOH, EtOH), la inexistencia de métodos elaborados de neutralizador del catalizador, y el aislamiento y purificación del producto final.
- A partir de la publicación nº US5264617 se conoce una reacción en la que se obtiene una conversión de 87% de PLLA (200 kDa) a L-lactato de etilo en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con estequiometría de los reactivos lac/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/EtOH=267/1/513, a 150°C bajo presión autógena de los reactivos, durante 2 h, utilizando un reactor de presión.
- A partir de la publicación nº US2012029228 se conoce una reacción en la que se obtiene una conversión de 61% de PLLA (200 kDa) a L-lactato de etilo en presencia de TBD con estequiometría de los reactivos lac/TBD/EtOH=200/1/400, a 138°C en un reactor de presión bajo una presión de 2,6 a 2,8 bar durante 20 h.
- La publicación de Filachione E.M. (Ind. Eng. Chem., 37, 388-390, 1945) a a conocer un método en el que se consigue una conversión de 57% de los oligómeros de PLLA en L-lactato de etilo en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con estequiometría de los reactivos lac/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/EtOH=40/1/100, a 100°C, en un recipiente de reacción sellado (botella), durante 4 h. Por otra parte, se obtiene una conversión de 77% de oligómeros de PLLA en lactato de etilo mediante burbujeo de vapores de EtOH por una columna llena con PLA en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante 2,9 horas, en un intervalo de temperaturas de entre 120°C y 126°C.
- El objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento mejorado de preparación de ésteres de ácido láctico, particularmente lactato de etilo, en el que la conversión de poliéster alifático en ésteres de ácido láctico sea de 100%, mientras que el rendimiento de síntesis de éster de ácido láctico es superior a 95%, preferentemente de 99%. El objetivo de la invención es proporcionar además la tecnología de preparación de ésteres de ácido láctico con la producción simultánea del producto deseado, que son ésteres de ácido lactiláctico, particularmente lactil-lactato de etilo. Simultáneamente, el objetivo de la invención es proporcionar un método para la producción de ésteres de ácido

láctico, que permitirá llevar a cabo la reacción sin pérdida de sustrato, con un rendimiento elevado, en un tiempo corto y de una manera sustancialmente simplificada sin etapas laboriosas de purificación de la mezcla de reactivos respecto de componentes no deseados, es decir, catalizador, solvente o sustrato no reaccionado. Por lo tanto, el objetivo de la invención es proporcionar un método para la preparación de los productos anteriormente indicados, caracterizado por 5 100% de conversión de los sustratos y un rendimiento elevado de productos, sin catalizador.

El objetivo de la investigación realizada también era elaborar la tecnología de conversión química de Pla en lactato de etilo y lactil-lactato de etilo de alta pureza bajo condiciones solvotérmicas.

10 Inesperadamente, los objetivos anteriormente indicados se consiguen en la presente invención.

El objetivo de la invención es un método de preparación de ésteres de ácido láctico y lactiláctico en la que la conversión de sustratos es de 100%, que comprende:

15 a) introducción en un reactor de presión de poliláctido (PLA) y alcohol (ROH), en el que el alcohol se selecciona de entre alcohol metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, sec-butílico, terc-butílico, n-pentílico, isopentílico, n-hexílico, 2-etilhexílico, n-octílico, alílico, propargílico, bencílico o mezclas de alcoholes con proporciones de reactivos de 2 a 10 equivalentes molares de alcohol para la unidad estructural de polímero ROH/mero;

20 b) opcionalmente, la introducción de precatalizador en la mezcla de reacción *in situ*, en la que se prepara el catalizador en síntesis en una etapa directa a partir de compuestos organometálicos, haluros metálicos, amidas, hidruros, carboxilatos, acetilacetatos, alcoholatos, ariloxanos, óxidos metálicos, polvos metálicos, virutas metálicas, aleaciones de metales de punto de fusión bajo y composiciones catalíticas compuestas de mezclas de dichos precursores en la reacción con ROH bajo condiciones solvotérmicas durante el procedimiento;

25 y en el que el catalizador se sintetiza a partir de hidróxidos, compuestos organometálicos, alcóxidos metálicos y sales de ácidos inorgánicos;

c) llevar a cabo la reacción de alcoholisis de poliláctido en presencia de alcohol o mezcla de alcoholes, bajo presión autógena de componentes de la mezcla de reacción dentro de un intervalo entre la presión atmosférica y 107 bar, en una temperatura convenientemente seleccionada, en la que:

30 i. en la reacción no catalítica, la temperatura de reacción es de entre 220°C y 260°C,  
ii. durante la reacción catalítica, la temperatura de reacción es de entre 150°C y 220°C,

d) separación y purificación del producto final mediante filtración, evaporación y destilación.

35 Preferentemente, en la reacción no catalítica, la temperatura de reacción es de entre 240°C y 260°C, y en la reacción catalítica, la temperatura de reacción es de entre 180°C y 220°C.

40 Preferentemente, se selecciona poliláctido (PLA) del grupo que comprende poliláctido de elevado peso molecular, tal como poli(L-láctido) o poli(D-láctido) isotáctico y poli(D,L-láctido) atáctico, así como poliláctido de bajo peso molecular.

Preferentemente, el éster de ácido láctico es lactato de etilo y el éster de ácido lactiláctico es lactilactato de etilo. Preferentemente, se introduce poliláctido en el reactor en forma de gránulos o desechos de PLA postconsumidor.

45 Preferentemente, la alcoholisis de poliláctido se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte bajo condiciones solvotérmicas.

Preferentemente, la alcoholisis de poliláctido se lleva a cabo en N<sub>2</sub> o gases nobles.

50 Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en aire.

Preferentemente, el tiempo de reacción es de 1 h.

55 Preferentemente, el precatalizador metálico u organometálico se utiliza en la reacción seleccionada del grupo que comprende metales de grupos principales, elementos de transición y lantánidos, así como aleaciones de dos y más metales en una composición compuesta de una mezcla de dichos elementos o sus compuestos organometálicos, haluros, amidas, hidruros, carboxilatos, acetilacetatos, óxidos metálicos y su mezcla con polvo metálico o virutas metálicas.

60 Preferentemente, el precatalizador organometálico en una forma de solución o en forma cristalina fina se utiliza en la reacción.

Preferentemente, el catalizador se utiliza en una cantidad de entre 0,1% y 5% moles por cada unidad estructural de polímero.

65 La solución según la invención proporciona un nuevo método simple y medioambientalmente respetuoso para el reciclado químico de poliésteres alifáticos, especialmente poliláctido, en ésteres de ácido láctico con formación de

ésteres de ácido lactiláctico. El procedimiento se lleva a cabo bajo condiciones solvotérmicas; no requiere solventes adiciones y, por lo tanto, no causa contaminación medioambiental y atmosférica. La solución según la invención permite llevar a cabo la reacción sin catalizador, manteniendo simultáneamente una elevada conversión de sustratos en productos, que permite omitir las etapas de neutralización y eliminación del catalizador, y al contrario que los métodos en los que se utilizan catalizadores orgánicos o ácidos, tampoco requieren purificación de la mezcla de reacción del agua y el ácido láctico no reaccionados. No se pierden materias primas durante el procedimiento (rendimiento atómico: 100%).

El procedimiento también puede operar en presencia de catalizador. Los sustratos, productos y catalizador recuperados de la mezcla de reacción en la etapa de purificación pueden reutilizarse en el procedimiento tecnológico. Los componentes líquidos de la mezcla de reacción pueden eliminarse mediante destilación del reactor: en primer lugar, el alcohol (que puede reutilizarse en la síntesis), seguido de los ésteres de ácido láctico, y finalmente los ésteres de ácido lactiláctico y el catalizador que forma una fase sólida pueden reutilizarse en el siguiente ciclo catalítico. La invención desarrollada puede utilizarse para la síntesis continua de ésteres de ácido láctico y lactiláctico con la condición de que se introduzcan los reactivos en el reactor continuamente y se extraiga continuamente mezcla de éster y alcohol.

Como sustrato, puede utilizarse una mezcla de PLA y otros polímeros, tales como: PET, PP, PE, PVC y PC, que son no reactivos e insolubles bajo las condiciones del procedimiento de la invención, para la reacción según la invención.

Resulta preferente utilizar alcoholes anhidros, aunque resulta aceptable utilizar también alcoholes que contienen agua o una mezcla de alcoholes con otros solventes.

La solución según la invención también permite llevar a cabo la reacción de preparación de ésteres de ácido láctico en presencia de catalizador.

Resulta particularmente preferente la preparación de catalizadores utilizados *in situ* en la síntesis en una etapa directa a partir de compuestos organometálicos, haluros metálicos, amidas, hidruros, carboxilatos, acetilacetatos, alcoholatos, ariloxanos, óxidos metálicos, polvos metálicos, virutas metálicas, aleaciones de metales de punto de fusión bajo y composiciones catalíticas compuestas de mezclas de dichos precursores en la reacción con ROH bajo condiciones solvotérmicas durante el procedimiento;

Como catalizadores para el procedimiento de alcoholisis de PLA se utilizaron compuestos de los grupos principales y de los metales de transición, de tipo  $[M(OR)_n]$ ,  $[M(OR)_n(L)_m]$  or  $[M(L)_n(ROH)_x]$ , en el que M=metal, -OR=grupo alcóxido, L=ligando funcional (acac,  $O^{2-}$ ,  $RCOO^-$ , Cl<sup>-</sup>), n, m - factores dependientes de la valencia del metal en el intervalo de 1 a 4, ROH - alcohol, x - factor numérico que muestra el número de ligandos ROH coordinados con el átomo central; su valor depende del metal, así como del efecto del donante y estérico de los ligandos L.

Se utilizaron los grupos siguientes de compuestos para la síntesis de catalizadores:

- metales: Na, K, Mg, Sn, Zn, Ca, Sr, Ba, Li, La y otros;
- aleaciones: Sn/Pb y otras;
- compuestos organometálicos:  $MgBu_2$ ,  $ZnEt_2$ , LiMe,  $SnEt_2Cl_2$ ,  $TiCp_2Cl_2$ ,  $ZrCp_2Cl_2$ ,  $FeCp_2$  y otros;
- amidas:  $K(N(SiMe_3)_2)$  y otras;
- hidróxidos KOH, NaOH y otros;
- alcóxidos metálicos:  $Ca(OMe)_2$ ,  $Ba(O^iPr)_2$ , NaOEt, KOEt,  $Ti(OMe)_4$ ,  $Zr(OEt)_4$ ,  $Al(OEt)_3$ ,  $Cu(OMe)_2$ ,  $VO(OEt)_3$  y otros;
- óxidos metálicos: MgO, CaO,  $Al_2O_3$  y otros;
- acetilacetatos metálicos:  $Cr(acac)_3$ ,  $VO(acac)_2$ ,  $Mn(acac)_2$  y otros;
- haluros metálicos:  $SnCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2$  y otros;
- carboxilatos metálicos:  $Sn(Oct)_2$ ,  $Ag(OAc)$  y otros;
- sales de ácidos inorgánicos:  $NaVO_3$  y otras.

Resulta preferente la utilización de catalizadores que son altamente reactivos, humanos y respetuosos con el medio ambiente, de contención y almacenamiento seguros, tales como, p.ej., los alcóxidos de  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $K^+$  o  $Na^+$ .

Los catalizadores utilizados en la reacción de la invención se prepararon *in situ*; mostraron una actividad muy elevada debido al hecho de que no se agregan y no causan reacciones secundarias de policondensación o epimerización de ésteres de ácido láctico.

La presencia de catalizador se selecciona de manera que la mezcla de reacción en la etapa de aislamiento del producto final no causa la policondensación de los ésteres obtenidos.

El método de síntesis desarrollado puede utilizarse para preparar ésteres de ácido láctico de diversa actividad óptica

que se determina según el tipo de microestructura del poliláctido utilizado. Por ejemplo, mediante la utilización de poli(L-láctido) isotáctico (abreviatura: PLLA), pueden prepararse ésteres de ácido L-láctico, poli(D-láctido) (PDLA) - ésteres de ácido D-láctico. Aunque pueden prepararse ésteres de ácido L,D-láctico (mezcla racémica) utilizando un estereobloque atáctico, sindiotáctico, heterotáctico o isotáctico de poli(L,D-láctido) (PDLLA) o una mezcla equimolar de PLLA y PDLA como sustrato. Los catalizadores utilizados en la reacción de alcoholisis de PLA, especialmente magnesio y calcio, no causan cambios de actividad óptica de los ésteres sintetizados.

Con el fin de preparar lactato de etilo de alta pureza y otros ésteres de ácido láctico, el procedimiento de destilación debería llevarse a cabo bajo presión atmosférica o bajo presión reducida a fin de eliminar el exceso de alcohol que puede utilizarse para la siguiente síntesis. Resulta preferente eliminar por destilación el alcohol a una temperatura de entre 35°C y 65°C bajo una presión comprendida en el intervalo de entre 2 y 50 mBar. El éster se purifica mediante destilación bajo presión atmosférica o reducida. Resulta preferente destilar el éster bajo presión reducida a una temperatura de entre 55°C y 70°C bajo una presión comprendida en el intervalo de entre 2 y 50 mBar.

La tecnología desarrollada puede utilizarse para la síntesis de alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquino y ésteres de arilhidroxiácidos (C2-C9), y particularmente: los ácidos glicólico, 6-hidroxicaproico, (2-hidroxietoxi)acético, 3-hidroxipropiónico, 3-hidroxibutírico, 4-hidroxibutírico, 3-hidroxiáléico, 5-hidroxiáléico, 3-hidroxicaproico, 3-hidroxicaproico y 3-hidroxidecanoico, y muchos otros hidroxialcanoatos, en los que los poliésteres alifáticos se utilizan como sustratos, y en particular: poliglicólido (PGA), policaprolactona (PCL), polidioxanona (PDO), poli(3-hidroxiPROpionato) (PHP), poli(3-hidroxiBUTIRATO) (PHB), poli(4-hidroxiBUTIRATO) (PBL), poli(3-hidroxiVALERATO) (PHV), poli(5-hidroxiVALERATO) (PVL), poli(3-hidroxiHEXANOATO) (PHH), poli(3-hidroxiOCTANOATO) (PHO), poli(3-hidroxidecanoato) (PHD) y otros polihidroxialcanoatos (PHA) y sus copolímeros y mezclas.

La invención se ilustra mediante las realizaciones siguientes.

Ejemplo 1. Reacciones de preparación de lactato de etilo y lactil-lactato de etilo sin catalizador.

#### 1.1

Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D y 88,5 ml de alcohol etílico anhidro (1000 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de entre 240°C y 260°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 107 bar) con una proporción  $[IaC_{(PLLA)}]/[EtOH]=1/10$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 99% para el lactato de etilo y de 1% para el lactil-lactato de etilo.

#### 1.2

Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D y 32,5 ml de alcohol etílico anhidro (400 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de entre 240°C y 260°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 42 bar) con una proporción  $[IaC_{(PLLA)}]/[EtOH]=1/4$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 96% para el lactato de etilo y de 4% para el lactil-lactato de etilo. La rotación óptica del L-lactato de etilo era de -14,4.

#### 1.3

Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D y 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de entre 240°C y 260°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 28 bar) con una proporción  $[IaC_{(PLLA)}]/[EtOH]=1/2$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 90 % para el lactato de etilo y de 10% para el lactil-lactato de etilo.

#### 1.4

Se introdujeron 5,0 g de poli(L-láctido) atáctico (100 eq.) en forma de gránulos de Biomaxpol (140 kDa) y 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (400 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 220°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 28 bar) con una proporción  $[IaC_{(PDLLA)}]/[EtOH]=1/4$ . La conversión de PDLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 98 % para el lactato de etilo y de 2% para el lactil-lactato de etilo. La rotación óptica del rac-lactato de etilo era de -0,2.

#### 1.5

Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de Purac PURASORB® PD24 y 32,5 ml de

alcohol etílico anhidro (400 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 220°C durante 2 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 28 bar) con una proporción  $[IaC_{(PDLA)}]/[EtOH]=1/4$ . La conversión de PDLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 97 % para el lactato de etilo y de 3% para el lactil-lactato de etilo. La rotación óptica del D-lactato de etilo era de +14,0.

Ejemplo 2. Reacciones de preparación de lactato de etilo y lactil-lactato de etilo en presencia de catalizador.

### 2.1

Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D y 88,5 ml de alcohol etílico anhidro (1000 eq.) de Chempur y 1,39 ml de solución de Mg<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub> 1,0 M en hexano de Sigma-Aldrich (1 eq.) en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de entre 180°C y 220°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 40 bar) con una proporción  $[IaC_{(PLLA)}]/[Mg]/[EtOH]=100/1/1000$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 99 % para el lactato de etilo y de 1% para el lactil-lactato de etilo.

### 2.2

Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D y 88,5 ml de alcohol etílico anhidro (1000 eq.) de Chempur y 1,39 ml de solución de Mg<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub> 1,0 M en hexano de Sigma-Aldrich (1 eq.) en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 160°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 14 bar) con una proporción  $[IaC_{(PLLA)}]/[Mg]/[EtOH]=100/1/1000$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 91 % para el lactato de etilo y de 9% para el lactil-lactato de etilo.

### 2.3

Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 32,5 ml de alcohol etílico anhidro (400 eq.) de Chempur y 1,39 ml de solución de Mg<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub> 1,0 M en hexano de Sigma-Aldrich (1 eq.) en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de entre 150°C y 220°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 25 bar) con una proporción  $[IaC_{(PLLA)}]/[Mg]/[EtOH]=100/1/400$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 99 % para el lactato de etilo y de 1% para el lactil-lactato de etilo.

### 2.4

Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur y 1,39 ml de solución de Mg<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub> 1,0 M en hexano de Sigma-Aldrich (1 eq.) en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de entre 180°C y 220°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 16 bar) con una proporción  $[IaC_{(PLLA)}]/[Mg]/[EtOH]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 95% para el lactato de etilo y de 5% para el lactil-lactato de etilo.

### 2.5

Se introdujeron 1,5 kg de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 2,4 dm<sup>3</sup> de alcohol etílico anhidro (200 eq.) y 5,4 g de magnesio metálico (1 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 5 dm<sup>3</sup> bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 17 bar) con una proporción  $[IaC_{(PLLA)}]/[Mg]/[EtOH]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 94% para el lactato de etilo y de 6% para el lactil-lactato de etilo. Se eliminaron mediante destilación 1,26 dm<sup>3</sup> de EtOH respecto de la mezcla de reacción a la temperatura de 40°C bajo una presión de 45 mbar. Se separaron 2,2 dm<sup>3</sup> de lactato de etilo, rendimiento de 92%, mediante destilación a la temperatura de 45°C bajo una presión de 2 mbar.

### 2.6

Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur y 0,45 ml de Sn(Oct)<sub>2</sub> al 98% de Sigma-Aldrich en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 10 bar) con una proporción  $[IaC_{(PLLA)}]/[Sn]/[EtOH]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 90% para el lactato de etilo y de 10% para el lactil-lactato de etilo.

### 2.7

5 Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur y 1,39 ml de solución de ZnEt<sub>2</sub> 1,0 M en hexano (1 eq.) de Sigma-Aldrich en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 13 bar) con una proporción  $[\text{lac}_{(\text{PLLA})}]/[\text{Zn}]/[\text{EtOH}]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 93% para el lactato de etilo y de 7% para el lactil-lactato de etilo.

2.8

10 Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) y 0,055 g de calcio metálico de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 10 bar) con una proporción  $[\text{lac}_{(\text{PLLA})}]/[\text{Ca}]/[\text{EtOH}]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 94% para el lactato de etilo y de 6% para el lactil-lactato de etilo.

2.9

20 Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur y 0,012 g de litio metálico de Sigma-Aldrich en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 9 bar) con una proporción  $[\text{lac}_{(\text{PLLA})}]/[\text{Li}]/[\text{EtOH}]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 91% para el lactato de etilo y de 9% para el lactil-lactato de etilo.

2.10

30 Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur y 0,09 g de polvos de cinc de Sigma-Aldrich en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 20 bar) con una proporción  $[\text{lac}_{(\text{PLLA})}]/[\text{Zn}]/[\text{EtOH}]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 91% para el lactato de etilo y de 9% para el lactil-lactato de etilo.

2.11

40 Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur y 0,343 g de TiCp<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de Sigma-Aldrich en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 10 bar) con una proporción  $[\text{lac}_{(\text{PLLA})}]/[\text{Ti}]/[\text{EtOH}]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 93% para el lactato de etilo y de 7% para el lactil-lactato de etilo.

2.12

50 Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur y 0,34 g de SnEt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de Sigma-Aldrich en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 15 bar) con una proporción  $[\text{lac}_{(\text{PLLA})}]/[\text{Sn}]/[\text{EtOH}]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 93% para el lactato de etilo y de 7% para el lactil-lactato de etilo.

2.13

60 Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur y 0,237g de Ti(OMe)<sub>4</sub> de Sigma-Aldrich en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 9 bar) con una proporción  $[\text{lac}_{(\text{PLLA})}]/[\text{Ti}]/[\text{EtOH}]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 91% para el lactato de etilo y de 9% para el lactil-lactato de etilo.

2.14

65 Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur y 0,11 g de K(OEt) de Sigma-Aldrich en un reactor de presión

de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 13 bar) con una proporción [lac<sub>(PLLA)</sub>]/[K]/[EtOH]=100/1/200. La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 93% para el lactato de etilo y de 7% para el lactil-lactato de etilo.

5

2.15

Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur y 0,095 g de Na(OEt) de Sigma-Aldrich en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 13 bar) con una proporción [lac<sub>(PLLA)</sub>]/[Na]/[EtOH]=100/1/200. La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 92% para el lactato de etilo y de 8% para el lactil-lactato de etilo.

10

15 2.16

Se introdujeron 10,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 16,5 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Chempur y 0,18 g de ZnCl<sub>2</sub> de Sigma-Aldrich en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 17 bar) con una proporción [lac<sub>(PLLA)</sub>]/[Zn]/[EtOH]=100/1/200. La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 91% para el lactato de etilo y de 9% para el lactil-lactato de etilo.

20

Ejemplo 3. Reacciones de preparación de otros ésteres de ácido láctico y ácido lactiláctico en presencia de catalizador.

25

3.1

Se introdujeron 30,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 62 ml de alcohol etílico anhidro (200 eq.) de Sigma-Aldrich y 0,11 g de magnesio metálico (1 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1,5 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 8 bar) con una proporción [lac<sub>(PLLA)</sub>]/[Mg]/[EtOH]=100/1/200. La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 94% para el lactato de n-propilo y de 6% para el lactil-lactato de n-propilo. Se eliminaron mediante destilación 30,5 ml de nPrOH respecto de la mezcla de reacción a la temperatura de 40°C bajo una presión de 40 mbar. Se separaron 46 ml de lactato de n-propilo, rendimiento de 83%, mediante destilación a la temperatura de 45°C bajo una presión de 2 mbar.

30

35

3.2

Se introdujeron 30,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 76,5 ml de sec-butanol anhidro (200 eq.) de Sigma-Aldrich y 0,11 g de magnesio metálico (1 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1,5 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 6 bar) con una proporción [lac<sub>(PLLA)</sub>]/[Mg]/[secBuOH]=100/1/200. La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 90% para el lactato de sec-butilo y de 10% para el lactil-lactato de sec-butilo. Se eliminaron mediante destilación 42 ml de secBuOH respecto de la mezcla de reacción a la temperatura de 45°C bajo una presión de 30 mbar. Se separaron 51 ml de lactato de sec-butilo, rendimiento de 84%, mediante destilación a la temperatura de 55°C bajo una presión de 2 mbar.

40

45

50 3.3

Se introdujeron 30,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 77 ml de isobutanol anhidro (200 eq.) de Sigma-Aldrich y 0,11 g de magnesio metálico (1 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 2 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 7 bar) con una proporción [lac<sub>(PLLA)</sub>]/[Mg]/[EtOH]=100/1/200. La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 95% para el lactato de isobutilo y de 5% para el lactil-lactato de isobutilo. Se eliminaron mediante destilación 39,4 ml de isoBuOH respecto de la mezcla de reacción a la temperatura de 45°C bajo una presión de 30 mbar. Se separaron 55,8 ml de lactato de isobutilo, rendimiento de 89%, mediante destilación a la temperatura de 55°C bajo una presión de 2 mbar.

55

60

3.4

Se introdujeron 30,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 90,8 ml de isopentanol anhidro (200 eq.) de Sigma-Aldrich y 0,11 g de magnesio metálico (1 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 2 h bajo

65

5 presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 4 bar) con una proporción  $[Ia_{C(PLLA)}]/[Mg]/[isoPnOH]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 90% para el lactato de isopentilo y de 10% para el lactil-lactato de isopentilo. Se eliminaron mediante destilación 47,7 ml de isoPnOH respecto de la mezcla de reacción a la temperatura de 55°C bajo una presión de 20 mbar. Se separaron 60,5 ml de lactato de isopentilo, rendimiento de 87%, mediante destilación a la temperatura de 70°C bajo una presión de 2 mbar.

### 3.5

10 Se introdujeron 30,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 104,6 ml de n-hexanol anhidro (200 eq.) de Sigma-Aldrich y 0,11 g de magnesio metálico (1 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 2 h bajo presión autógena de los reactivos (en un intervalo de entre la presión atmosférica y 3 bar) con una proporción  $[Ia_{C(PLLA)}]/[Mg]/[nHexOH]=100/1/200$ . La conversión de PLLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 95% para el lactato de n-hexilo y de 5% para el lactil-lactato de n-hexilo. Se eliminaron mediante destilación 55 ml de nHexOH respecto de la mezcla de reacción a la temperatura de 65°C bajo una presión de 2 mbar. Se separaron 66 ml de lactato de n-hexilo, rendimiento de 87%, mediante destilación a la temperatura de 70°C bajo una presión de 2 mbar.

### 20 3.6

25 Se introdujeron 30,0 g de poli(L-láctido) (100 eq.) en forma de gránulos de NatureWorks Ingeo™ Biopolymer 2003D, 33,7 ml de alcohol metílico anhidro (200 eq.) y 0,11 g de magnesio metálico (1 eq.) de Chempur en un reactor de presión de 150 ml bajo N<sub>2</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 200°C durante 1,5 h bajo presión autógena de los reactivos, con una proporción  $[Ia_{C(PLA)}]/[Mg]/[MeOH]=100/1/200$ . La conversión de PLA en ésteres de ácido láctico era de 100%. El rendimiento de síntesis era de 94% para el lactato de metilo y de 6% para el lactil-lactato de metilo. Se eliminaron mediante destilación 16 ml de MeOH respecto de la mezcla de reacción a la temperatura de 30°C bajo una presión de 40 mbar. Se separaron 32 ml de lactato de metilo, rendimiento de 85%, mediante destilación a la temperatura de 45°C bajo una presión de 2 mbar.

30 Se utiliza una tecnología elaborada en el procedimiento de síntesis de lactato de etilo y otros ésteres de ácido láctico que presentan una aplicación versátil en muchos sectores industriales.

35 Puede utilizarse mezcla post-reacción en bruto, el filtrado que queda tras la eliminación del catalizador o una mezcla de unos cuantos ésteres diferentes, a modo de composiciones listas para utilizar en varias ramas industriales. Mientras que pueden utilizarse productos de la reacción de alcoholisis de poliésteres alifáticos en presencia de hidróxido sódico y potásico como composiciones limpiadoras surfactantes alcalinas listas para utilizar. El método de la invención se encuentra dentro de la corriente principal de investigación en el campo de la química verde, permitiendo preparar un amplio abanico de productos químicos sin su influencia negativa sobre el medio natural.

40

## REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de ésteres de ácido láctico y lactiláctico, en el que la conversión de sustratos es de 100%, que comprende:
- 5
- a) introducción en un reactor de presión de poliláctido (PLA) y alcohol (ROH), en el que el alcohol se selecciona de entre alcohol metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, sec-butílico, terc-butílico, n-pentílico, isopentílico, n-hexílico, 2-etilhexílico, n-octílico, alílico, propargílico, bencílico o mezclas de alcoholes con proporciones de reactivos de 2 a 10 equivalentes molares de alcohol para la
- 10
- unidad estructural de polímero ROH/mero;
- b) opcionalmente, la introducción de precatalizador en la mezcla de reacción *in situ*, en la que se prepara el catalizador en síntesis en una sola etapa directa a partir de compuestos organometálicos, haluros metálicos, amidas, hidruros, carboxilatos, acetilacetatos, alcoholatos, ariloxanos, óxidos metálicos, polvos metálicos, virutas metálicas, aleaciones de metales de punto de fusión bajo y composiciones catalíticas compuestas de mezclas de dichos precursores en la reacción con ROH bajo condiciones solvotérmicas durante el procedimiento;
- 15
- y en el que el catalizador se sintetiza a partir de compuestos organometálicos, hidróxidos, alcóxidos metálicos y sales de ácidos inorgánicos;
- 20
- c) llevar a cabo la reacción de alcoholisis de poliláctido en presencia de alcohol o mezcla de alcoholes, bajo presión autógena de componentes de la mezcla de reacción dentro de un intervalo entre la presión atmosférica y 107 bar, en una temperatura convenientemente seleccionada, en la que:
- i. en la reacción no catalítica, la temperatura de reacción es de entre 220°C y 260°C,
- 25
- ii. durante la reacción catalítica, la temperatura de reacción es de entre 150°C y 220°C,
- d) separación y purificación del producto final mediante filtración, evaporación y destilación.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en la reacción no catalítica, la temperatura de reacción es de entre 240°C y 260°C, y en la reacción catalítica, la temperatura de reacción es de entre 180°C y 220°C.
- 30
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliláctido (PLA) se selecciona del grupo que comprende poliláctido de elevado peso molecular, tal como poli(L-láctido) o poli(D-láctido) isotáctico y poli(D,L-láctido) atáctico, así como poliláctido de bajo peso molecular.
- 35
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster de ácido láctico es lactato de etilo y el éster de ácido lactiláctico es lactilactato de etilo.
5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliláctido se introduce en el reactor en forma de gránulos o desechos de PLA postconsumidor.
- 40
6. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la alcoholisis de poliláctido se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte bajo condiciones solvotérmicas.
- 45
7. Método según la reivindicación 6, caracterizado porque la alcoholisis de poliláctido se lleva a cabo en N<sub>2</sub> o en gases nobles.
8. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en aire.
- 50
9. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de reacción es 1 h.
10. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza precatalizador metálico u organometálico en la reacción seleccionada del grupo que comprende metales de los grupos principales, elementos de transición y lantánidos, así como aleaciones de dos y más metales en una composición compuesta de una mezcla de dichos elementos o sus compuestos organometálicos, haluros, amidas, hidruros, carboxilatos, acetilacetatos, óxidos metálicos y su mezcla con polvo metálico o virutas metálicas.
- 55
11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque el precatalizador organometálico en una forma de solución o en forma cristalina fina se utiliza en la reacción.
- 60
12. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador se utiliza en una cantidad de entre 0,1% y 5% moles por cada unidad estructural de polímero.
- 65