



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0910037-7 B1**



**(22) Data do Depósito: 30/03/2009**

**(45) Data de Concessão: 22/01/2019**

---

**(54) Título:** PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE POLILACTÍDEO ESTÁVEL

**(51) Int.Cl.:** C08G 63/82; C08G 63/91.

**(30) Prioridade Unionista:** 31/03/2008 EP 08103226.0.

**(73) Titular(es):** PURAC BIOCHEM B.V..

**(72) Inventor(es):** SIEBE CORNELIS DE VOS.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2009053730 de 30/03/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2009/121830 de 08/10/2009

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 27/09/2010

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA FABRICAR POLILACTÍDEO ESTÁVEL A presente invenção refere-se a um processo para fabricar polilactídeo, compreendendo as etapas de combinar lactídeo com um catalisador de polimerização, submeter a mistura a condições de polimerização para formar polilactídeo no estado líquido, adicionar um peróxido orgânico, submeter o polilactídeo líquido a uma etapa de desvolatilização, e deixar o polilactídeo solidificar.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE POLILACTÍDEO ESTÁVEL**".

A presente invenção refere-se a um método para fabricar polilactídeo estável.

5 Polilactídeo, também referido como ácido polilático, é um material promissor no campo de biopolímeros, por exemplo, para material de embalagem. Ele é também um material atrativo no campo biomédico devido à sua alta biocompatibilidade e capacidade de resorção. O fato de que ele pode ser obtido a partir de fontes renováveis torna-o particularmente atrativo  
10 como uma alternativa sustentada para polímeros derivados de óleo.

O polilactídeo pode ser obtido por polimerização de ácido láctico, através de uma reação de condensação. Entretanto, Dorough reconheceu e descreveu na patente US 1.995.970 que o polilactídeo resultante é de valor limitado porque a policondensação não produz os poliésteres com o alto peso molecular desejado.  
15

Portanto, a maioria das publicações sobre processos para a produção de polilactídeo descreve uma primeira etapa na qual o ácido láctico é polimerizado a partir de um pré-polímero, que é subsequentemente despolimerizado por meio de um catalisador para formar lactídeo bruto (isto é, a reação de fechamento do anel), e o lactídeo bruto é depois da purificação usado como matéria-prima na segunda etapa, isto é, a preparação de polilactídeo por polimerização com abertura do anel. Para o propósito desta descrição, os termos polilactídeo e ácido polilático são utilizados de forma intercambiável.  
20

Um problema genérico que é frequentemente encontrado em processamento de polímeros em altas temperaturas é a estabilidade insuficiente do produto contra despolimerização. A menos que precauções apropriadas sejam tomadas, o polilactídeo é, dependendo das condições de temperatura e pressão, suscetível à descoloração e degradação do peso molecular devido à formação de lactídeo.  
25  
30

A patente US 5.338.822 descreve um polímero de lactídeo estável na fusão, compreendendo uma pluralidade de cadeias do polímero poli-

lactídeo, de preferência, tendo um peso molecular numérico médio de cerca de 10.000 a cerca de 300.000 g/mol, lactídeo em uma concentração menor do que 2% em peso, água em uma concentração menor do que cerca de 1.000 ppm, e um estabilizador. O estabilizador pode incluir antioxidantes ou sequestradores de água.

Os antioxidantes preferidos são compostos que contêm fosfito, compostos fenólicos impedidos, ou outros compostos fenólicos. A publicação indica que prefere-se manter a concentração de catalisador baixa, para aumentar a estabilidade do produto. Isto, entretanto, leva a uma taxa diminuída de polimerização. A estabilidade do produto pode ser aumentada também removendo o catalisador do polímero usando um solvente, o que requer uma etapa adicional de processamento, ou adicionando um agente desativador do catalisador. Os agentes desativadores de catalisadores apropriados são citados como sendo alquil-hidrazidas, aril-hidrazidas e hidrazidas fenólicas impedidas, amidas de ácidos mono- e dicarboxílicos alifáticos e aromáticos, amidas cíclicas, hidrazonas e bis-hidrazonas de aldeídos alifáticos e aromáticos, hidrazidas de ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos alifáticos e aromáticos, derivados de hidrazinas bis-aciladas, compostos heterocíclicos e misturas dos mesmos. Pareceu, entretanto, que estes compostos não são sempre eficazes em estabilizar o polilactídeo.

A patente US 6.353.086 descreve um método para estabilizar uma composição de polímero que contém resíduo de ácido láctico usando um agente desativador selecionado entre fosfitos antioxidantes e ácidos carboxílicos multifuncionais. Novamente, pareceu que estes compostos não são sempre eficazes em estabilizar o polilactídeo.

O documento nº WO 99/50345 descreve um processo para fabricar PLA com um baixo teor de resíduo de ácido láctico, que contém entre 0,01 e 2% em peso de um agente desativador de catalisador que inclui, em média, mais do que dois grupos de ácido carboxílico por molécula. Por exemplo, o agente desativador é ácido poliacrílico.

A patente US 6.153.306 descreve um papel ou papelão revestido com polilactídeo.

A patente US 5.998.552 descreve um processo para fabricar PLA com propriedades específicas. O uso de vários agentes estabilizadores é descrito.

5 A patente US 6.559.244 descreve a adição de um peróxido a um PLA durante o processamento em fusão.

O documento EP 882751 descreve um método para preparar um poliéster biodegradável, tal como PLA, usando glicerina ou butirolactona como co-catalisadores.

10 A patente US 5.844.066 descreve a adição de um agente orgânico quelante a um poliéster baseado em ácido láctico para desativar o catalisador da esterificação.

Nas técnicas de fabricação de polilactídeo, há uma necessidade contínua de se obter novos processos que encontram um equilíbrio entre inúmeros requisitos diferentes frequentemente contraditórios. Para indicar  
15 apenas alguns, uma alta taxa de polimerização é uma característica desejável. Outra característica desejável é uma alta estabilidade do produto resultante, particularmente uma alta estabilidade em fusão. Além disso, algumas vezes pode ser desejável manter a composição tão simples quanto possível, por exemplo, abstendo-se da adição de co-catalisadores para aumentar a  
20 velocidade da reação, ou abstendo-se da adição de estabilizadores adicionais. Uma outra característica desejável é uma boa cor; um produto transparente mais claro é mais atrativo do que um produto mais amarelado. Além disso, é desejável diminuir ou impedir a formação de vapor de lactídeo, que pode depositar sobre o aparelho de processamento. A presença de quanti-  
25 dades substanciais de lactídeo no polímero também pode afetar prejudicialmente as propriedades mecânicas e a processabilidade do polímero.

De acordo com a presente invenção, esta necessidade é atendida pelo fornecimento de um processo para fabricar polilactídeo, compreendendo as etapas de combinar lactídeo com um catalisador de polimerização,  
30 submeter a mistura a condições de polimerização para formar polilactídeo no estado líquido, adicionar um peróxido orgânico, submeter o polilactídeo líquido a uma etapa de desvolatilização, e permitir que o polilactídeo solidifi-

que.

Deve-se assinalar que o documento WO 95/18169 descreve um poli(hidroxiácido) processável, por exemplo, um polilactídeo, que foi estabilizado adicionando ao polímero, durante o processamento em fusão, 0,05 a 5 3% em peso de um composto de peróxi cuja degradação produz um ou mais radicais ácidos. O produto tem boa resistência em fusão e elasticidade. Nesta referência, o composto de peróxi é adicionado durante o processamento em fusão do polímero, e não, como requerido na presente invenção, entre a polimerização e a desvolatilização. Descobriu-se que a adição do peróxido 10 orgânico de acordo com a invenção neste momento específico no processo de fabricação leva a um maior rendimento do polímero, e a um decréscimo na despolimerização do polímero.

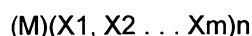
Descobriu-se que no processo de acordo com a invenção, uma alta taxa de polimerização pode ser combinada com uma alta estabilidade do produto, particularmente uma alta estabilidade em fusão. Além disso, em 15 uma modalidade, a adição de um co-catalisador pode ser dispensada. Além disso, o produto resultante tem uma boa cor, estabilidade, e um baixo teor de lactídeo.

Como indicado acima, a primeira etapa no processo de acordo 20 com a invenção é combinar o lactídeo com um catalisador de polimerização.

O lactídeo usado como matéria-prima na presente invenção pode ser L-lactídeo (derivado de duas moléculas de ácido L-lático), D-lactídeo (derivado de duas moléculas de ácido D-lático), mesolactídeo (derivado de uma molécula de ácido L-lático e uma molécula de ácido D-lático), ou uma 25 mistura de dois ou mais dos materiais acima. Uma mistura 50/50 de L-lactídeo e D-lactídeo com um ponto de fusão de cerca de 126°C é frequentemente referida na literatura como D,L-lactídeo. O processo de acordo com a invenção é particularmente atrativo quando lactídeos com altos pontos de fusão são usados. Portanto, em uma modalidade da presente invenção, o 30 lactídeo usado como matéria-prima é L-lactídeo com até 50% de outros lactídeos. Por exemplo, o lactídeo usado como matéria-prima pode ser L-lactídeo contendo entre 50 e 10% de D-lactídeo. Em outra modalidade, o

lactídeo é L-lactídeo substancialmente puro, onde o termo puro significa que ele pode conter até 10% em peso de outros lactídeos, por exemplo, até 5% em peso, ou até 2% em peso. Em outra modalidade, o lactídeo é D-lactídeo substancialmente puro, onde o termo substancialmente puro significa que ele pode conter até 10% em peso de outros lactídeos, por exemplo, até 5% em peso, ou até 2% em peso.

Os catalisadores apropriados para uso na invenção são aqueles conhecidos nas técnicas para polimerização de lactídeos. Em uma modalidade, o catalisador usado na presente invenção é um catalisador da fórmula



em que M é selecionado entre metais dos Grupos 2, 4, 8, 9, 10, 12, 13, 14, e 15 da Tabela Periódica de Elementos,  $(X_1, X_2 \dots X_m)$  são selecionados independentemente no grupo de alquilas, arilas, óxidos, carboxilatos, halogenetos, alcóxidos, alquil-ésteres, m é um número inteiro entre 1 e 6, e n é um número inteiro na faixa entre 0 e 6, onde os valores de m e n dependem do estado de oxidação do íon metálico.

Dentro do Grupo 2 o uso de Mg é preferido. Dentro do Grupo 4 o uso de Ti e Zr é preferido. Dentro do Grupo 8 o uso de Fe é preferido. Dentro do Grupo 12 o uso de Zn é preferido. Dentro do Grupo 13 o uso de Al, Ga, In, e Ti pode ser mencionado. Dentro do Grupo 14 o uso de Sn e Pb é preferido. Dentro do Grupo 15 o uso de Sb e Bi é preferido. Genericamente, o uso de metais dos Grupos 4, 14 e 15 é preferido. Prefere-se que M seja selecionado entre Sn, Pb, Sb, Bi, e Ti. O uso de catalisador baseado em Sn pode ser particularmente preferido.

No caso de halogenetos, os halogenetos de estanho, tais como  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnBr}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ , e  $\text{SnBr}_4$  podem ser mencionados. No caso de óxidos,  $\text{SnO}$  e  $\text{PbO}$  podem ser mencionados. Dentro de grupo de carboxilatos de alquilas, os octoatos (=hexanoatos de 2-etila), estearatos, e acetatos podem ser mencionados, por exemplo, na forma de octoato de Sn (conhecido também como bis hexanoato de 2-etila de Sn(II)), estearato de Sn, diacetato de dibutil-estanho, tris-(hexanoato de 2-etila) de butil-estanho, (hexanoato de 2-etila) de Sb, (hexanoato de 2-etila) de Bi, triacetato de Sb, (hexanoato de 2-

etila) de Na, estearato de Ca, estearato de Mg, e estearato de Zn.

Outros compostos apropriados incluem tetrafenil-estanho, tris-(glicóxido de etileno) de Sb, alcóxidos de alumínio, e alcóxidos de zinco.

Em uma modalidade, M na fórmula acima é um íon metálico no seu estado de oxidação mais baixo, onde o íon metálico possui um estado de oxidação mais alto. Os íons metálicos preferidos dentro deste Grupo incluem Sn(II), Pb(II), Sb(III), Bi (III), e Ti(II). Acredita-se que a combinação de um catalisador deste tipo específico e um peróxido leva a uma composição de polilactídeo altamente estável. Dentro desta modalidade, o uso de um catalisador de Sn(II) pode ser particularmente preferido. Para obter uma especificação adicional de catalisadores apropriados dentro desta modalidade, faz-se referência ao que foi assinalado acima.

O uso de Sn(II)-bis-(hexanoato de 2-etila), também referido como octoato de estanho, pode ser preferido, pois este material está comercialmente disponível e é solúvel em lactídeo líquido. Além disso, este composto recebeu aprovação da FDA.

A quantidade de catalisador usada tem impacto sobre a velocidade da polimerização e sobre a estabilidade do produto final. Quando mais catalisador é usado, a velocidade da polimerização aumenta. Por outro lado, em processos das técnicas anteriores, a presença de mais catalisador tem sido conhecida pelo fato de que afeta prejudicialmente a estabilidade em fusão do produto. Na presente invenção, a adição de peróxido depois da polimerização contrabalança os problemas de estabilidade e, portanto, é possível usar concentrações mais altas de catalisador do que tem sido usado convencionalmente nessas técnicas.

A concentração de catalisador é genericamente pelo menos 5 ppm, calculado como peso de metal, mais particularmente pelo menos 10 ppm. Quando são usadas quantidades maiores do que convencionalmente, a concentração de catalisador é de pelo menos 30 ppm, mais particularmente pelo menos 50 ppm. A concentração de catalisador é genericamente no máximo 1.300 ppm, particularmente no máximo 500 ppm.

Caso desejado, a etapa de polimerização pode ser conduzida na

presença de um co-catalisador, isto é, um composto que aumenta ainda mais a velocidade da polimerização. Os co-catalisadores apropriados são conhecidos nessas técnicas. Faz-se referência, por exemplo, à patente US 6.166.169. Esta referência descreve co-catalisadores da fórmula



5 onde Y é um elemento selecionado entre metais do Grupo 15 ou 16 da Tabela Periódica de Elementos, (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> . . . R<sub>q</sub>) é um substituinte selecionado entre as classes de compostos de alquilas, arilas, óxidos, halogenetos, oxi-  
 10 alquilas, aminoalquilas, tioalquilas, fenóxidos, aminoarilas, tioarilas, q é um número inteiro na faixa entre 1 e 6, e p é um número inteiro na faixa entre 0 e 6. O co-catalisador é usado genericamente em uma quantidade da mesma ordem que a quantidade do catalisador, por exemplo, em uma razão molar de catalisador para co-catalisador de 50:1 a 1:50. A patente US 6.166.169 indica que o co-catalisador inclui, de preferência, um composto de fósforo, particularmente P(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> são selecionados inde-  
 15 pendentemente entre grupos arila e alquila. P(Ph)<sub>3</sub> é indicado como sendo particularmente preferido. A seleção de um co-catalisador apropriado está dentro do âmbito de conhecimento dos versados nessas técnicas.

Entretanto, em uma modalidade de acordo com a invenção, o processo é conduzido na substancial ausência de compostos que contêm  
 20 fósforo adicionados, porque suspeita-se que eles podem interferir com a atividade estabilizadora do peróxido. A expressão "na substancial ausência de compostos que contêm fósforo adicionados" significa que nenhum composto que contém fósforo é adicionado ao sistema em uma quantidade que influencie significativamente a velocidade de polimerização do polímero.

25 Em uma modalidade da presente invenção, a polimerização é conduzida na ausência substancial de co-catalisador adicionado. Esta modalidade pode ser atrativa quando se deseja limitar o número de componentes diferentes no sistema do polímero. A expressão "na ausência substancial de co-catalisador adicionado" significa que nenhum co-catalisador é adicionado  
 30 ao sistema em uma quantidade que influencie a velocidade de polimerização do polímero. Dentro desta modalidade, pode ser preferido usar uma concen-

tração aumentada de catalisador, como discutido acima.

A mistura é submetida a condições de polimerização para formar o polilactídeo. A polimerização pode ser conduzida por um processo em batelada, um processo semicontínuo, ou um processo contínuo. Realizar a polimerização em um processo contínuo é considerado preferido.

A polimerização é, de preferência, realizada em condições inertes. A massa molar numérica média ( $M_n$ ) do produto final em grama/mol é genericamente pelo menos 10.000, mais particularmente pelo menos 30.000, ainda mais particularmente pelo menos 50.000. O limite superior da massa molar não é crítico para o processo de acordo com a invenção e dependerá. Genericamente, ele é abaixo de 500.000, e mais especificamente, abaixo de 300.000.

A polimerização é conduzida genericamente em uma temperatura de pelo menos 100°C, particularmente pelo menos 160°C. A temperatura da polimerização é genericamente no máximo 240°C, mais particularmente no máximo 220°C.

A reação de polimerização é conduzida até que uma conversão de pelo menos 80% seja obtida, calculada no lactídeo de partida. Mais particularmente, a polimerização pode ser conduzida até que uma conversão de pelo menos 87% seja obtida, mais particularmente pelo menos 95%. A conversão teórica máxima é, evidentemente, 100%, mas por razões termodinâmicas isto não será obtido. A conversão obtida será genericamente no máximo 99%. A conversão deve ser determinada diretamente depois da polimerização.

A próxima etapa no processo de acordo com a invenção é a adição de um peróxido orgânico ao polímero. Isto ocorrerá genericamente em uma temperatura na qual o polilactídeo está no estado fundido. Mais particularmente, isto ocorrerá em uma temperatura dentro da faixa fornecida acima para a temperatura de polimerização.

A adição de peróxido pode ser iniciada quando a reação de polimerização foi completada, isto é, quando a porcentagem de conversão foi obtida. Entretanto, no caso da fabricação de polímeros de alto peso molecu-

lar, pode ser desejável adicionar o peróxido à composição depois que a polimerização tenha sido completada até um grau substancial, por exemplo, quando a conversão é acima de 50%, mais particularmente acima de 60%, ainda mais particularmente, acima de 70%, mas antes que a porcentagem de conversão final tenha sido obtida. Caso desejado, o peróxido pode ser adicionado em duas ou mais parcelas em graus diferentes de conversão.

Em uma modalidade, o peróxido é adicionado em pelo menos duas partes, sendo que parte do peróxido é adicionada quando a conversão está acima de 50%, mas abaixo da porcentagem de conversão final ser atingida, e a outra parte sendo adicionada depois de a porcentagem de conversão final ser atingida. Além disso, nesta modalidade, o peróxido pode ser adicionado em duas ou mais parcelas em graus diferentes de conversão.

Os peróxidos apropriados são aqueles que apresentam uma meia-vida que é tal que pelo menos parte do peróxido se decompõe quando ele é combinado com o polímero nas temperaturas assinaladas. Deve-se levar em consideração que, quando o peróxido é adicionado ao fundido, a estabilidade do peróxido deve ser tal que o peróxido não se decomponha até um grau inaceitável antes de ele ser homogeneizado no fundido. Isto pode ser de particular importância quando se prepara um material muito viscoso. Em uma modalidade, o peróxido deve ser tal que pelo menos 80% do peróxido se decompõem entre 1 e 60 segundos em uma temperatura de 150 a 220°C. Mais especificamente, pelo menos 90% do peróxido se decompõem entre 10 e 30 segundos em uma temperatura de 150 a 220°C.

Genericamente, peróxidos orgânicos dos seguintes grupos podem ser usados, desde que eles atendam aos requisitos acima: peróxidos de dialquila da fórmula  $R-O-O-R'$ , hidroperóxidos da fórmula  $R-O-O-H$ , peroxiésteres da fórmula  $R-(CO)-O-O-R'$ , peróxidos de diacilas da fórmula  $R-(CO)-O-O-(CO)-R'$ , peroxicarbonatos da fórmula  $R-O-(CO)-O-O-R'$ , peroxidicarbonatos da fórmula  $R-O-(CO)-O-O-(CO)-O-R'$ , e peróxi-acetais da fórmula  $C(O-O-R)2R'R''$ . Em todos os casos acima, R, R', e R'' são grupos alquila ou arila orgânicos com 1 a 20 átomos de carbono, com cadeia linear ou ramificada, substituídos ou não-substituídos, saturados ou insaturados, e se-

jam eles ou não dotados de heteroátomos. Os peróxidos apropriados são conhecidos nessas técnicas, e com as orientações fornecidas acima, isto está dentro do âmbito de conhecimento dos versados nessas técnicas, para selecionar um material apropriado.

5 Os peróxidos apropriados incluem peróxido de benzoíla, peróxido de dilauroíla, terc-butilperóxi-dietilacetato, terc-butilperóxi-hexanoato de 2-etila, terc-butilperóxi-isobutirato, terc-butilperóxi-acetato, terc-butilperóxi-benzoato, e peróxido de dibenzoíla.

10 O peróxido é adicionado genericamente em uma quantidade de pelo menos 0,01% em peso, particularmente em uma quantidade de pelo menos 0,05% em peso. A quantidade de peróxido adicionada é genericamente no máximo 3% em peso, particularmente no máximo 2% em peso.

15 Embora não desejando se atar a qualquer teoria, uma das teorias que pode explicar o efeito do peróxido para estabilizar o polilactídeo, na totalidade ou em parte, acredita-se ser a atividade de desativação do catalisador. Em algumas modalidades da presente invenção, acredita-se que o catalisador é desativador na totalidade ou em parte por conversão do metal no catalisador em um estado de oxidação mais alto, quando ele não é mais ativo, ou é menos, como catalisador de (des)polimerização.

20 O peróxido é misturado no produto polimerizado inteiro de uma maneira convencional.

25 Depois da adição do peróxido, o polilactídeo líquido é submetido a uma etapa de desvolatilização. A etapa de desvolatilização é conduzida para remover voláteis, particularmente monômero não reagido. No produto resultante da etapa de desvolatilização, o monômero lactídeo está presente genericamente em uma quantidade menor do que 2% em peso, mais particularmente em uma quantidade menor do que 1% em peso, e ainda mais particularmente, em uma quantidade menor do que 0,5% em peso. Os processos de desvolatilização são bem-conhecidos nas técnicas de fabricação de polilactídeo e não requerem qualquer elucidação adicional.

30 Depois da etapa de desvolatilização, o polilactídeo é deixado solidificar. Ele pode ser convertido em partículas de maneiras conhecidas nes-

sas técnicas.

A presente invenção será elucidada pelos exemplos que se seguem, sem limitá-la a eles ou com eles.

#### **Exemplo 1**

5                   Poli(L-lactídeo) foi preparado por polimerização em fusão de Puralact L (da PURAC), que é um L-lactídeo grau polimérico ((3S-cis)-3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona) em uma Autoclave de Laboratório Büchi de 1 litro, equipada com acoplamento de um ímã BEP 280, um agitador de âncora, um termômetro, e um banho de óleo externo para aquecimento. Primei-  
10 ramente, o reator de aço inoxidável encamisado foi aquecido até que a temperatura do óleo atingisse 160°C. A seguir, o reator foi purgado com nitrogênio e enchido com 495 gramas (3,44 mols) de L-lactídeo sólido. Antes de fechar o reator, ele foi purgado novamente com nitrogênio. Depois de fechar o reator, a temperatura do óleo foi elevada e o lactídeo foi fundido sob agita-  
15 ção. Quando a temperatura do fundido atingiu 130 °C, 800 ppm do iniciador hexanol (da Acros) e 200ppm do catalisador de polimerização octoato estanoso (SnOct<sub>2</sub>, usado como recebido da Sigma Aldrich) foram adicionados. Novamente, o reator foi purgado com nitrogênio e a temperatura do fundido foi elevada para 180 °C. A partir do momento da adição do iniciador e catali-  
20 sador, a reação de polimerização começou, como se pôde observar pelo aumento na viscosidade do fundido. Depois de 90 minutos, a conversão do lactídeo era 96% e o polímero fundido foi descarregado do reator, arrefecido com gelo e cortado em pequenos pedaços, que foram moídos em grânulos de < 200 microns por meio de um moinho de Retch Ultra Centrifugal Mill and  
25 Sieve Shaker. As partículas foram levadas para sua concentração de lactídeo no equilíbrio, mantendo-as a 130 °C por 96 horas.

Uma análise por GPC do homopolímero PLLA com calibração de PS, clorofórmio como eluente, e detecção por dispersão da luz revelou um peso molecular ponderal, Mw, de 114 kg/mol.

30                   O PLLA assim obtido não é estável em fusão e sofre despolimerização catalítica térmica depois de aquecido.

O PLLA obtido acima foi tratado com hidroperóxido líquido dis-

ponível no mercado, para melhorar a estabilidade em fusão.

20 gramas das partículas de PLLA e uma solução de 0,4 grama de hidroperóxido em 5 gramas de metanol foram levados para dentro de um frasco com fundo redondo. O frasco foi conectado ao evaporador rotativo 5 Büchi RotaVap R-200, e baixado para dentro de um banho de óleo com uma temperatura de 70°C. Sob condições de rotação contínua, o hidroperóxido foi aplicado de forma homogênea como um revestimento sobre os grânulos de PLLA e o metanol foi evaporado em uma temperatura de 70 °C ao mesmo tempo.

10 A viscosidade em fusão dos grânulos de PLLA revestidos com peróxido foi determinada por meio de um reômetro Anton-Paar Physica MCR 301 Rheometer com uma geometria placa-placa (D = 25 mm, largura do afastamento: 1 mm). A placa e a coifa do reômetro foram aquecidas até 190°C. Depois de atingir a temperatura estabelecida, a amostra foi aquecida 15 por 15 minutos entre as placas. O material redundante foi removido das placas e a viscosidade complexa do material foi encontrada como sendo 650Pa.s a 190°C em uma frequência angular de  $10s^{-1}$  e 10% de pressão.

#### **Exemplo Comparativo 1**

20 gramas das partículas de PLLA e 5 gramas de metanol foram 20 levados para dentro de um frasco com fundo redondo. O procedimento de evaporação do Exemplo 1 foi repetido, exceto que nenhum peróxido estava presente.

A viscosidade complexa do material termoplástico depois de fundir a 190 °C no reômetro placa-placa Anton-Paar era 115Pa.s.

25 Este resultado indica que a presença de hidroperóxido relatada no Exemplo 1 contrabalançou eficazmente a degradação durante a fusão do material no reômetro.

#### **Exemplo Comparativo 2**

30 Lactídeo foi submetido a condições de polimerização idênticas àquelas descritas no Exemplo 1, mas 0,10% em peso do hidroperóxido foi adicionado no início da polimerização junto com o catalisador de polimerização de estanho. Descobriu-se que depois de 90 min, a conversão era 88%

em vez de 96% e o Mw era de apenas 64 kg/mol.

### Exemplo 2

5 PLLA foi preparado por polimerização em fusão de L-lactídeo (Puralact L da Purac) em um reator de polimerização contínuo em escala piloto. O reator consistia em um arranjo de misturadores estáticos e era alimentado continuamente com 25 kg/h de lactídeo fundido, 200 ppm de catalisador  $\text{SnOct}_2$  e hexanol para controlar o peso molecular. O reator foi operado em uma faixa de temperatura de 160 a 200°C. Em um experimento, o hidroperóxido foi adicionado ao polímero fundido quando o grau final de polimerização foi atingido.

10 Todas as amostras de PLLA preparadas, contivessem elas ou não o peróxido, continham cerca de 7% de lactídeo residual depois da descarga do reator e tipicamente apresentavam um Mn de 100 kg/mol, determinado por GPC com padrões de calibração de PS.

15 A estabilidade em fusão foi novamente avaliada por meio de reologia usando o reômetro placa-placa Anton Paar. A Tabela 1 indica a viscosidade complexa em uma frequência angular de  $11\text{s}^{-1}$  e uma temperatura de 180 ou 190°C. A terceira coluna fornece o valor absoluto da viscosidade em fusão do PLLA determinada diretamente depois da fusão. As colunas subsequentes relatam a redução na viscosidade em medições consecutivas realizadas em intervalos de tempo de 5 min, cada vez em comparação com o valor obtido na medição anterior. As amostras de PLLA tratadas com hidroperóxido na parte final do reator de polimerização apresentaram viscosidades complexas mais altas e significativamente menos degradação por despolimerização depois do tratamento térmico no reômetro.

**Tabela 1**

Amostra	hidroperóxido	Viscosidade em fusão diretamente depois da fusão	Redução na viscosidade em fusão depois de 5 min	Redução na viscosidade em fusão depois de 10 min	Redução na viscosidade em fusão depois de 5 min
	% em peso	Pa.s	%	%	%
1@180°C	0,08	4.970	2,3	1,0	N.D.
1@190°C	0,08	2.840	4,4	3,0	3,1
2@180°C	0	1.280	7,6	5,3	3,7
3@180°C	0	1.020	8,3	4,9	3,6

Como pode ser observado na Tabela 1, a adição de peróxido reduz significativamente a redução em viscosidade no decorrer do tempo.

Os resultados das amostras que contêm peróxido são ainda mais notáveis porque poderia se esperar que estas amostras, que tinham  
5 uma viscosidade inicial mais alta, apresentassem um decréscimo mais alto na viscosidade do que as amostras com uma viscosidade inicial mais baixa.

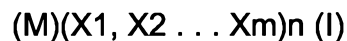
Estes exemplos demonstram que a estabilidade em fusão dos polilactídeos reator grade é melhorada consideravelmente depois do tratamento do material fundido com um hidroperóxido diretamente depois de po-  
10 limerização do lactídeo e antes da desvolatilização.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fabricação de polilactídeo, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

- combinar o lactídeo com um catalisador de polimerização;
- 5           - submeter a mistura a condições de polimerização para formar o polilactídeo no estado líquido;
- adicionar um peróxido orgânico;
- submeter o polilactídeo líquido a uma etapa de desvolatilização; e,
- 10           - deixar o polilactídeo solidificar.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador de polimerização é um catalisador da fórmula:



em que

M é selecionado entre metais dos Grupos 2, 4, 8, 9, 10, 12, 13, 14, e 15 da Tabela Periódica de Elementos;

(X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> . . . X<sub>m</sub>) são selecionados independentemente dentre o grupo consistindo em alquilas, arilas, óxidos, carboxilatos, halogenetos, alcóxidos e alquil-ésteres;

m é um número inteiro na faixa de 1 a 6;

20           n é um número inteiro na faixa entre 0 e 6; e,

em que os valores de m e n dependem do estado de oxidação do íon metálico.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que M é um íon metálico no seu estado de oxidação mais baixo, onde o íon metálico possui também um estado de oxidação mais alto.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que M é selecionado entre Sn(II), Pb(II), Sb(III), Bi(III), e Ti(II).

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o catalisador é usado em uma quantidade de pelo menos 5 ppm, calculada como metal e no máximo 1.300 ppm, calculado como metal.

30

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que é conduzido na ausência substancial de compostos que contêm fósforo.

5 7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a polimerização é conduzida na ausência substancial de co-catalisador adicionado.