

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 179**

51 Int. Cl.:

C08J 11/10 (2006.01)
C08J 11/24 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B01J 19/20 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)
C07C 59/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2011** **E 11006825 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2024** **EP 2559725**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la recuperación de lactida de polilactida o glicolida de poliglicolida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2024

73 Titular/es:

UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (100.0%)
Holzhauser Strasse 157-159
13509 Berlin, DE

72 Inventor/es:

HAGEN, RAINER

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 981 179 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

Procedimiento y dispositivo para la recuperación de lactida de polilactida o glicolida de poliglicolida

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de lactida a partir de polilactida (PLA) o de glicolida a partir de poliglicolida (PGA), en el que, en un primer paso, se pone en contacto PLA o PGA con un medio hidrolizante y se degradan hidrolíticamente para dar oligómeros. En una etapa posterior, tiene lugar una despolimerización ciclizante de los oligómeros obtenidos en la primera etapa para obtener la lactida o la glicolida. Además, la presente invención se refiere a un dispositivo basado en la combinación de un dispositivo de hidrólisis con
- 10 un reactor de despolimerización con el que se puede llevar a cabo el procedimiento descrito anteriormente. El núcleo del procedimiento según la invención es una hidrólisis parcial de los materiales poliméricos usados originalmente en combinación con una despolimerización ciclizante.
- 15 Se sabe que la PLA se disocia en ácido láctico mediante hidrólisis completa con agua o ácido láctico hidratado, que tras una purificación adecuada puede ser convertido de nuevo en PLA por medios conocidos.
- Estos métodos tienen el inconveniente de que se produce una racemización parcial durante la hidrólisis completa. De este modo se obtiene ácido láctico a partir de PLA, que consta de un 98 % de unidades de ácido L-láctico y un 2 % de unidades D, por ejemplo, con un contenido de D significativamente superior al 2 % esperado.
- 20 M. Faisal et al. (Asian Journal of Chemistry Vol. 19, No. 3 (2007), S. 1714-1722) investigaron la hidrólisis de la PLA a temperaturas comprendidas entre 160 y 350 °C durante 3 horas. Se obtienen altos rendimientos de ácido láctico a altas temperaturas o largos tiempos de permanencia, condiciones en las que el ácido L-láctico también racemiza parcialmente a ácido D-láctico.
- 25 M. Yagihashi y T. Funazukuri (Ind. Estrecho. Química. Res. 2010, 49, pp. 1247-1251) usaron una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio para hidrolizar la PLA en el intervalo de temperaturas de entre 70-180 °C y la compararon con agua pura. No se observó racemización con tiempos de reacción en el intervalo de 20-60 min. Cuando se convierte en un procedimiento técnico, el contenido de sodio del ácido láctico producido debe eliminarse con un gran gasto.
- 30 Otra desventaja de todos los procedimientos que funcionan con hidrólisis completa de la PLA a ácido láctico en comparación con el procedimiento según la invención es que el ácido láctico purificado reciclado de esta manera debe someterse a todos los pasos de procedimiento mencionados en un procedimiento para producir PLA a partir de ácido láctico, consistente en deshidratación, policondensación al oligómero, despolimerización a la lactida, purificación de la
- 35 lactida, polimerización por apertura de anillo de la lactida a la PLA, que se usa casi exclusivamente a escala industrial. La deshidratación y la policondensación consumen energía para la separación del agua, aumentan el contenido de D en el policondensado de ácido L-láctico por racemización parcial y requieren la capacidad del dispositivo para su realización.
- 40 Del documento De ES 196 37 404 B4 se conoce un procedimiento que convierte la PLA en dilactida por despolimerización sin hidrólisis previa. La desventaja es la cantidad muy elevada de catalizador (3-7 %) y una temperatura muy alta (hasta 300 °C). La despolimerización de PLA de alto peso molecular a lactida es muy lenta en comparación con el oligómero de PLA debido a la baja concentración de grupos terminales, por lo que la velocidad de reacción debe aumentarse mediante una alta concentración de catalizador y una temperatura elevada.
- 45 En el documento WO 2010/118954 se describe un procedimiento que disuelve mezclas de polímeros que contienen PLA en un disolvente, elimina los componentes poliméricos no disueltos, despolimeriza hidrolíticamente la PLA hasta ácido láctico o un derivado del mismo y purifica el producto. La desventaja de este procedimiento es el disolvente, que debe eliminarse del producto y recuperarse.
- 50 El documento WO 2011/029648 reivindica un procedimiento de reciclado de una mezcla de PLA con un contenido diferente de isómeros ópticos asociado a una separación de estos isómeros en la etapa de lactida. En este procedimiento, la PLA se disuelve en un disolvente y luego se despolimeriza por transesterificación. El producto de transesterificación se separa del disolvente y, a continuación, se convierte en lactida bruta mediante despolimerización
- 55 ciclizante. La purificación de la lactida bruta incluye la separación de la meso-lactida. Otro inconveniente de este procedimiento es el disolvente, que hay que separar y recuperar. El tiempo de permanencia en el procedimiento de despolimerización es muy largo.
- 60 La solicitud de patente japonesa JP 2009-249508 describe un procedimiento de reciclado que combina la hidrólisis parcial con la despolimerización del oligómero resultante para formar la lactida. Tiene la ventaja de reducir la racemización durante la hidrólisis. La desventaja es que la hidrólisis tiene lugar en un procedimiento discontinuo con vapor de agua en la PLA sólido. De este modo, es difícil realizar económicamente un procedimiento a gran escala. En el documento JP H07 309863 A se reivindica un procedimiento para la obtención de lactida mediante la mezcla fundida de polilactida (PLA) en presencia de agua y un catalizador a una temperatura de 200 a 400 °C en una extrusora, en el
- 65 que la polilactida añadida se funde y se despolimeriza hidrolíticamente en oligómeros, que se despolimerizan cíclicamente en lactida en una etapa posterior.

Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento de reciclado continuo para PLA que reduzca la cantidad de energía y equipos necesarios y, al mismo tiempo, disminuya la racemización parcial.

5 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento de recuperación de lactida o de glicolida a partir de sus respectivos polímeros que esté mejorado en comparación con los procedimientos descritos anteriormente, así como un dispositivo correspondiente para llevar a cabo este procedimiento.

10 Este objetivo se consigue con respecto al método con las características de la reivindicación de patente 1 y con respecto al dispositivo con las características de la reivindicación de patente 15. Las respectivas reivindicaciones dependientes representan perfeccionamientos ventajosos.

Según la invención, se da a conocer un procedimiento para recuperar lactida de polilactida (PLA) o de glicolida de poliglicolida (PGA), en el que

15 a) en una primera etapa o una primera fase, la PLA o la PGA se funden en una extrusora o una rejilla de fusión y se ponen en contacto con un medio hidrolizante en la masa fundida y se degradan hidrolíticamente a oligómeros de PLA con un peso molecular medio en número de M_n comprendido entre 162 y 10.000 g/mol (medido mediante valoración ácido-base de los grupos carboxilo) o a oligómeros de PGA con un peso molecular medio en número de M_n comprendido entre 134 y 10.000 g/mol (medido por valoración ácido-base de los grupos carboxilo), llevándose a cabo la degradación hidrolítica en un dispositivo de hidrólisis (2) que
20 tiene una sección tubular calentable, y
b) en una etapa posterior, los oligómeros de PLA o de PGA se someten a despolimerización ciclizante para formar lactida o glicolida, que se lleva a cabo en un reactor de despolimerización (9) dispuesto a continuación del dispositivo de hidrólisis (2) y configurado como evaporador circulante, evaporador de película descendente, evaporador de película fina o como una combinación de dos o tres de estos diseños, añadiéndose un catalizador a los oligómeros antes de la despolimerización por ciclización en la etapa b).

Si se compara el procedimiento según la invención con los procedimientos conocidos de reciclado de PLA, que funcionan con hidrólisis completa de los residuos a ácido láctico, pueden mencionarse las siguientes ventajas:

- 30 • El hidrolizado parcial según el procedimiento de la invención ya no tiene que ser realizado hasta el oligómero por policondensación como ácido láctico de una reacción de hidrólisis completa. Esto ahorra la energía necesaria para la evaporación al vacío del agua formada químicamente durante la policondensación.
- Al mismo tiempo, el hidrolizado parcial no sufre la racemización que se observa no sólo durante la formación del oligómero a partir del ácido láctico, sino también durante la hidrólisis completa de la PLA a ácido láctico.
35 Dado que la calidad de la PLA se ve reducida por la racemización, esto supone una ventaja cualitativa o -si se dispone de opciones de separación entre ácido L- y D-láctico o entre L-, D- y meso-láctido- un ahorro en términos del equipo y de la energía necesarios para separar estos componentes.
- En particular, el procedimiento según la invención ofrece la posibilidad de separar en varios puntos las sustancias extrañas, que pueden estar presentes como sólidos en la PLA fundida y pueden ser retenidas por
40 medio de un filtro de fusión antes de la hidrólisis:
 - o Tras la hidrólisis hasta el oligómero, se obtiene una masa fundida de baja viscosidad, de la que pueden separarse por filtración, con poco esfuerzo, las sustancias extrañas sólidas y sus productos sólidos de descomposición. Para ello es adecuado, por ejemplo, un filtro enroscable con malla metálica o vellón, en el que los cartuchos filtrantes cargados pueden sustituirse por otros nuevos y retirarse del dispositivo de filtrado sin interrumpir el flujo de masa fundida. También son adecuados los dispositivos filtrantes en los que el medio filtrante puede regenerarse mediante lavado a contracorriente. La filtración tras la hidrólisis es una opción. En función del tipo de impurezas presentes en los residuos, éstos pueden reconocerse u omitirse.
 - o La segunda opción para separar las sustancias extrañas es la despolimerización ciclizante del hidrolizado. Allí, > 95 % del hidrolizado se convierte en lactida, que se evapora al vacío y sale del reactor. Al igual que en el procedimiento de producción de PLA fresco, queda un residuo oligomérico, que contiene no sólo los productos de la degradación térmica del oligómero, sino también las sustancias extrañas poco volátiles o sólidas o sus productos de degradación. Este residuo sale del procedimiento y sirve de salida natural para las impurezas.
 - o Todas las impurezas más volátiles que la lactida, por ejemplo resultantes de la descomposición térmica de sustancias extrañas, permanecen en la fase de vapor durante la condensación posterior de la lactida y son extraídas por las bombas de vacío junto con los subproductos típicos de la PLA, tales como el agua y el ácido láctico, y salen así del procedimiento. Los residuos que puedan quedar en la lactida bruta se eliminan en el procedimiento posterior de purificación de la lactida.
- 60 Las sustancias extrañas o sus productos de descomposición que reaccionan con la lactida bruta deben eliminarse antes de la despolimerización ciclizante, ya sea en la limpieza previa de los residuos o por filtración después de la hidrólisis.

En las reivindicaciones, así como en la siguiente descripción, se entiende que los términos respectivos tienen las siguientes definiciones:

Láctido: éster cíclico de 2 moléculas de ácido láctico, que puede presentarse en forma de L-láctido puro (S,S-láctido), D-láctido (R,R-láctido) o meso-láctido (S,R-láctido) o (en la mayoría de los casos) en forma de mezcla de al menos dos de estos componentes. La despolimerización ciclizante produce *lactida bruta*, que puede contener oligómeros lineales, oligómeros cíclicos superiores y residuos de ácido láctico y agua, además de los isómeros de lactida mencionados anteriormente. La L-lactida es el éster cíclico de dos unidades de ácido L-láctico, la D-lactida es el éster cíclico de dos unidades de ácido D-láctico, la meso-lactida es el éster cíclico de una unidad de ácido D- y una unidad de ácido L-láctico. *Lalactida racémica* (rac-lactida) es una mezcla 1:1 de L-lactida y D-lactida.

Glicólido: éster cíclico de dos moléculas de ácido glicólico;

Polilactida (PLA): Polímero de unidades de ácido láctico, por ejemplo, producido por polimerización por apertura de anillo del L-, D- o meso-láctido o una mezcla de dos o tres de estos láctidos. También puede ser una mezcla de polímeros de las lactidas puras o mixtas mencionadas. Por PLA (puro) también se entiende aquí la PLA que contiene o está formado en su totalidad por cristalitos de estereocomplejos. la PLA suele tener un peso molecular medio > 10.000 g/mol.

Poliglicólido (PGA): Polímero de unidades de ácido glicólico, por ejemplo, producido por polimerización por apertura de anillo del glicólido. La PGA suele tener un peso molecular medio > 10.000 g/mol.

Residuos PLA o residuos PGA: La invención es especialmente adecuada para reciclar residuos de PLA o de PGA procedentes de la transformación de PLA o de PGA, por ejemplo, tiras de bordes cortados de películas de PLA o de PGA o bebederos de piezas moldeadas por inyección. Normalmente, estos residuos no están mezclados, es decir, no contienen otros plásticos. Sin embargo, la invención también es adecuada para envases usados, textiles y componentes fabricados con plásticos técnicos de PLA o de PGA puros contaminados con sustancias extrañas procedentes del uso y que no pueden separarse completamente con los métodos de separación mecánica anteriores. Ejemplos de estas sustancias extrañas son el azúcar de las bebidas azucaradas o los aceites de cocina que han penetrado en la pared de la botella por migración y no pueden eliminarse completamente lavando la botella usada.

Por último, la invención es adecuada para residuos de PLA o de PGA que se hayan obtenido mediante procedimientos mecánicos previos de separación, tales como clasificación, lavado, flotación, trituración, tamizado a partir de una mezcla o compuesto con otros materiales, por ejemplo, papel, metal, vidrio, otros plásticos, y que aún contengan residuos de estos materiales extraños. Algunos ejemplos son los textiles fabricados con fibras mixtas o hilos multicomponente, las películas multicapa con una o más capas de PLA, PGA o compuestos que contengan PLA o PGA. Otro ejemplo es la fracción de polímero extraño que se produce tras triturar y clasificar las botellas de plástico usadas. La separación mecánica completa de las materias extrañas no suele ser posible en este caso por razones económicas.

Los residuos de sustancias extrañas no representan un obstáculo para el procedimiento según la invención, bajo ciertas condiciones. Las sustancias extrañas proceden de la transformación, el uso o la eliminación de envases, textiles o plásticos técnicos. Se trata, por ejemplo, de residuos de alimentos o bebidas, colorantes, etiquetas, adhesivos, residuos de papel, metal, vidrio y plástico. Preferentemente, la proporción de materias extrañas en los residuos es inferior a aproximadamente el 5 %, particularmente preferente inferior al 1 %. Las sustancias extrañas que no son volátiles en las condiciones de despolimerización cíclica (vacío, temperatura) o forman productos intermedios no volátiles o productos de descomposición volátiles con un punto de ebullición a presión atmosférica < 150 °C no plantean problemas. En el residuo de la despolimerización ciclizante se acumulan sustancias extrañas no volátiles o productos de descomposición. Los productos de descomposición volátiles por debajo del punto de ebullición especificado no pueden contaminar la lactida formada si no se condensan en un intervalo de temperatura similar al de la lactida. Las sustancias extrañas que reaccionan por sí mismas con la lactida o que forman productos de descomposición durante la despolimerización que reaccionan con la lactida, deben ser eliminadas preferentemente antes de someterlas al procedimiento según la invención.

Métodos para la limpieza de lactida o glicolida: El procedimiento según la invención usa procedimientos conocidos para la purificación de lactida bruta o glicolida bruta a partir de la despolimerización ciclizante. Tales procedimientos son, por ejemplo, la rectificación (EP 0 893 462 B1), la cristalización a partir de la masa fundida (US 3.621.664 o WO 2007/148) o a partir de un disolvente. El contenido divulgativo de estos documentos en relación con los métodos de limpieza mencionados también se convierte en objeto de la presente solicitud de patente por referencia.

Además de la separación de residuos de agua, ácido láctico, oligómeros lineales y cíclicos superiores, la separación o ajuste del contenido de meso-lactida, L- y D-lactida en la lactida pura es un componente necesario de la purificación de lactida.

La calidad de la PLA producido a partir de lactida producida por el procedimiento según la invención depende de su contenido en unidades de D-lactida y meso-lactida. A medida que aumenta el contenido de unidades de ácido D-láctico en la PLA, compuesto principalmente por unidades de L-láctido, disminuyen su punto de fusión, su resistencia al calor, su velocidad de cristalización y su grado de cristalización. Si este contenido de unidades D en la PLA supera el 6-8 %, la calidad de la PLA disminuye.

el polímero es amorfo y el punto de fusión coincide con la temperatura de transición vítrea de 55 °C, por ejemplo. Lo mismo ocurre con la mesolactida y la L-lactida en un PLA compuesto predominantemente por unidades D.

En un procedimiento de reciclado de PLA, no es posible predecir el contenido de unidades de ácido L- y D-láctico en los residuos de PLA. Para que la calidad del producto final sea independiente de la naturaleza del residuo, se prefiere la separación o el ajuste de la concentración de los isómeros ópticos de lactida. De este modo, la composición de lactida en la materia prima de la polimerización por apertura de anillo y, por tanto, en la PLA puede ajustarse según sea necesario.

El meso-láctido puede eliminarse del L-láctido o del D-láctido tanto por métodos de destilación como por cristalización a partir de la masa fundida o puede ajustarse su contenido. La D-lactida y la L-lactida pueden separarse por cristalización a partir de la masa fundida o de una solución.

PLA fundido: la PLA tiene una temperatura de fusión de entre 40 °C y 170 °C, dependiendo de la pureza isomérica de la lactida de la que está compuesto. La PLA que contiene cristallitos estereocomplejos tiene una temperatura de fusión de hasta 230 °C. El procedimiento según la invención usa la hidrólisis parcial y la despolimerización ciclizante en la fase fundida para que el procedimiento sea continuo de forma cómoda y económica. Por lo tanto, el requisito previo básico para el procedimiento es una masa fundida que fluya libremente. Debido a la composición heterogénea de los residuos de PLA, cabe esperar que contengan PLA con temperaturas de fusión muy diferentes.

Medio hidrolizante: Según la invención, se trata de agua, ácido láctico, ácido glicólico o una mezcla de agua y ácido láctico, así como mezclas de agua y ácido glicólico. El ácido láctico puro no provoca hidrólisis con la PLA, sino transesterificación. Sin embargo, el efecto - degradación a oligómeros de PLA - es el mismo que con la hidrólisis. Por lo tanto, a efectos de la presente invención, no es necesario establecer una distinción. Sin embargo, los grados de ácido láctico disponibles industrialmente siempre contienen agua y catalizan la hidrólisis. El término "ácido láctico" usado según la invención incluye, por lo tanto, pequeñas cantidades de agua. Otros ácidos hídricos también favorecen la hidrólisis, pero deben eliminarse posteriormente del producto, ya que, a diferencia del ácido láctico, interfieren en la despolimerización a lactida o en su polimerización a PLA.

Hidrólisis parcial: Como todos los poliésteres, la PLA y la PGA también se prestan a la escisión hidrolítica de las cadenas poliméricas. Lo que debe evitarse durante la polimerización y el procesamiento se usa en el procedimiento según la invención para descomponer específicamente el polímero hasta conseguir una masa molar deseada. Aunque la hidrólisis de la PLA ya se produce a temperaturas inferiores al punto de fusión, los tiempos de permanencia o la concentración de agua necesaria en el polímero son muy elevados. Un procedimiento técnico es ventajoso si conduce al objetivo en tiempos de permanencia cortos, lo que se traduce en unos dispositivos de menor tamaño. El procedimiento según la invención también usa la menor cantidad posible de agua para la hidrólisis, con el objetivo de conseguir únicamente la masa molar deseada. Así se evita el exceso de agua, que hay que volver a eliminar una vez finalizada la reacción de hidrólisis, lo que requiere mucha energía y equipos. La hidrólisis con una cantidad significativamente mayor de agua también conduce a una racemización parcial más fuerte (JP 2009-249508; M. Faisal et al, Asian Journal of Chemistry Vol. 19, No. 3 (2007), S. 1714).

La masa molar media deseada (número medio) después de la hidrólisis está comprendida entre 162 y 10.000 g/mol para los oligómeros de lactida y entre 134 y 10.000 g/mol para los oligómeros de glicolida, preferentemente entre 400 y 2000 g/mol en cada caso. Este intervalo de masas molares es especialmente adecuado para la posterior despolimerización ciclizante a lactida o a glicolida, como se sabe por la información sobre el diseño técnico de la producción de lactida o glicolida.

Despolimerización ciclizante: Esta reacción es la reacción inversa de la polimerización por apertura de anillo, que se usa en casi todos los procedimientos industriales para fabricar PLA a partir de lactida o PGA a partir de glicolida. No es deseable en la PLA o PGA acabado porque conduce a una degradación del peso molecular durante el procesado y, por tanto, a un deterioro de las propiedades del producto. En la producción de lactida, se usa para producir una lactida bruta a partir del oligómero obtenido por policondensación del ácido láctico, que tras su purificación constituye el material de partida para la polimerización por apertura de anillo.

La degradación hidrolítica parcial a los oligómeros respectivos llevada a cabo en la primera etapa a partir de los materiales poliméricos PLA o PGA hasta el peso molecular medio especificado se realiza seleccionando los parámetros respectivos, como la cantidad de medio a hidrolizar con respecto a los materiales poliméricos, así como la temperatura y la presión. Los parámetros correspondientes pueden fijarse y determinarse mediante experimentos sencillos.

En una forma de realización preferente, el medio hidrolizante se selecciona del grupo que consiste en agua, ácido láctico, ácido glicólico, mezclas de agua y ácido láctico y mezclas de agua y ácido glicólico. Si se usa ácido láctico puro o ácido glicólico puro, se entiende según la invención que estas sustancias puras aún contienen al menos trazas de agua.

En otra forma de realización ventajosa, el peso molecular medio en número de los oligómeros de PLA o de PGA

obtenidos en la etapa a) está comprendido entre 400 y 2.000 g/mol. El peso molecular medio en número se determina por valoración ácido-base de los grupos carboxilo de los oligómeros respectivos.

5 Además, es ventajoso si se añaden de 50 mmol a 10 mol, preferentemente de 100 mmol a 5 mol, en particular de 0,5 mol a 3 mol de medio hidrolizante por 1 kg de la masa de PLA o de PGA.

Los parámetros preferentes que se establecen durante la degradación hidrolítica en el paso a) son los siguientes:

- 10 α) una temperatura de 130 a 300 °C, preferentemente de 150 a 250 °C, de manera particularmente preferente de 190 a 230 °C,
 β) una presión de 5 a 500 bares, preferentemente de 10 a 300 bares, particularmente preferente de 20 a 200 bares, y/o
 γ) un tiempo de residencia de 0,1 a 50 min, preferentemente de 1 a 15 min, particularmente preferente de 1 a 5 min.

15 Se añade un catalizador a los oligómeros antes de la despolimerización ciclizante de la etapa b)), en particular en una concentración de 0,01 a 50 mmol/kg de oligómeros, más preferentemente de 0,1 a 10 mmol/kg de oligómeros.

20 Los materiales de partida poliméricos preferentes proceden parcial o totalmente de material de desecho, que se produce, por ejemplo, como material de desecho durante la polimerización de lactida o glicolida. Preferentemente, los residuos de PLA o de PGA se usan antes de la alimentación en la etapa a)

- α) se purifica de materias extrañas mediante clasificación, lavado y otros métodos de separación, de tal modo que la proporción de materias extrañas y/o impurezas sea preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior al 1 % en peso, en base a la masa de PLA o de PGA, y/o
 β) para que la dimensión máxima de los residuos triturados obtenidos sea de 15 mm.

25 Además, es ventajoso si los oligómeros obtenidos en la etapa a) son

- α) para formar ácido láctico o ácido glicólico, que se introduce en una etapa de policondensación, mediante la cual se producen sus respectivos oligómeros a partir de ácido láctico o ácido glicólico,
 β) en una etapa de policondensación del ácido láctico o del ácido glicólico, en la que sus respectivos oligómeros se producen a partir del ácido láctico o del ácido glicólico, y/o
 γ) a los oligómeros obtenidos a partir de una etapa de policondensación del ácido láctico o del ácido glicólico, y la mezcla de oligómeros resultante se alimenta a la despolimerización ciclizante (etapa b)). Esta forma de realización se muestra en particular en la figura 1.

35 La forma de realización preferente descrita anteriormente prevé que los oligómeros producidos inicialmente por degradación hidrolítica se usen para otras etapas del procedimiento de producción de oligómeros de ácido láctico o ácido glicólico. Esto puede hacerse, por ejemplo, añadiendo los oligómeros obtenidos en la etapa a) (véase, por ejemplo, la figura 2 y las explicaciones asociadas) al ácido láctico o al ácido glicólico, es decir, antes de la oligomerización de estos monómeros, o también directamente en dicha etapa de condensación a los oligómeros respectivos. Los oligómeros obtenidos de la etapa a) también pueden combinarse con oligómeros de ácido láctico o ácido glicólico procedentes de otras líneas de procedimiento.

40 También puede estar previsto que la lactida o la glicolida obtenidas por despolimerización ciclizante (etapa b)) se mezclen con la lactida o la glicolida obtenidas por policondensación de ácido láctico o ácido glicólico en oligómeros y despolimerización ciclizante de estos oligómeros (véase, por ejemplo, la Figura 3 y las realizaciones asociadas).

45 Además, puede ser ventajoso separar la lactida obtenida del paso b) en diferentes fracciones. Las fracciones de lactida obtenidas en este procedimiento pueden estar enriquecidas y/o agotadas en meso-lactida o enriquecidas o agotadas en L-lactida, D-lactida y/o meso-lactida. El contenido de la fracción de lactida respectiva se compara con el contenido de lactida de la fracción de lactida obtenida directamente de la etapa b). Las fracciones respectivas pueden separarse, por ejemplo, mediante destilación fraccionada o mediante los procedimientos de separación y purificación descritos anteriormente.

50 En particular, la lactida obtenida después de la etapa b) se convierte así en una lactida que, en comparación con la lactida obtenida directamente de la etapa b),

- α) se separa en una fracción empobrecida en mesolactida y una fracción enriquecida en mesolactida, o bien
 β) se separa en una fracción enriquecida en L-lactida, una fracción enriquecida en D-lactida y/o una fracción enriquecida en meso-lactida, en donde preferentemente la concentración de estos componentes en la fracción es ≥ 50 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso, particularmente preferentemente ≥ 98 % en peso.

60 Además, se prefiere que

- α) los oligómeros antes de la etapa b) y/o
 β) la lactida o la glicolida obtenidas tras la etapa b) se sometan a purificación, en particular a purificación por destilación y/o recristalización.

Según otra forma de realización preferente, la PLA o la PGA se introducen en la etapa a) en estado fundido o se funden durante la etapa a). El contacto de la PLA o de la PGA en el paso a) con el medio hidrolizante puede, por lo tanto, tener lugar ya en estado fundido; también es posible que el contacto tenga lugar antes de que la PGA o la PLA se fundan. La hidrólisis parcial se realiza preferentemente en estado fundido.

El procedimiento es especialmente adecuado para el control de procedimientos continuos.

Según la invención, también se divulga un procedimiento para la producción de PLA o de PGA, en el que se usa lactida o glicolida como punto de partida y estos monómeros se convierten en PLA o en PGA en una polimerización por apertura de anillo. Es característico y conforme a la invención que al menos una parte o la totalidad de la lactida o de la glicolida usada haya sido producida según un procedimiento de recuperación previamente descrito.

La invención se refiere además a un dispositivo para la recuperación continua de lactida a partir de PLA o de glicolida a partir de PGA, que comprende

- a) un dispositivo (1) para fundir PLA o PGA y/o un dispositivo para suministrar una masa fundida de PLA o de PGA, en donde el dispositivo (1) para fundir es una extrusora o una rejilla de fusión,
- b) un dispositivo de hidrólisis (2) dispuesto a continuación del dispositivo (1) de fusión y/o del dispositivo de suministro de una masa fundida de PLA o de PGA para llevar a cabo una hidrólisis parcial de las masas fundidas de PLA o de PGA a oligómeros de PLA o de PGA, teniendo el dispositivo de hidrólisis (2) una sección de tubo calentable, y
- c) un reactor de despolimerización (9) dispuesto a continuación del dispositivo de hidrólisis (2), configurado como evaporador de circulación, evaporador de película descendente, evaporador de capa fina o como una combinación de dos o tres de estas configuraciones.

El componente central del dispositivo según la invención es, por lo tanto, un dispositivo de hidrólisis en el que se lleva a cabo la hidrólisis parcial de la PLA o de la PGA.

Un dispositivo para fundir PLA o PGA o un dispositivo para alimentar una masa fundida de PLA o de PGA en el dispositivo de hidrólisis se conecta aguas arriba del dispositivo de hidrólisis.

El dispositivo según la invención comprende así, aguas abajo del dispositivo para fundir y/o del dispositivo para alimentar una masa fundida de PLA o de PGA, un dispositivo de hidrólisis para llevar a cabo una hidrólisis parcial de las masas fundidas de PLA o de PGA a oligómeros de PLA o de PGA, que está conectado al dispositivo para fundir y/o al dispositivo para alimentar una masa fundida de PLA o de PGA a través de un conducto de masa fundida para la masa fundida. El dispositivo de hidrólisis se conecta antes del reactor de despolimerización (véase la figura 4).

De acuerdo con la invención, la PLA o la PGA se funden primero en un dispositivo de fusión y esta masa fundida se alimenta al dispositivo de hidrólisis o se alimenta ya una masa fundida al dispositivo de hidrólisis, donde la hidrólisis parcial de la PLA o de la PGA tiene lugar en el dispositivo de hidrólisis. A continuación, los oligómeros de PLA o de PGA resultantes se introducen en el reactor de despolimerización, en el que se lleva a cabo la despolimerización cíclica a lactida o glicolida.

Es preferente que el dispositivo para suministrar una masa fundida de PLA o de PGA sea un conducto de masa fundida y/o una bomba de masa fundida, y/o que la sección de tubería calentable del dispositivo de hidrólisis (2) tenga elementos mezcladores estáticos calentables o no calentables.

Además, ventajosamente, el dispositivo de hidrólisis dispone de

- a) una entrada para un medio hidrolizante, que preferentemente desemboca en la alimentación de masa fundida del dispositivo de hidrólisis, y/o
- b) una entrada para un catalizador de despolimerización, que preferentemente desemboca en la descarga de la masa fundida del dispositivo de hidrólisis.

También es preferente que el reactor de despolimerización disponga de un dispositivo de descarga a través del cual pueda descargarse la masa fundida sin reaccionar. El reactor de despolimerización puede tener una salida para los vapores de lactida o de glicolida dispuesta en la parte superior, que desemboca en un dispositivo de condensación de los vapores de lactida o de glicolida.

Otra forma de realización ventajosa prevé que el dispositivo de condensación vaya seguido de un dispositivo de almacenamiento de la lactida o de la glicolida producidas y/o de un dispositivo de purificación de la lactida o de la glicolida.

Entre el dispositivo de hidrólisis y el reactor de despolimerización puede disponerse un reactor de policondensación para la producción de oligómeros de PLA o de PGA por policondensación de ácido láctico o ácido glicólico, en el que la salida del dispositivo de hidrólisis se abre antes, dentro o después del reactor de policondensación.

La salida del reactor de despolimerización puede unirse a la salida de un reactor que, en una primera etapa, produce oligómeros de PLA o de PGA mediante policondensación de ácido láctico o de ácido glicólico y, en una segunda etapa, produce lactida o glicolida a partir de estos oligómeros de PLA o de PGA mediante despolimerización ciclizante.

La presente invención comprende además un dispositivo para la producción de PLA o de PGA por polimerización por apertura de anillo de lactida o glicolida, que comprende un dispositivo descrito anteriormente para la recuperación continua de lactida de PLA o glicolida de PGA, un dispositivo para purificar la lactida, y un dispositivo de polimerización por apertura de anillo aguas abajo.

La presente invención se describe con más detalle haciendo referencia a las siguientes formas de realización y a las figuras que las acompañan, sin limitar la invención a las formas de realización específicas que en ellas se muestran.

Se muestra:

Figura 1 la secuencia general de un procedimiento según la presente invención que parte de residuos de PLA hasta la producción de PLA fresco mediante polimerización por apertura de anillo.

Figura 2 un procedimiento para la producción de PLA con alimentación de residuos de PLA parcialmente hidrolizados.

Figura 3 un procedimiento para la producción de PLA con alimentación de lactida bruta producida a partir de residuos de PLA, y

Figura 4 una representación esquemática de un dispositivo según la invención para llevar a cabo el procedimiento.

La figura 1 muestra el diagrama de flujo principal de un procedimiento según la invención que usa residuos de PLA como material de partida a modo de ejemplo. En un primer paso, se funden los residuos de PLA; la PLA fundida resultante se mezcla con un medio hidrolizante y, a continuación, se hidroliza, lo que da lugar a la degradación parcial de la cadena polimérica de la PLA y a la producción de oligómeros de PLA. Tras esta hidrólisis parcial, tiene lugar una despolimerización ciclizante posterior; se obtiene una lactida bruta. Puede producirse un residuo con sustancias extrañas como subproducto. La lactida bruta producida de este modo puede someterse a una purificación opcional de la lactida, por ejemplo purificación por destilación o purificación por recristalización. En el ejemplo de la figura 1, la lactida pura producida de este modo se somete inmediatamente a polimerización por apertura de anillo, lo que permite producir nueva polilactida.

El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo en una planta de reciclado separada (Figura 1), que consta de dispositivos de fusión, hidrólisis, despolimerización ciclizante, purificación de lactida y polimerización por apertura de anillo. En conjunto, por lo tanto, se debe disponer de una planta de PLA completa para este procedimiento, que tiene el mismo alcance, medido en número de etapas del procedimiento, que una planta de PLA a partir de ácido láctico.

La lactida pura procedente de dicha planta de reciclado también puede transportarse a una planta de producción de PLA virgen como materia prima para la polimerización por apertura de anillo y usarse allí para la producción de PLA. De este modo, se puede prescindir del dispositivo para la polimerización de apertura anular.

La Figura 2 describe un procedimiento para la producción de PLA con alimentación de residuos de PLA parcialmente hidrolizados producidos según el procedimiento de la presente invención. La etapa de tratamiento de los residuos de PLA que se muestra en la rama inferior izquierda de la figura 2 corresponde esencialmente al procedimiento descrito en la figura 1. Los residuos de PLA se funden en una primera etapa y se someten a una hidrólisis parcial con la adición de un medio hidrolizante. Los oligómeros así producidos pueden liberarse de sustancias extrañas mediante filtración, por ejemplo. Los oligómeros purificados se combinan con los oligómeros resultantes de la policondensación del ácido láctico. Alternativa y/o adicionalmente, sin embargo, los oligómeros procedentes de la hidrólisis parcial de los residuos de PLA también pueden añadirse al ácido láctico usado como material de partida y alimentarse a la etapa de policondensación o alimentarse directamente a la etapa de policondensación del ácido láctico. Estas opciones se indican con flechas discontinuas en la Fig. 2. Los oligómeros así obtenidos se someten a una despolimerización ciclizante para producir una lactida bruta. La despolimerización cíclica se lleva a cabo preferentemente con la adición de un catalizador; en esta etapa se eliminan los residuos restantes. Tras una purificación opcional, por ejemplo mediante destilación o cristalización, la lactida pura puede devolverse a la polimerización por apertura de anillo y convertirse en PLA. Sin embargo, también es concebible la purificación posterior de la lactida pura mediante la separación de isómeros ópticos.

También es ventajoso operar el procedimiento según la invención como parte de un procedimiento industrial de PLA y una planta según la invención como parte de una planta de producción de PLA. En este caso, sólo es necesario ampliar la planta de producción de PLA mediante una línea lateral con dispositivos para la fusión y la hidrólisis parcial de los residuos de PLA (Figura 2). Tras alimentar el hidrolizado parcial antes, en o después de la policondensación, sustituye parte del ácido láctico de la materia prima. Esto significa que no se requieren más etapas de procedimiento

para el material reciclado hasta la PLA, sino que en su lugar se usan las ya existentes. Es evidente que esta opción ofrece ventajas económicas.

La figura 3 muestra otra variante del control del procedimiento para la producción de PLA, que se basa en el procedimiento según la invención para recuperar lactida a partir de residuos de PLA. En dos ramas paralelas del procedimiento, la lactida bruta se produce por hidrólisis parcial y despolimerización ciclizante de residuos de PLA (véase la Figura 3, rama izquierda); este procedimiento es idéntico a las tres primeras etapas del procedimiento mostrado en la Figura 1. En una segunda rama (véase la Figura 3, rama derecha), también se produce lactida bruta, pero a partir de ácido láctico, con policondensación seguida de despolimerización ciclizante. Ambas corrientes de lactida bruta pueden combinarse y someterse a purificación para obtener lactida pura. Esta lactida pura puede polimerizarse directamente en PLA.

Esta forma de realización de la invención es ventajosa, por ejemplo, si durante la despolimerización ciclizante quedan grandes cantidades de sustancias extrañas en el residuo sin reaccionar o pasan a los vapores de lactida, lo que interferiría con el procedimiento de PLA en la línea principal. En esta variante, la lactida bruta procedente de los residuos de PLA se añade a la línea principal antes de la purificación de lactida, de modo que los dispositivos para la purificación de lactida y la posterior polimerización por apertura de anillo de la línea principal se usan también para el material reciclado. Incluso en esta variante, sigue habiendo un ahorro considerable en equipamiento. En aras de la exhaustividad, cabe mencionar que la lactida bruta procedente de los residuos de PLA también puede añadirse a la línea principal antes, durante o después de la etapa de policondensación.

La figura 4 muestra un dispositivo para llevar a cabo el método según la invención usando una forma de realización ilustrativa. Es decir:

HM: medio hidrolizante (agua, ácido láctico, mezcla de agua y ácido láctico, etc.)

CAT: Catalizador

HTM: Medio de transferencia de calor

El dispositivo según la figura 4 comprende una extrusora monohusillo 1 para fundir los residuos triturados, preclasificados y prelimpiados, que se extraen de un contenedor de almacenamiento. Una sección de tubería resistente a la presión 2, que puede calentarse desde el exterior y está equipada con elementos mezcladores estáticos 3 en el interior, está conectada a la salida de la extrusora. En la entrada de la sección de tubería, por ejemplo, se usa un capilar de acero inoxidable 4 para suministrar agua para la hidrólisis parcial. El capilar está equipado con una bomba dosificadora 5, que dosifica agua desmineralizada o ácido láctico diluido en la masa fundida de PLA contra la presión de fusión. Un segundo capilar 6 con bomba dosificadora 7 está situado al final de la sección de tubería. Se usa para dosificar el catalizador líquido o disuelto para la despolimerización.

Una válvula de mantenimiento de presión 8 está dispuesta al final de la sección de tubería, a través de la cual la masa fundida se libera en el siguiente reactor de despolimerización, que está bajo vacío. En este ejemplo, este reactor está configurado como un evaporador circulante 9. Esta etapa está equipada con un dispositivo de descarga 10 a través del cual se descarga la masa fundida que no ha reaccionado.

Los vapores de lactida producidos por la reacción de despolimerización se retiran de la etapa de reacción y se licúan en un dispositivo de condensación 12. La lactida bruta líquida pasa a un depósito de recogida 11 y de ahí al sistema de purificación de lactida. Allí se convierte en lactida pura polimerizable.

El dispositivo descrito aquí es un ejemplo de realización para ilustrar el procedimiento. Por lo tanto, la descripción no debe entenderse en modo alguno como una restricción del procedimiento. El procedimiento en el que se basa la invención también puede llevarse a cabo en dispositivos modificados de diversas formas, como se menciona en la descripción del procedimiento.

Las siguientes explicaciones ilustran variantes preferentes del control de procedimientos según la invención.

Los residuos de PLA se funden tras su clasificación y una limpieza mecánica previa adecuada. Se añade a la masa fundida una cantidad exactamente dosificada de agua, ácido láctico o una mezcla de ambos, lo que provoca la hidrólisis para formar un oligómero. El oligómero se somete a una despolimerización ciclizante, que da como producto una lactida bruta. Tras la purificación de esta lactida mediante procedimientos conocidos, puede polimerizarse a PLA sin pérdida de propiedades. El procedimiento puede usarse de forma especialmente ventajosa en combinación con un dispositivo conectado a un sistema de producción de material virgen de PLA.

El diseño técnico del procedimiento según la invención se lleva a cabo, por ejemplo y preferentemente, de tal manera que los residuos se limpian mecánicamente según métodos conocidos clasificando, lavando y separando la materia extraña, de manera que la proporción de materia extraña sea inferior al 5 % en masa, preferentemente inferior al 1 % en masa. Tras la trituración a un tamaño máximo de 15 mm, que puede tener lugar antes o después de la eliminación de materias extrañas en función del tipo y las propiedades de los residuos, éstos se introducen continuamente en una extrusora y se funden.

La extrusora puede realizarse como una máquina de un solo eje, de dos ejes o de varios ejes. Es preferente usar una extrusora monohusillo que esté completamente llena de masa fundida y pueda acumular presión de fusión. La
 5 desgasificación para eliminar la humedad no es necesaria durante el procedimiento de fusión, ya que la hidrólisis posterior requiere de todos modos agua. Una máquina con desgasificación ofrece ventajas cuando durante la fusión se producen gases o sustancias volátiles distintas del agua, que pueden perturbar el procedimiento posterior. En lugar de una extrusora, también es adecuada una rejilla de fusión, que también ofrece la posibilidad de desgasificación. La
 10 rejilla de fusión es una alternativa rentable, pero sólo es adecuada para cantidades muy pequeñas de materias extrañas si no hay riesgo de que las impurezas se separen de la masa fundida y obstruyan la rejilla.

La extrusora va seguida de un dispositivo de hidrólisis, que consiste esencialmente en una sección de tubería
 15 calentada que proporciona a la masa fundida el tiempo de residencia necesario para la reacción de hidrólisis. Para mezclar y homogeneizar aún más la masa fundida durante la hidrólisis, la sección de tuberías puede equiparse con un mezclador estático. Los elementos mezcladores del tipo SMX de Sulzer, por ejemplo, son adecuados para este fin. El diámetro de la sección de la tubería aumenta con caudales mayores. A partir de un diámetro de unos 15 mm, la
 20 sección de tuberías contiene tubos para el paso de un medio de transferencia de calor líquido, además de los elementos mezcladores estáticos para mejorar el suministro de calor. Estas tuberías también pueden enrollarse o plegarse en forma de elementos mezcladores estáticos (por ejemplo, Sulzer SMR) y entonces no requieren ningún elemento mezclador estático adicional.

Una bomba de masa fundida, por ejemplo una bomba de engranajes, puede disponerse entre la extrusora y la línea
 25 de masa fundida. Esto es necesario si la extrusora no puede proporcionar la presión previa necesaria para el dispositivo de hidrólisis. Si se usa una rejilla de fusión, es obligatoria una bomba de fusión para aumentar la presión.

El agua, el ácido láctico o las mezclas de ambos son adecuados para la hidrólisis. Mientras que el agua requiere que
 30 el dispositivo de hidrólisis esté configurado para una presión de al menos 30 bares con el fin de permanecer en estado líquido a la temperatura de reacción y evitar la evaporación, se requieren materiales resistentes a la corrosión en el punto de alimentación y en las partes posteriores en contacto con la masa fundida cuando se usa ácido láctico. Resulta ventajoso precalentar el agua, el ácido láctico o sus mezclas a la temperatura de fusión antes de introducirlos en la
 35 masa fundida de PLA para evitar que la masa fundida se congele en el punto de alimentación.

La cantidad de agua o de ácido láctico necesaria para la hidrólisis se dosifica a presión en la extrusora, entre la
 40 extrusora y el dispositivo de hidrólisis o entre la bomba de masa fundida y el dispositivo de hidrólisis. Preferentemente, el peso molecular medio tras la hidrólisis parcial se ajusta mediante la cantidad de medio hidrolizante añadido. En este caso, la masa fundida está en equilibrio de reacción después de la reacción de hidrólisis, donde la masa molar media también está en equilibrio químico. Así se evita que la reacción se "sobrepase" y se obtenga una masa molar media inferior a la deseada. Con agua como medio de hidrólisis, la cantidad añadida es de hasta 100 g de H₂O/kg de PLA, preferentemente alrededor de 20 g de H₂O/kg de PLA. La presión es ≥ 30 bares, limitada hacia arriba sólo por la
 45 resistencia a la presión de los componentes, normalmente unos 200 bares, y por lo tanto por el coste del dispositivo.

También es posible fijar la masa molar deseada limitando el tiempo de residencia y la temperatura de fusión durante
 50 la reacción de hidrólisis. En este caso, sin embargo, cabe esperar mayores fluctuaciones en la masa molar del producto de hidrólisis.

En una variante de la invención, el medio hidrolizante se introduce en la extrusora de fusión. En esta variante, es
 55 preferente seleccionar una temperatura de fusión en el extremo superior del intervalo especificado para mantener corto el tiempo de residencia necesario para la hidrólisis y llevar la reacción de hidrólisis a la masa molar deseada en la extrusora. En este caso, no se requiere un dispositivo de hidrólisis separado y la masa fundida puede expandirse directamente e introducirse en el reactor de despolimerización.

Después de la reacción de hidrólisis, la filtración de la masa fundida puede ser ventajosa para retener impurezas y
 60 materias extrañas presentes como partículas con dimensiones superiores a unos 50 micrómetros (por ejemplo, partículas carbonizadas). Esto es útil, por ejemplo, si las sustancias extrañas reactivas o sus productos de descomposición pueden eliminarse con lactida.

La temperatura de fusión al final del procedimiento de fusión se selecciona de modo que se fundan todas las partículas
 65 de PLA y no se requiera un aumento adicional de la temperatura para la hidrólisis, de modo que se complete en un tiempo de residencia de entre 1 y 30 minutos, preferentemente de entre 1 y 5 minutos. La temperatura de fusión durante la reacción de hidrólisis se sitúa entre 150 °C y 250 °C, preferentemente entre 190 °C y 230 °C.

Después de la hidrólisis, un oligómero poco viscoso de ácido láctico está presente a la temperatura de fusión. No
 difiere en masa molar del oligómero formado por policondensación del ácido láctico en el primer paso de la producción de lactida durante la polimerización por apertura de anillo. Las diferencias radican en el contenido de catalizador de polimerización y estabilizador, así como en las sustancias extrañas y sus productos de descomposición procedentes
 70 de los residuos de PLA. Este oligómero de ácido láctico se convierte en lactida en el segundo paso del procedimiento según la invención. Esta reacción es la reacción inversa de la polimerización por apertura de anillo, que se usa en casi

todos los procedimientos industriales para fabricar PLA a partir de lactida. Por lo tanto, los mismos catalizadores son activos tanto en la despolimerización ciclizante como en la polimerización por apertura de anillo. La PLA, y por tanto los residuos de PLA, suelen contener compuestos de estaño como catalizador de la polimerización. Dependiendo del origen y la calidad de los residuos de PLA, se añade un catalizador de entre 0 y 20 mmol/kg para la despolimerización ciclizante, pero en la mayoría de los casos es suficiente con entre 0 y 10 mmol/kg. Los compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo el octoato de estaño(II), son el catalizador preferente. Sin embargo, también son adecuados todos los demás catalizadores conocidos para la polimerización de apertura anular de lactidas.

El procedimiento según la invención se explica más detalladamente con referencia a los ejemplos siguientes. Para ello se usaron los siguientes métodos analíticos:

Grupos terminales carboxílicos del hidrolizado de PLA, masa molar de los oligómeros de PLA:

El oligómero de PLA se disuelve en acetona. Tras añadir metanol, la solución se valora con una solución alcohólica de KOH bencílico 0,1 N. El punto final se registra potenciométricamente. A partir de la concentración del grupo terminal carboxilo ("COOH"), medida en mmol/kg, puede calcularse la media numérica de la masa molar según la ecuación $M_n = 10^6 / \text{COOH}$.

Grupos carboxilo en la lactida:

La muestra de lactida se disuelve en metanol y luego se valora de la misma manera que para la determinación del grupo carboxilo terminal en el oligómero de PLA.

Determinación de la viscosidad intrínseca de la solución:

La cantidad pesada de polímero se disuelve en un volumen definido de cloroformo. El tiempo de flujo de la solución y del disolvente puro se mide en un viscosímetro capilar Ubbelohde, que se coloca en un baño de agua controlado termostáticamente y ajustado a 30 °C +/- 0,1 °C. El cociente de ambas es la viscosidad relativa de la solución. Se analiza mediante el método de un punto según J. Dorgan et al, J. Polym. Sci.: Parte B: Polym. Physics, Vol. 43, pp. 3100-3111, (2005), en la viscosidad intrínseca (V.I.). El V.I. está relacionado con la media ponderal M_w de la masa molar del polímero, que se describe mediante la denominada ecuación de Mark-Houwink. La ecuación para el par de materiales PLA/cloroformo es (J. Dorgan, op. cit.): $I.V. = K * M_w * a$, con $K = 1,53 * 10^{-9} \text{ dl/g}$, $a = 0,759$

Isómeros ópticos de la lactida:

La muestra de lactida se disuelve en una mezcla de 90/10 ml/ml de n-hexano/etanol. Los componentes disueltos se separan por HPLC en una columna quiral y se analizan con un detector UV a 223 nm.

Porcentaje de D en el ácido láctico y la PLA:

Una muestra de PLA o de un oligómero de PLA se hidroliza en ebullición con una solución de hidróxido de sodio 1-N a reflujo y se neutraliza después de enfriarse. La muestra neutralizada se mezcla con una solución de sulfato de cobre 3 milimolar en una proporción de 1/9 ml/ml y se separan los componentes mediante HPLC en una columna estereoespecífica, que se analizan a continuación con un detector de UV a una longitud de onda de 238 nm.

Una muestra de ácido láctico se disuelve directamente en la solución de sulfato de cobre de 3 milimolar y se analiza por HPLC como se ha descrito.

Contenido residual de monómero en PLA

Una muestra de PLA pesada se disuelve en un volumen definido de cloroformo. se inyectan 100 µl de esta solución en un sistema GPC equipado con un ácido poliestireno reticulado de diferentes tamaños de poro y un detector de índice de refracción. El cloroformo se usa como agente circulante.

El pico de dilactida se identifica por su tiempo de retención. La cantidad de sustancia se determina a partir de su área usando una curva de calibración previamente registrada y se convierte en una concentración de dilactida usando el peso de la muestra PLA.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra la idoneidad en principio de la combinación de hidrólisis y despolimerización ciclizante para convertir PLA en lactida bruta.

Se mezclan 30 g de PLA con un V.I. de 1,80 dl/g, correspondiente a un peso molecular medio ponderal de 230.000,

con 0,70 g de agua y se sellan en un recipiente a presión de laboratorio fabricado en acero inoxidable y revestido de PTFE. Se introduce el recipiente en una estufa de secado por convección, que se mantiene a una temperatura de 190 °C. Transcurridas 6 horas, se retira el autoclave de la cabina de secado y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se abre el recipiente, se extrae la masa viscosa resultante y se analiza.

5 Por titulación se encuentra una concentración de grupo carboxilo terminal de 1250, que corresponde matemáticamente a una masa molar de 800 Da.

10 Se añaden 0,184 mg de octoato de Sn, disuelto en tolueno, a 20 g de la masa viscosa en un matraz de vidrio de tres cuellos con agitador. Tras aplicar un vacío de 5 mbares, se calienta el matraz de vidrio a 220 °C desde el exterior en un baño de aceite. La temperatura se mide en el baño de aceite. Con agitación, comienza el desarrollo de vapores, que se retiran del matraz, se condensan en un condensador de serpentín vertical al vacío y se recogen en un matraz de vidrio enfriado en forma de cristales amarillentos.

15 Se detiene la despolimerización después de 4,0 horas retirando el matraz de vidrio de tres cuellos del baño de aceite caliente. En este punto, el desarrollo del vapor se ha paralizado. En el matraz queda un residuo negro-marrón de 1,8 g, que es sólido vítreo a temperatura ambiente. Tras romper el vacío con N₂, se retira el matraz de recogida del condensador y se pesa y analiza el contenido. Hay 17,8 g de una lactida bruta con un número de grupo carboxilo de 350 mmol/kg. Según el análisis por HPLC, la muestra contiene un 95,2 % de L-lactida y un 4,8 % de meso-lactida.

20 Ejemplo 2

25 El ejemplo muestra el efecto del procedimiento según la invención. En un dispositivo como el que se muestra en la figura 4, la extrusora 1 se ajusta para que aspire y funda 1,5 kg/h de residuos de PLA triturados. El residuo presenta un V.I. medio de 1,64 dl/g (cloroformo, 30 °C).

30 Se ajusta la válvula de presurización 8 al final de la sección de tubería 2 a 30 bares. La temperatura de la masa fundida a la salida de la extrusora es de 210 °C. Mediante la bomba dosificadora 5, se introducen 26,9 g/h de agua desmineralizada a través del capilar 4 en la masa fundida al comienzo de la sección de tubería. Una muestra de la masa fundida a la salida de la válvula presurizadora 8 muestra una concentración de grupos terminales carboxílicos de 960 mmol/kg.

35 La bomba dosificadora 7 suministra 300 ppm de Sn como octoato de Sn a través del capilar 6 en la masa fundida hidrolizada al final de la sección de tubería 2. En el reactor de despolimerización 9 se fija una temperatura de fusión de 220 °C. Se descargan 70 g/h de residuo líquido del reactor y 1,410 kg/h de lactida bruta del dispositivo de condensación 13. Se mide una concentración de 5,3 % de meso-lactida en la lactida bruta mediante HPLC.

40 Tras recristalización a partir de tolueno como disolvente y tras filtración y secado del cristalizado, una muestra de lactida bruta de 2000 g produce 1300 g de lactida pura con una concentración de grupo carboxilo de 5 mmol/kg y un contenido de meso-lactida de 0,4 %.

45 Se funde la cantidad de lactida pura en un autoclave de laboratorio con agitador bajo nitrógeno como gas protector, se mezcla con 85 ppm de Sn como octoato de Sn y se polimeriza durante 3 horas tras elevar la temperatura de fusión a 180 °C. A continuación, se descarga la PLA fundida del recipiente agitado en forma de filamento, se enfría y solidifica pasándolo por un baño de agua, y se granula. Se recogen 950 g de gránulos y se homogeneizan mezclándolos. El contenido residual de monómero, determinado por cromatografía de permeación en gel, es del 5,2 %. Una muestra de los gránulos se libera del monómero restante disolviéndola con cloroformo y precipitándola con isopropanol, y se analiza después de secarla. El V.I. es 1,82, la cuota D 0,5 %. Esto significa que las propiedades de la PLA reciclado son iguales a las del material virgen.

50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de recuperación de lactida a partir de polilactida (PLA) o de glicolida a partir de poliglicolida (PGA), en el que

- a) se funden la PLA o la PGA en una extrusora o en una rejilla de fusión y se ponen en contacto con un medio hidrolizante en la masa fundida y se degradan hidrolíticamente para dar oligómeros de PLA con un peso molecular medio en número M_n comprendido entre 162 y 10 000 g/mol, medido según la descripción por valoración ácido-base de los grupos carboxilo, o bien para dar oligómeros de PGA con un peso molecular medio en número de M_n comprendido entre 134 y 10.000 g/mol, medido según la descripción por valoración ácido-base de los grupos carboxilo, llevándose a cabo la degradación hidrolítica en un dispositivo de hidrólisis (2) que presenta una sección tubular calentable, y
- b) los oligómeros de PLA o de PGA son sometidos posteriormente a una despolimerización ciclizante para dar lactida o glicólido, que se lleva a cabo en un reactor de despolimerización (9) dispuesto a continuación del dispositivo de hidrólisis (2), que está realizado como evaporador circulante, evaporador de película descendente, evaporador de película fina o como una combinación de dos o tres de estas configuraciones, añadiéndose un catalizador a los oligómeros antes de la despolimerización ciclizante en la etapa b).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el medio hidrolizante se selecciona del grupo que consiste en agua, ácido láctico, ácido glicólico, mezclas de agua y ácido láctico así como mezclas de agua y ácido glicólico.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa a) se degradan hidrolíticamente la PLA o la PGA para dar oligómeros de PLA o de PGA que tienen un peso molecular medio en número M_n de entre 400 y 2.000 g/mol (medido por valoración ácido-base de los grupos carboxilo).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se añaden de 50 mmoles a 10 moles, preferentemente de 100 mmoles a 5 moles, en particular de 0,5 moles a 3 moles de medio hidrolizante por 1 kg de la masa de PLA o de PGA.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** durante la degradación hidrolítica en la etapa a)

- α), se establece una temperatura de fusión de 130 a 300 °C, preferentemente de 150 a 250 °C, de manera particularmente preferente de 190 y 230 °C,
- β) se establece una presión de 5 a 500 bares, preferentemente de 10 a 300 bares, de manera particularmente preferente de 20 a 200 bares y/o
- γ), se mantiene un tiempo de residencia de la masa fundida de 0,1 a 50 min, preferentemente de 1 a 15 min, de manera particularmente preferente de 1 a 5 min.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador se añade en una concentración de 0,01 a 50 mmol/kg de oligómeros, preferentemente de 0,1 a 10 mmol/kg de oligómeros.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la PLA o la PGA proceden, al menos en parte o en su totalidad, de material de desecho; en donde antes de la alimentación a la etapa a) los residuos de PLA o de PGA

- α) se depuran de sustancias extrañas mediante clasificación, lavado y otros métodos mecánicos de separación, de tal modo que la proporción de sustancias extrañas y/o impurezas sea preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior al 1 % en peso, basado en la masa de PLA o de PGA, y/o
- (3) se desmenuzan de tal modo que la dimensión máxima de los residuos triturados obtenidos sea de 15 mm.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los oligómeros obtenidos en la etapa a) se añaden

- α) a ácido láctico o ácido glicólico, que se introducen en una etapa de policondensación, produciéndose a partir de ácido láctico o de ácido glicólico sus respectivos oligómeros,
- β) a una etapa de policondensación de ácido láctico o de ácido glicólico, en donde sus respectivos oligómeros se producen a partir de ácido láctico o de ácido glicólico, y/o
- γ) a los oligómeros obtenidos a partir de una etapa de policondensación del ácido láctico o del ácido glicólico, y la mezcla de oligómeros resultante se alimenta a la despolimerización ciclizante (etapa b)).

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la lactida o la glicolida obtenidas por despolimerización ciclizante (etapa b)) se mezclan con lactida o glicolida obtenidas por policondensación de ácido láctico o de ácido glicólico para dar oligómeros y despolimerización ciclizante de estos oligómeros.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la lactida obtenida según la etapa b), comparada con la lactida obtenida directamente en la etapa b),

- α) se separa en una fracción empobrecida en meso-lactida y una fracción enriquecida en meso-lactida, o

(β) se separa en una fracción enriquecida en L-lactida, una fracción enriquecida en D-lactida y/o una fracción enriquecida en meso-lactida, en donde la concentración de estos componentes en la fracción es ≥ 50 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso, de manera particularmente preferente ≥ 98 % en peso.

- 5 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**
 α) los oligómeros antes de la etapa b) y/o
 β) la lactida o la glicolida obtenida tras la etapa b)
 son sometidos a una purificación, en particular a una purificación por destilación y/o a una recristalización.
- 10 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la PLA o la PGA se introducen en la etapa a) en estado fundido o se funden durante la etapa a).
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo de forma continua.
- 15 14. Procedimiento para la producción de PLA o de PGA, en el que la lactida o la glicolida se convierten en PLA o PGA en una polimerización de apertura de anillo,
caracterizado
porque primero se lleva a cabo un procedimiento de recuperación según una de las reivindicaciones anteriores y al menos parte o la totalidad de la lactida o de la glicolida usadas para la polimerización de apertura de anillo se ha producido según el procedimiento de recuperación según una de las reivindicaciones anteriores.
- 20 15. Dispositivo para la recuperación en continuo de lactida a partir de PLA o de glicolida a partir de PGA, que comprende
- 25 a) un dispositivo (1) para fundir PLA o PGA y/o un dispositivo para suministrar una masa fundida de PLA o de PGA, en donde el dispositivo (1) para fundir es una extrusora o una rejilla de fusión,
 b) un dispositivo de hidrólisis (2) dispuesto a continuación del dispositivo (1) de fusión y/o del dispositivo de suministro de una masa fundida de PLA o de PGA, para llevar a cabo una hidrólisis parcial de las masas fundidas de PLA o de PGA para dar oligómeros de PLA o de PGA, teniendo el dispositivo de hidrólisis (2) una
- 30 sección de tubo calentable, y
 c) un reactor de despolimerización (9) dispuesto a continuación del dispositivo de hidrólisis (2), que está realizado como evaporador de circulación, evaporador de película descendente, evaporador de capa fina o como una combinación de dos o tres de estos tipos de construcción.
- 35 16. Dispositivo según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el dispositivo de hidrólisis (2) está conectado al dispositivo (1) de fusión y/o al dispositivo para suministrar una masa fundida de PLA o de PGA a través de un conducto de masa fundida para la masa fundida.
- 40 17. Dispositivo según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el dispositivo para suministrar una masa fundida de PLA o de PGA es un conducto de masa fundida y/o una bomba de masa fundida, y/o la sección de tubería calentable del dispositivo de hidrólisis (2) tiene elementos mezcladores estáticos calentables o no calentables (3).
- 45 18. Dispositivo según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el dispositivo de hidrólisis (2) dispone de
 α) una posibilidad de entrada (4) para un medio hidrolizante, que preferentemente desemboca en la alimentación de masa fundida del dispositivo de hidrólisis (2), y/o
 β) una posibilidad de entrada (6) para un catalizador de despolimerización, que preferentemente desemboca en la descarga de masa fundida del dispositivo de hidrólisis (2).
- 50 19. Dispositivo según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el reactor de despolimerización (9) tiene un dispositivo de descarga (10) a través del cual se puede descargar la masa fundida que no ha reaccionado.
- 55 20. Dispositivo según una de las reivindicaciones 15 a 19, **caracterizado porque** el reactor de despolimerización (9) tiene una salida para vapores de lactida o de glicolida dispuesta en el lado de la cabeza, que desemboca en un dispositivo de condensación (12) para vapores de lactida o de glicolida.
- 60 21. Dispositivo según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** un dispositivo de almacenamiento (11) de lactida o de glicólido y/o un dispositivo de purificación de lactida o de glicólido está conectado a continuación del dispositivo de condensación (12).
22. Dispositivo según una de las reivindicaciones 16 a 21, **caracterizado porque** entre el dispositivo de hidrólisis (2) y el reactor de despolimerización (9) está dispuesto un reactor de policondensación para la producción de oligómeros de PLA o de PGA por medio de policondensación de ácido láctico o de ácido glicólico, en donde la salida del dispositivo de hidrólisis (2) desemboca antes, en o después del reactor de policondensación.
- 65

23. Dispositivo según una de las reivindicaciones 15 a 22, **caracterizado porque** la salida del reactor de despolimerización (9) converge con la salida de un reactor, que en una primera etapa produce oligómeros de PLA o de PGA mediante policondensación de ácido láctico o de ácido glicólico, y que en una segunda etapa produce lactida o glicolida a partir de estos oligómeros de PLA o de PGA mediante despolimerización ciclizante.

5

24. Dispositivo para la producción de PLA o de PGA por polimerización de apertura de anillo de lactida o de glicolida, que comprende un dispositivo para la recuperación continua de lactida a partir de residuos de PLA o de glicolida a partir de residuos de PGA según una de las reivindicaciones 15 a 23 y, a continuación del mismo, un dispositivo de polimerización de apertura de anillo.

10

Figura 1

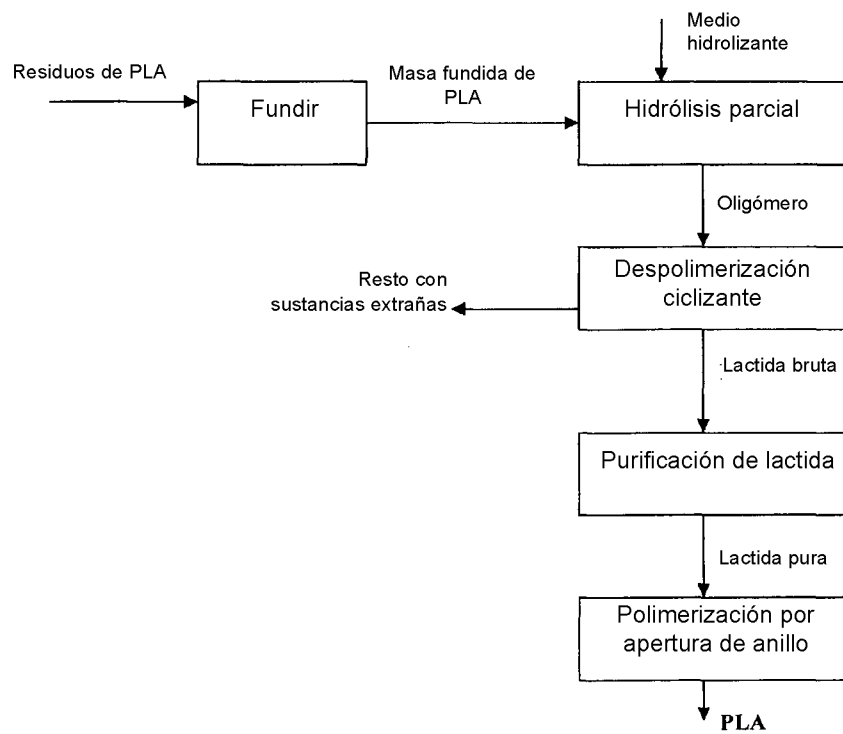


Figura 2

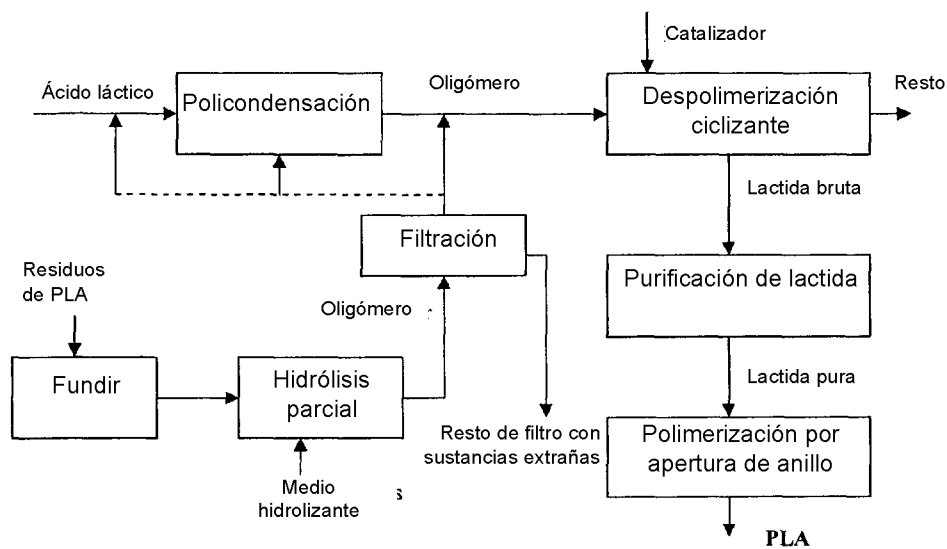


Figura 3

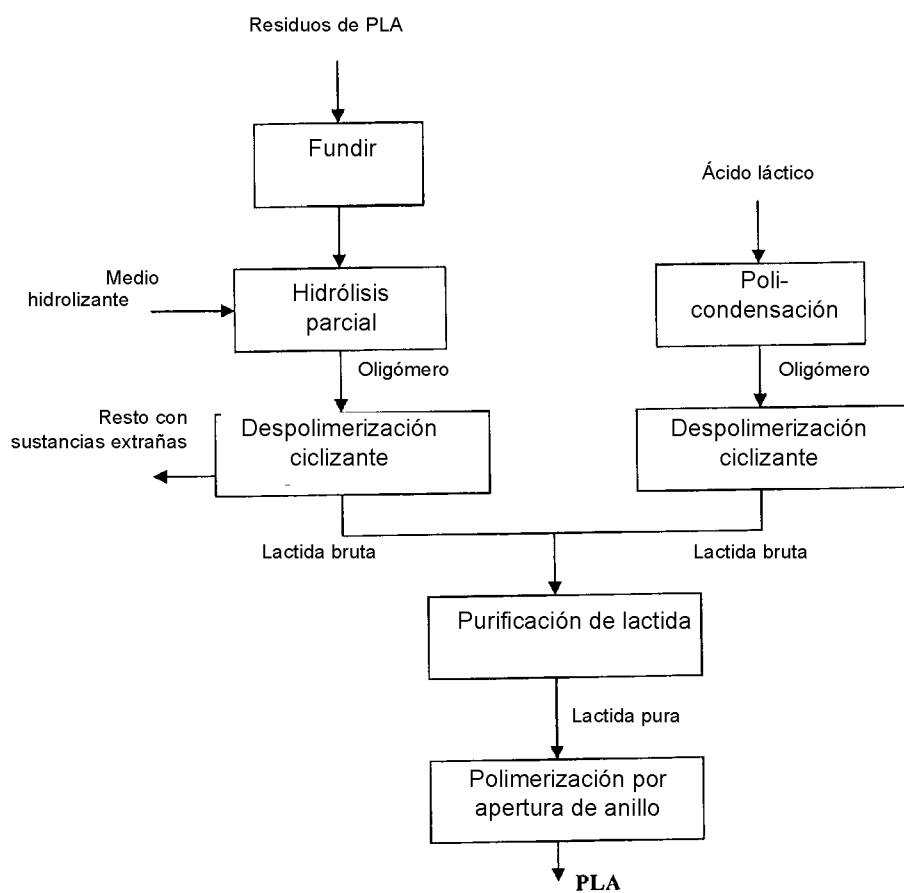


Figura 4

