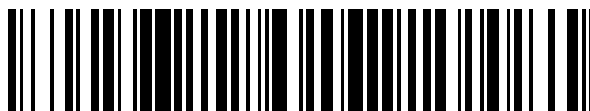


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 128**

51 Int. Cl.:

C07C 51/47 (2006.01)
C07C 51/44 (2006.01)
C07C 59/08 (2006.01)
C08G 63/06 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
C12P 7/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2013** **PCT/JP2013/064004**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013** **WO13176101**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2013** **E 13793821 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020** **EP 2853525**

54 Título: **Procedimiento de producción de ácido láctico**

30 Prioridad:

22.05.2012 JP 2012116276

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2020

73 Titular/es:

TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 103-8666, JP

72 Inventor/es:

KAWAMURA, KENJI;
ITO, MASATERU y
YAMADA, KATSUSHIGE

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 792 128 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 de producción de ácido láctico

5 SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ácido láctico mediante separación del ácido láctico del glicerol en una solución acuosa de ácido láctico.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

El ácido láctico se aplica ampliamente, no sólo a utilizaciones tales como alimentos y productos farmacéuticos, sino también a utilizaciones industriales, tales como material monomérico para plásticos biodegradables, y existe una demanda creciente. Se sabe que el ácido 2-hidroxipropiónico, es decir, el ácido láctico, se produce mediante fermentación por microorganismos, en la que los microorganismos convierten sustratos que contienen hidratos de carbono, tales como la glucosa, en ácido láctico. El ácido láctico se divide en isómeros ópticos, el isómero (L) y el isómero (D), según la configuración del sustituyente del carbono en la posición α del grupo carbonilo. Al seleccionar adecuadamente el microorganismo para la fermentación microbiana, se puede producir selectivamente ácido láctico (L) o (D), o se puede producir ácido láctico como una mezcla del isómero (L) y el isómero (D) (cuerpo racémico).

En general, la producción de ácido láctico mediante fermentación microbiana se lleva a cabo a la vez que se mantiene un pH apropiado para la fermentación microbiana, mediante la adición de una sustancia alcalina (por ejemplo, hidróxido de calcio) al medio de cultivo. La mayor parte del ácido láctico producido como sustancia ácida mediante la fermentación microbiana surge en el caldo fermentado como una sal de ácido láctico (por ejemplo, lactato de calcio) mediante la adición de una sustancia alcalina. En los casos en los que el ácido láctico se utiliza como monómero para un plástico, el ácido láctico a utilizar es, preferentemente, ácido láctico libre obtenido mediante la adición de una sustancia ácida (por ejemplo, ácido sulfúrico) al caldo fermentado después de completar la fermentación. Sin embargo, el caldo fermentado de ácido láctico obtenido mediante fermentación microbiana contiene, además del ácido láctico como producto de interés, ácidos orgánicos y sus sales, proteínas, aminoácidos y compuestos no iónicos, tales como el glicerol, como impurezas. En los casos en los que el ácido láctico se utiliza como monómero para un plástico, el ácido láctico se debe separar de estas impurezas.

Por ejemplo, como un procedimiento para eliminar impurezas de una solución acuosa de ácido láctico derivada de un caldo fermentado de ácido láctico, obtenido mediante fermentación microbiana, el documento de Patente 1 da a conocer un procedimiento en el que una solución acuosa de ácido láctico se somete a un tratamiento de intercambio iónico para eliminar los componentes iónicos y, a continuación, el líquido procesado se somete a destilación. Como un procedimiento para eliminar las impurezas no iónicas, el documento de Patente 2 da a conocer un procedimiento en el que el ácido láctico contenido en una solución acuosa de ácido láctico se adsorbe en una resina de intercambio iónico y, posteriormente, se eluye de la misma para eliminar el glicerol, que es una impureza contenida en la solución acuosa de ácido láctico (sin embargo, los ejemplos en el documento de Patente 2 no describen un ejemplo en el que el ácido láctico se adsorba en una resina de intercambio iónico y, posteriormente, se eluya de la misma). El documento de Patente 3 da a conocer un procedimiento en el que una solución de ácido láctico se purifica mediante cuatro etapas diferentes, la primera etapa es nanofiltración, la segunda etapa es cristalización, en la que la temperatura de cristalización es de 20 °C, la tercera etapa es destilación y la última etapa es separación mediante intercambio iónico.

DOCUMENTOS DEL ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

[Documentos de Patente]

[Documento de Patente 1] Solicitud de Patente PCT traducida al japonés abierta a inspección pública 2001-506274

[Documento de Patente 2] Patente JP 2006-75133 A

[Documento de Patente 3] Patente JP 2012-012322 A

55 CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

PROBLEMAS A RESOLVER MEDIANTE LA INVENCION

Para separar el ácido láctico del glicerol, que es una impureza no iónica contenida en una solución acuosa de ácido láctico, existe un procedimiento en el que, tal como se ha descrito anteriormente, el ácido láctico contenido en la solución acuosa de ácido láctico se adsorbe en una resina de intercambio iónico y, posteriormente, se eluye de la misma para eliminar la impureza, el glicerol. Sin embargo, dado que permitir que una gran cantidad de ácido láctico se adsorba en una resina de intercambio iónico requiere de una gran cantidad de resina de intercambio iónico, se cree que existen problemas tales como la necesidad de equipos grandes.

En vista de esto, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para separar el ácido láctico de una solución acuosa de ácido láctico que contiene glicerol como impureza, procedimiento que permita la producción simple y económica de ácido láctico, en el que se reduzca el glicerol.

5 MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

Como resultado de un estudio intensivo para resolver el problema anterior, los inventores de la presente invención descubrieron que el glicerol, que es una impureza no iónica contenida en una solución acuosa de ácido láctico, se puede adsorber en una resina de intercambio iónico, completando de este modo la presente invención.

Es decir, la presente invención está constituida por los puntos (1) a (5) siguientes.

(1) Un procedimiento para producir ácido láctico, comprendiendo el procedimiento la etapa de eliminar el glicerol de una solución acuosa de ácido láctico que contiene glicerol como impureza utilizando una resina de intercambio iónico, en el que el glicerol contenido en la solución acuosa de ácido láctico se adsorbe en la resina de intercambio iónico, y la resina de intercambio iónico es una resina de intercambio iónico de ácido fuerte.

(2) El procedimiento para producir ácido láctico, según el punto (1), en el que la concentración de ácido láctico en la solución acuosa de ácido láctico no es inferior al 20 % en peso.

(3) El procedimiento para producir ácido láctico, según los puntos (1) o (2), que comprende la etapa de destilar la solución acuosa de ácido láctico después de la eliminación de glicerol utilizando la resina de intercambio iónico de ácido fuerte.

(4) Un procedimiento para producir ácido poliláctico, comprendiendo el procedimiento una etapa de obtención de ácido láctico, según cualquiera de los puntos (1) a (3), y una etapa de polimerización de dicho ácido láctico.

(5) Un procedimiento para producir ácido poliláctico, según el punto (4), en el que dicha polimerización es policondensación por deshidratación directa.

EFFECTO DE LA INVENCION

Mediante la presente invención, el glicerol contenido como una impureza en una solución acuosa de ácido láctico se puede reducir de manera efectiva y económica mediante una operación simple, y se puede producir ácido láctico adecuado para la producción de poli(ácido láctico) excelente en punto de fusión y termoestabilidad.

MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

El procedimiento para producir ácido láctico de la presente invención comprende la etapa de eliminar el glicerol de una solución acuosa de ácido láctico que contiene glicerol como impureza utilizando una resina de intercambio iónico, en el que el glicerol contenido en la solución acuosa de ácido láctico se adsorbe en la resina de intercambio iónico, y la resina de intercambio iónico es una resina de intercambio iónico de ácido fuerte. La presente invención se describe a continuación con más detalle.

En la presente invención, la "solución acuosa de ácido láctico que contiene glicerol como impureza" significa una solución acuosa que contiene ácido láctico como componente principal, y glicerol como impureza. El origen de la solución acuosa de ácido láctico no está limitado, siempre que la solución contenga glicerol como impureza, y la solución puede ser una solución acuosa de ácido láctico obtenida mediante síntesis orgánica, o puede ser un líquido de cultivo de fermentación de ácido láctico obtenido en sí mismo mediante fermentación microbiana o un líquido de cultivo de fermentación de ácido láctico procesado a través de una pluralidad de etapas de separación/purificación. Dado que el ácido láctico es una sustancia iónica, el ácido láctico puede estar presente como ácido láctico libre, como una sal de ácido láctico, o como ambos en estado de equilibrio, en una solución acuosa de ácido láctico que contiene glicerol como impureza. Tal como se describe más adelante, el efecto de la eliminación de glicerol mediante la presente invención es elevado en los casos en los que el ácido láctico está presente como ácido láctico libre. El ácido láctico y el glicerol contenidos en una solución acuosa de ácido láctico se pueden cuantificar mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, *High-Performance Liquid Chromatography*).

En la etapa de eliminar el glicerol contenido en una solución acuosa de ácido láctico utilizando la resina de intercambio iónico de ácido fuerte anterior, el glicerol contenido en la solución acuosa de ácido láctico descrita anteriormente se adsorbe en dicha resina de intercambio iónico. Una resina de intercambio iónico es una resina sintética, y tiene una estructura que se ioniza como un grupo iónico en una parte de la estructura molecular. Por lo tanto, la resina muestra acción de intercambio iónico con componentes iónicos en un disolvente. Por lo tanto, en general, las resinas de intercambio iónico se utilizan con el propósito de adsorción de componentes iónicos en soluciones. La presente invención se caracteriza por el descubrimiento de que el glicerol, que es un componente no iónico, en una solución acuosa de ácido láctico, que es una solución que tiene polaridad elevada, se adsorbe en una resina de intercambio iónico de ácido fuerte.

La resina de intercambio iónico utilizada puede ser una resina conocida. Entre los ejemplos específicos de la resina de intercambio iónico se incluyen "Amberlite" (marca registrada) (fabricada por The Dow Chemical Company), "Diaion" (marca registrada) (fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) y "Duolite" (marca registrada) (fabricada

por Rohm and Haas Company), que están disponibles en el mercado. La resina de intercambio es una resina ácida (resina de intercambio catiónico). En particular, se usan resinas de intercambio iónico de ácido fuerte, según la presente invención, dado que son excelentes en capacidad de adsorción de glicerol, y son especialmente preferentes las resinas de intercambio iónico de ácido fuerte de tipo H. Estas resinas de intercambio iónico pueden ser las denominadas resinas de tipo gel o las resinas de tipo poroso. Entre los ejemplos específicos de las resinas de intercambio iónico de ácido fuerte se incluyen: "Diaion" (marca registrada) SK1B, SK1BH, SK110, SK112, PK216, PK216H, PK218, PK220, PK228, PK228H, UBK08, UBK10, UBK12, UBK530, UBK550, UBK535 y UBK555, fabricadas por Mitsubishi Chemical Corporation; "Amberlite" (marca registrada) IR120B Na, IR120 H, IR124 Na, 200CT Na, 200CT H, 252 Na y 252 Na, fabricadas por The Dow Chemical Company; y "Duolite" (marca registrada) C20J, C20LF, C255LFH, C26A y C26TRH, fabricadas por Rohm and Haas Company.

El procedimiento para poner en contacto la solución acuosa de ácido láctico con la resina de intercambio iónico de ácido fuerte puede ser el procedimiento discontinuo (procedimiento de tanque agitado) o el procedimiento de columna (procedimiento de flujo de lecho fijo). En vista de la capacidad de operación, es preferente el procedimiento de columna. El caudal de la solución acuosa de ácido láctico en los casos de tratamiento de intercambio iónico utilizando una columna de resina de intercambio iónico no está limitado y, generalmente, puede ser un caudal que puede alcanzar una velocidad espacial (SV, *Space Velocity*) por unidad de volumen de la resina de intercambio iónico de 0,1 a 20 h⁻¹. La temperatura a la cual la solución acuosa de ácido láctico se pone en contacto con la columna de resina de intercambio iónico no está limitada y, preferentemente, la columna se puede utilizar a temperatura normal.

La resina de intercambio iónico utilizada para la eliminación de glicerol se puede regenerar lavando con agua. La regeneración de una resina de intercambio iónico que adsorbe un componente iónico requiere, generalmente, lavado con un reactivo líquido, tal como un ácido o álcali. Por el contrario, una resina de intercambio iónico que adsorbe glicerol, que es un componente no iónico, se puede regenerar lavando con agua con una polaridad elevada. De este modo, se puede reducir el coste del líquido reactivo necesario para la regeneración de la resina de intercambio iónico. El agua que se utilizará para la regeneración de la resina no está limitada. En los casos en los que se utiliza agua que contiene una gran cantidad de un componente iónico, el componente iónico provoca la adsorción del componente iónico en grupos funcionales en la superficie de la resina de intercambio iónico, lo que produce un efecto de adsorción del glicerol disminuido. De este modo, preferentemente, se puede aplicar el lavado con agua desionizada.

En los casos en los que la solución acuosa de ácido láctico, que se proporcionará para la etapa que utiliza la resina de intercambio iónico anterior, sea un caldo fermentado de ácido láctico obtenido mediante fermentación microbiana, el caldo fermentado contiene, generalmente, una sustancia alcalina añadida para el ajuste del pH durante el cultivo. Por lo tanto, el ácido láctico en el caldo fermentado de ácido láctico está presente, generalmente, como una sal de ácido láctico. En estos casos, como pretratamiento antes del tratamiento con resina de intercambio iónico de la solución acuosa de ácido láctico, preferentemente, la sal de ácido láctico en el caldo fermentado de ácido láctico se convierte en ácido láctico libre. Entre los ejemplos específicos de la sal de ácido láctico se incluyen lactato de litio, lactato de sodio, lactato de potasio, lactato de calcio, lactato de magnesio, lactato de aluminio y lactato de amonio, y mezclas de dos o más de las mismas. En los casos en los que un líquido de cultivo de fermentación de ácido láctico que contiene ácido láctico como una sal de ácido láctico se trata con una resina de intercambio iónico, los grupos funcionales en la superficie de la resina de intercambio iónico se utilizan, preferentemente, para la conversión de la sal de ácido láctico en ácido láctico libre, lo que da como resultado un efecto de adsorción del glicerol disminuido. De este modo, preparando de manera preliminar una solución acuosa de ácido láctico libre antes del tratamiento con resina de intercambio iónico, se puede aumentar el efecto de eliminación del glicerol.

Como un procedimiento para obtener ácido láctico libre a partir de una sal de ácido láctico, se puede utilizar un procedimiento mediante la adición de una sustancia ácida. La sustancia ácida no está limitada, y se pueden utilizar ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido nítrico, o similares. En vista de formar la sal insoluble descrita más adelante, se utiliza, preferentemente, ácido sulfúrico. Es preferente añadir una sustancia ácida a la solución acuosa de sal de ácido láctico para provocar la conversión en una solución acuosa de ácido láctico libre, mientras se elimina el componente catiónico de la sal de ácido láctico como una sal insoluble. Al añadir una sustancia ácida a la solución acuosa de la sal de ácido láctico para provocar la precipitación del componente catiónico en la solución y, posteriormente, realizar la separación sólido-líquido por filtración, se puede obtener una solución acuosa de ácido láctico libre de la que se han eliminado los iones catiónicos derivados de la sal de ácido láctico. El procedimiento de separación sólido-líquido de la sal insoluble no está limitado, y se puede aplicar un procedimiento conocido por los expertos en la materia, tal como filtración a través de papel de filtro cualitativo o centrifugación.

Antes del tratamiento de la solución acuosa de ácido láctico con una resina de intercambio iónico, la solución se puede someter a la etapa de eliminar las sales disueltas en ella. La eliminación de sales disueltas en la solución acuosa de ácido láctico puede aumentar el efecto de adsorción del glicerol en la etapa que utiliza una resina de intercambio iónico. El procedimiento de eliminación de sales disueltas en la solución acuosa de ácido láctico no está limitado, y se puede aplicar tratamiento de intercambio iónico o tratamiento de filtración por membrana. En la presente memoria descriptiva, el tratamiento de intercambio iónico significa la eliminación de componentes iónicos

(tales como sales inorgánicas) en la solución acuosa de ácido láctico, y el propósito de este tratamiento es diferente del propósito de la eliminación del glicerol como impureza en la solución acuosa de ácido láctico utilizando una resina de intercambio iónico en la presente invención.

La membrana utilizada en el tratamiento de filtración por membrana no está limitada, siempre que permita la penetración del ácido láctico mientras bloquea las sales. Preferentemente, la membrana es una membrana de nanofiltración. Una membrana de nanofiltración se denomina también nanofiltro (membrana de nanofiltración, membrana NF) y se define, generalmente, como una "membrana que permite la penetración de iones monovalentes, pero bloquea los iones divalentes". Se considera que la membrana tiene huecos finos que tienen tamaños de, aproximadamente, varios nanómetros, y se utiliza principalmente para bloquear partículas finas, moléculas, iones y sales en el agua. Entre los ejemplos del material de la membrana de nanofiltración que se puede utilizar se incluyen materiales macromoleculares, tales como polímeros de acetato de celulosa, poliamidas, poliésteres, poliimidas y polímeros de vinilo. La membrana no está limitada a una membrana constituida por sólo uno de los materiales, y puede ser una membrana que comprende una pluralidad de materiales de membrana. En términos de la estructura de la membrana, la membrana puede ser una membrana asimétrica que tiene una capa densa en, como mínimo, un lado de la membrana, en la que están presentes microporos que tienen tamaños de poro que aumentan gradualmente en la dirección desde la capa densa hacia el interior de la membrana o hacia el otro lado de la membrana, o una membrana de material compuesto que tiene una capa funcional muy delgada formada por otro material en la capa densa de la membrana asimétrica. Entre los ejemplos de la membrana compuesta que se puede utilizar se incluyen la membrana compuesta descrita en la Patente JP 62-201606 A, que tiene una membrana de nanofiltración compuesta por una capa funcional de poliamida sobre una membrana de soporte que comprende polisulfona como material de membrana.

En general, una membrana de nanofiltración se utiliza como un elemento de membrana enrollada en espiral, y la membrana de nanofiltración utilizada en la presente invención también se utiliza, preferentemente, como un elemento de membrana enrollada en espiral. Entre los ejemplos preferentes específicos del elemento de membrana de nanofiltración se incluyen "GEsepa" (marca registrada), fabricado por GE Osmonics; NF99 y NF99HF, fabricado por Alfa-Laval; NF-45, NF-90, NF-200 y NF-400, fabricados por Filmtec Corporation; y SU-210, SU-220, SU-600 y SU-610, que son elementos de membrana de nanofiltración fabricados por Toray Industries, Inc., que tienen la UTC60 fabricada por el mismo fabricante.

La concentración de ácido láctico en la solución acuosa de ácido láctico que se va a someter a la etapa utilizando una resina de intercambio iónico no está limitada. En los casos en los que la concentración de ácido láctico en la solución acuosa de ácido láctico es inferior al 20 % en peso, la inhibición de la adsorción del glicerol a la resina de intercambio iónico se produce debido al agua de polaridad elevada. Por lo tanto, es preferente concentrar la solución hasta una concentración de ácido láctico no inferior al 20 % en peso, mediante una operación de concentración antes del tratamiento con una resina de intercambio iónico. Por otro lado, en los casos en los que la concentración de ácido láctico en la solución acuosa de ácido láctico sea superior al 90 % en peso, la solución acuosa de ácido láctico tiene una viscosidad elevada y, por lo tanto, la fluidez y capacidad de operación de la solución acuosa de ácido láctico durante la etapa de resina de intercambio iónico son insatisfactorias. Por lo tanto, el tratamiento con resina de intercambio iónico se lleva a cabo, preferentemente, a una concentración de ácido láctico no superior al 90 % en peso.

Entre los ejemplos del procedimiento para concentrar la solución acuosa de ácido láctico se incluyen la vaporización de agua calentando a presión reducida con un concentrador, tal como un evaporador, y el aumento de la concentración de ácido láctico utilizando una membrana de ósmosis inversa. En vista de reducir la energía requerida para la concentración, es preferente un procedimiento de concentración que utilice una membrana de ósmosis inversa. En la presente memoria descriptiva, la membrana de ósmosis inversa significa una membrana de filtración que puede separar iones y moléculas de bajo peso molecular mediante filtración, utilizando como fuerza impulsora una diferencia de presión mayor que la presión osmótica del líquido no tratado. La concentración de la solución acuosa de ácido láctico utilizando una membrana de ósmosis inversa se puede llevar a cabo permitiendo que el agua en la solución acuosa de ácido láctico penetre en el lado de permeado de la membrana de ósmosis inversa, obteniéndose de este modo una solución acuosa de ácido láctico con una concentración de ácido láctico aumentada en el lado de la alimentación.

Entre los ejemplos del material de membrana de la membrana de ósmosis inversa que se puede utilizar para la concentración de la solución acuosa de ácido láctico se incluyen materiales macromoleculares, tales como polímeros de acetato de celulosa, poliamidas, poliésteres, poliimidas y polímeros de vinilo, que, generalmente, están disponibles en el mercado. La membrana no está limitada a una membrana constituida por sólo uno de los materiales, y puede ser una membrana que comprende una pluralidad de materiales de membrana. En términos de la estructura de la membrana, la membrana puede ser una membrana asimétrica que tiene una capa densa en, como mínimo, un lado de la membrana, en la que están presentes microporos que tienen tamaños de poro que aumentan gradualmente en la dirección desde la capa densa hacia el interior de la membrana o hacia el otro lado de la membrana, o una membrana de material compuesto que tiene una capa funcional muy delgada formada por otro material sobre la capa densa de la membrana asimétrica. Entre los ejemplos de la forma de la membrana de

ósmosis inversa que se puede utilizar, según sea apropiado, se incluyen la membrana plana, la membrana enrollada en espiral y la membrana de fibras huecas.

Entre los ejemplos específicos de la membrana de ósmosis inversa se incluyen UTC-70, SU-710, SU-720, SU-720F, SU-710L, SU-720L, SU-720LF, SU-720R, SU-710P, SU-720P, SU-810, SU-820, SU-820L, SU-820FA, SU-610, SU-620, TM800, TM800C, TM800A, TM800H, TM800E y TM800L, que son membranas de ósmosis inversa de poliamida fabricadas por Toray Industries, Inc.; SC-L100R, SC-L200R, SC-1100, SC-1200, SC-2100, SC-2200, SC-3100, SC-3200, SC-8100 y SC-8200, que son membranas de ósmosis inversa de acetato de celulosa fabricadas por Toray Industries, Inc.; NTR-759HR, NTR-729HF, NTR-70SWC, ES10-D, ES20-D, ES20-U, ES15-D, ES15-U y LF10-D, fabricadas por Nitto Denko Corporation; RO98pHt, RO99, HR98PP, CE4040C-30D, NF99 y NF99HF, fabricadas por Alfa-Laval; GE Sepa, OSMO BEV NF Series, HL Series, Duraslick Series, MUNI NF Series, CK Series, DK Series, Seasoft Series y Duratherm HWS Series, fabricadas por GE; SelRO Series, fabricada por KOCH; y BW30-4040, TW30-4040, XLE-4040, LP-4040, LE-4040, SW30-4040, SW30HRLE-4040, NF45, NF90, NF200 y NF400, fabricadas por FilmTec Corporation.

En la presente invención, se puede obtener ácido láctico altamente puro, en el que el glicerol se reduce adicionalmente sometiendo posteriormente la solución acuosa de ácido láctico, obtenida mediante la etapa de resina de intercambio iónico, a una etapa de destilación. La concentración de ácido láctico en la solución acuosa de ácido láctico que se someterá a la etapa de destilación no está limitada, y se puede destilar la solución acuosa de ácido láctico obtenida en sí misma mediante el tratamiento con resina de intercambio iónico, o la solución acuosa de ácido láctico se puede someter al tratamiento utilizando un evaporador o a la etapa de concentración descrita anteriormente utilizando una membrana de ósmosis inversa, antes de la destilación. En los casos en los que la concentración de ácido láctico en la solución sea demasiado baja, se necesita un equipo de destilación grande, mientras que en los casos en los que la concentración sea demasiado elevada, se puede producir oligomerización, lo que conduce a un rendimiento bajo. De este modo, la destilación se puede llevar a cabo adecuadamente en los casos en los que la concentración de ácido láctico sea del 50 al 95 % en peso, preferentemente, del 60 al 90 % en peso. La etapa de destilación se lleva a cabo a una presión reducida de no menos de 1 Pa y no más de la presión atmosférica (presión normal, aproximadamente 101 kPa). En los casos en los que la etapa se lleva a cabo a una presión reducida de 10 Pa a 30 kPa, la temperatura de destilación puede ser más baja, lo cual es más preferente. La temperatura de destilación, en los casos en los que la etapa se realiza a presión reducida, es de 20 °C a 200 °C pero, en los casos en los que la destilación se realiza a una temperatura no inferior a 180 °C, se puede producir la racemización del ácido láctico por la influencia de impurezas. Por lo tanto, la destilación de ácido láctico se puede llevar a cabo, preferentemente, a una temperatura de 50 °C a 180 °C, más preferentemente, de 60 °C a 150 °C. Dado que es probable que el ácido láctico experimente oligomerización en condiciones de deshidratación (por calentamiento y/o a presión reducida) debido a su estructura, el tiempo de residencia, preferentemente, es lo más corto posible. Por consiguiente, se utiliza como evaporador, preferentemente, un evaporador de película, tal como un evaporador de película descendente o un evaporador de película limpia, dado que permite conseguir la destilación en un tiempo corto y, por lo tanto, puede aumentar la recuperación de ácido láctico.

El ácido poliláctico obtenido mediante polimerización del ácido láctico descrito anteriormente incluye un homopolímero de unidades de ácido L-láctico o unidades de ácido D-láctico; un copolímero de bloque de ácido poliláctico que contiene un segmento compuesto por una unidad de poli(ácido L-láctico) y un segmento compuesto por una unidad de poli(ácido D-láctico); y un copolímero con monómeros distintos del ácido láctico. En los casos en los que el ácido poliláctico sea un copolímero, entre los ejemplos de unidades monoméricas distintas del ácido láctico se incluyen compuestos de glicol, tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, heptanodiol, hexanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, glicerina, pentaeritritol, bisfenol A, polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol; ácidos dicarboxílicos, tales como ácido oxálico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido dodecanodioico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido naftalenodicarboxílico, bis(p-carboxifenil)metano, ácido antracenodicarboxílico, ácido difenil éter dicarboxílico, ácido sulfoisofáltico de sodio y ácido isoftálico de tetrabutilfosfonio; ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido glicólico, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxivalérico, ácido hidroxicaproico y ácido hidroxibenzoico; y lactonas, tales como caprolactona, valerolactona, propiolactona, undecalactona y 1,5-oxepan-2-ona. La cantidad de los otros componentes de copolimerización descritos anteriormente a copolimerizar es, preferentemente, del 0 al 30 % en moles, más preferentemente, del 0 al 10 % en moles, con respecto a los componentes monoméricos totales.

El procedimiento para producir el ácido poliláctico no está restringido, y se puede utilizar un procedimiento de producción general para el ácido poliláctico. Más específicamente, entre los ejemplos conocidos del procedimiento se incluyen el procedimiento de lactida en dos etapas, en el que la lactida, que es un dímero cíclico, se produce en primer lugar utilizando ácido láctico como materia prima y, posteriormente, se realiza la polimerización de apertura de anillo; y el procedimiento de polimerización directa de una sola etapa, en la que la materia prima se somete a policondensación por deshidratación directa en un disolvente. Cualquiera de los dos procedimientos puede ser utilizado.

En el procedimiento de lactida y el procedimiento de polimerización directa, el tiempo necesario para la polimerización se puede acortar utilizando un catalizador para la reacción de polimerización. Entre los ejemplos del

catalizador se incluyen metales, tales como estaño, zinc, plomo, titanio, bismuto, circonio, germanio, antimonio y aluminio, y derivados de los mismos. Los derivados son, preferentemente, alcóxidos, carboxilatos, carbonatos, óxidos y haluros de metal. Entre los ejemplos específicos de los derivados se incluyen cloruro de estaño, acetato de estaño, octilato de estaño, cloruro de zinc, óxido de plomo, carbonato de plomo, cloruro de titanio, alcoxitanio, óxido de germanio y óxido de circonio. Entre estos, son preferentes los compuestos de estaño, y son más preferentes el acetato de estaño y el octilato de estaño.

La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en presencia del catalizador anterior, habitualmente a una temperatura de 100 a 200 °C, aunque la temperatura varía dependiendo del tipo de catalizador. Para eliminar el agua producida por la reacción de polimerización, la reacción de polimerización se lleva a cabo, preferentemente, a presión reducida, y la presión es, preferentemente, no superior a 7 kPa, más preferentemente, no superior a 1,5 kPa.

Para la reacción de polimerización, un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo o grupos amino en la molécula se puede utilizar como un iniciador de la polimerización. Entre los ejemplos del compuesto que se utilizará como iniciador de la polimerización, que tiene dos o más grupos hidroxilo o grupos amino en la molécula, se incluyen polioles, tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sorbitol, poli(alcohol vinílico), poli(metacrilato de hidroxietilo) y poli(metacrilato de hidroxipropilo); y aminas polivalentes, tales como etilendiamina, propilendiamina, butanodiamina, hexanodiamina, dietilentriamina y melamina. Entre estos, los polioles son los más preferentes.

La cantidad de iniciador de la polimerización a añadir no está limitada y, preferentemente, se utiliza de 0,001 a 5 partes en peso, más preferentemente, de 0,01 a 3 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la materia prima utilizada (ácido L-láctico, ácido D-láctico, L,L-lactida o D,D-lactida).

En los casos en los que el ácido poliláctico se produce mediante el procedimiento de polimerización directa, el disolvente que se utilizará no está limitado, siempre que no afecte negativamente a la polimerización, y puede ser agua o un disolvente orgánico. Entre los ejemplos del disolvente orgánico se incluyen hidrocarburos aromáticos. Entre los ejemplos de los hidrocarburos aromáticos se incluyen tolueno, xileno, naftaleno, clorobenceno y difenil éter. En los casos en los que el ácido poliláctico se produce mediante el procedimiento de polimerización directa, la polimerización se puede promover mediante la eliminación del agua producida por la reacción de condensación hacia el exterior del sistema. El procedimiento de eliminación hacia el exterior del sistema es, preferentemente, la polimerización a presión reducida. Más específicamente, la presión es, preferentemente, no superior a 7 kPa, más preferentemente, no superior a 1,5 kPa.

EJEMPLOS

La presente invención se describe a continuación con más detalle por medio de ejemplos, pero la presente invención no queda limitada por los ejemplos siguientes.

Ejemplos 1 a 4

Ensayo de eliminación por adsorción de glicerol utilizando resina de intercambio iónico

Se añadieron 350 g de agua pura a 100 g de solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), para preparar una solución acuosa de ácido láctico al 20 % en peso, y la solución resultante se calentó a reflujo en un baño de aceite a 120 °C durante 5 horas, hidrolizando de este modo los oligómeros de ácido láctico en la solución acuosa para proporcionar una solución acuosa de monómeros de ácido láctico. Posteriormente, la solución acuosa de ácido láctico se concentró utilizando un evaporador rotatorio, y se añadió glicerol a la solución de manera que el glicerol estaba contenido al 5 % en peso con respecto al ácido láctico, para preparar una solución acuosa de ácido láctico al 75 % en peso que contenía glicerol. A 20 g de esta solución acuosa de ácido láctico, se le añadieron 2 g de una resina de intercambio iónico de ácido fuerte de tipo H "Diaion" (marca registrada) SK1BH (fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) (Ejemplo 1), 2 g de una resina de intercambio iónico de ácido fuerte de tipo Na "Diaion" (marca registrada) SK1B (fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) (Ejemplo 2), 2 g de una resina de intercambio iónico de base fuerte de tipo Cl "Amberlite" (marca registrada) IR410JCL (fabricada por The Dow Chemical Company) (Ejemplo 3) o 2 g de una resina de intercambio iónico de base débil de tipo OH "Diaion" (marca registrada) WA20 (fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) (Ejemplo 4), y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas a 300 rpm. La concentración de glicerol en la solución acuosa de ácido láctico se midió mediante cromatografía de líquidos de alta resolución antes y después del tratamiento con resina de intercambio iónico, y se calculó la proporción de eliminación por adsorción de glicerol, según el procedimiento de la ecuación 1 siguiente.

Proporción de eliminación por adsorción de glicerol (%) = $100 \times (\text{concentración de glicerol antes del tratamiento con resina de intercambio iónico (g/l)} - \text{concentración de glicerol después del tratamiento con resina de intercambio iónico (g/l)}) / \text{concentración de glicerol antes del tratamiento con resina de intercambio iónico (g/l)} \dots (\text{Ecuación 1})$

La concentración de glicerol en la solución acuosa de ácido láctico se midió utilizando cromatografía de líquidos de alta resolución (aparato fabricado por Shimadzu Corporation) en las siguientes condiciones. Los resultados se muestran en la tabla 1.

- 5 Columna: Shodex NH2P-50 4E (fabricada por Showa Denko K. K.)
 Fase móvil: acetonitrilo:agua = 3:1
 Caudal, 0,6 ml/min.
 Procedimiento de detección: detector de índice de refracción diferencial (RI)
 Temperatura de columna, 30 °C

10

Ejemplo comparativo 1

Ensayo de eliminación por adsorción de glicerol utilizando carbón activado

- 15 Se añadieron 350 g de agua pura a 100 g de solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), para preparar una solución acuosa de ácido láctico al 20 % en peso, y la solución resultante se calentó a reflujo en un baño de aceite a 120 °C durante 5 horas, hidrolizando de este modo los oligómeros de ácido láctico en la solución acuosa para proporcionar una solución acuosa de monómeros de ácido láctico. Posteriormente, la solución acuosa de ácido láctico se concentró utilizando un evaporador rotatorio, y se
- 20 añadió glicerol a la solución de manera que el glicerol estaba contenido al 5 % en peso con respecto al ácido láctico, para preparar una solución acuosa de ácido láctico al 75 % en peso que contenía glicerol. Se añadieron 0,1 g de carbón activado Shirasagi A (fabricado por Japan EnviroChemicals Ltd.) a 20 g de esta solución acuosa de ácido láctico, y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas a 300 rpm. Posteriormente, el carbón activado se separó por filtración utilizando papel de filtro cualitativo n.º 2 (fabricado por Advantec), para obtener una
- 25 solución acuosa de ácido láctico tratada con carbón activado. La proporción de eliminación por adsorción de glicerol después del tratamiento con carbón activado se calculó mediante el mismo procedimiento que en los ejemplos 1 a 4. Los resultados se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Adsorbente	Proporción de eliminación de glicerol (%)
Ejemplo 1	Resina de intercambio iónico de ácido fuerte tipo H	41,2
Ejemplo 2	Resina de intercambio iónico de ácido fuerte tipo Na	9,3
Ejemplo 3	Resina de intercambio iónico de base fuerte tipo Cl	2,5
Ejemplo 4	Resina de intercambio iónico de base débil tipo OH	2,3
Ejemplo comparativo 1	Carbón activado	0

30

Tal como se muestra en la tabla 1, se demostró que, al tratar una solución acuosa de ácido láctico que contenía glicerol utilizando una resina de intercambio iónico, se puede obtener una solución acuosa de ácido láctico en la que se reduce el glicerol, y que las resinas de intercambio iónico de ácido fuerte tienen un efecto de eliminación de glicerol especialmente elevado.

35

Ejemplos 5 a 9

Ensayo de dependencia de la eliminación de glicerol utilizando resina de intercambio iónico en la concentración de ácido láctico

40

Se añadieron 345,5 g de agua pura y 4,5 g de glicerol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a 100 g de solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), para preparar una solución acuosa de ácido láctico al 20 % en peso (concentración de glicerol con respecto al ácido láctico, 5 % en peso), y la solución resultante se calentó a reflujo en un baño de aceite a 120 °C durante 5 horas, hidrolizando de ese modo los oligómeros de ácido láctico en la solución acuosa para proporcionar una solución acuosa de monómeros de ácido láctico. Posteriormente, la solución acuosa de ácido láctico se concentró utilizando un evaporador rotatorio, de manera que la concentración de la solución acuosa de ácido láctico se convirtió en el 90 % en peso (Ejemplo 5), el 75 % en peso (Ejemplo 6), el 50 % en peso (Ejemplo 7), el 25 % en peso (Ejemplo 8) o el 10 % en peso (Ejemplo 9). Se añadieron 2 g de una resina de intercambio iónico de ácido fuerte de tipo H "Diaion" (marca registrada) SK1BH (fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) a 20 g de la solución acuosa de ácido láctico en cada concentración, y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas a 300 rpm. Se calculó la proporción de eliminación por adsorción de glicerol en cada muestra mediante el mismo procedimiento que en los ejemplos 1 a 4. Los resultados fueron tal como se muestran en la tabla 2. Se demostró que

50

cuanto mayor es la concentración de ácido láctico, es decir, cuanto menor es la concentración de agua, mejor es la proporción de eliminación por adsorción de glicerol.

[Tabla 2]

	Concentración de ácido láctico (%)	Proporción de eliminación de glicerol (%)
Ejemplo 5	90	71
Ejemplo 6	75	45
Ejemplo 7	50	20
Ejemplo 8	25	9
Ejemplo 9	10	2

5

Ejemplo 10

Ensayo de eliminación de glicerol utilizando resina de intercambio iónico regenerada con agua desionizada

10 Se añadieron 1.050 g de agua pura a 300 g de solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), para preparar una solución acuosa de ácido láctico al 20 % en peso, y la solución resultante se calentó a reflujo en un baño de aceite a 120 °C durante 5 horas, hidrolizando de este modo los oligómeros de ácido láctico en la solución acuosa para proporcionar una solución acuosa de monómeros de ácido láctico. Posteriormente, la solución acuosa de ácido láctico se concentró utilizando un evaporador rotatorio, y se

15 añadió glicerol a la solución, de manera que el glicerol estaba contenido al 5 % en peso con respecto al ácido láctico, para preparar una solución acuosa de ácido láctico al 75 % en peso que contenía glicerol. Se añadieron 2 g de una resina de intercambio iónico de ácido fuerte de tipo H "Diaion" (marca registrada) SK1BH (fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) a 200 g de esta solución acuosa de ácido láctico, y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas a 300 rpm. La resina de intercambio iónico se separó por filtración mediante

20 filtración por succión, para obtener una resina de intercambio iónico en la que se adsorbió el glicerol. La operación de añadir 10 g de agua desionizada a la resina de intercambio iónico recuperada, agitar la mezcla resultante a temperatura ambiente durante 30 minutos a 300 rpm y, posteriormente, retirar el líquido de lavado mediante decantación se repitió dos veces. A la resina de intercambio iónico lavada, se le añadieron nuevamente 20 g de solución acuosa de ácido láctico al 75 % en peso que contenía glicerol al 5 % en peso con respecto al ácido láctico,

25 y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas a 300 rpm. La concentración de glicerol en la solución acuosa de ácido láctico se midió mediante cromatografía de líquidos de alta resolución antes y después del tratamiento con resina de intercambio iónico. Como resultado, se encontró que la proporción de eliminación de glicerol fue del 40,6 %.

Ejemplo de referencia 1

Ensayo de eliminación de glicerol utilizando resina de intercambio iónico (sin regeneración con agua desionizada)

35 Se realizó un ensayo de eliminación de glicerol mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 10, excepto en que no se realizó el lavado con agua desionizada. La proporción de eliminación de glicerol mediante el tratamiento con resina de intercambio iónico fue del 4,7 %.

40 A partir de los resultados del ejemplo 10 y el ejemplo de referencia 1, se demostró que, sometiendo una resina de intercambio iónico que tiene glicerol adsorbido en la misma a lavado con agua desionizada, es posible la regeneración de la resina de intercambio iónico.

Ejemplo de referencia 2

Producción de ácido láctico mediante fermentación discontinua

45 Al realizar la fermentación discontinua, que es el modo de fermentación más típico utilizando un microorganismo, se evaluó la productividad del ácido láctico mediante la fermentación discontinua. Utilizando un medio de fermentación de ácido láctico, se realizó un ensayo de fermentación discontinua. El medio se utilizó después de la esterilización en autoclave (121 °C durante 15 minutos). Como microorganismo, se utilizó la cepa SW-1 de levadura de fermentación de ácido L-láctico descrita en la Patente WO2009/004922, y se evaluó la concentración de ácido láctico como producto mediante HPLC, tal como se describe a continuación.

Columna: Shim-Pack SPR-H (fabricada por Shimadzu Corporation)

Fase móvil: ácido p-toluenosulfónico 5 mM (caudal: 0,8 ml/min)

55 Solución de reacción: ácido p-toluenosulfónico 5 mM, Bis-Tris 20 mM, EDTA·2Na 0,1 mM (caudal: 0,8 ml/min)

Procedimiento de detección: conductividad eléctrica

Temperatura: 45 °C

Las condiciones de operación en el ejemplo de referencia 2 fueron las que se muestran a continuación.

Capacidad del recipiente de reacción (cantidad de medio de fermentación de ácido láctico): 2 (l)

5 Ajuste de temperatura: 30 (°C)

Velocidad de ventilación del recipiente de reacción: 0,2 (l/min)

Velocidad de agitación del recipiente de reacción: 400 (rpm)

Ajuste de pH: ajustado a pH 5 con hidróxido de calcio 1 N

- 10 La cepa SW-1 se cultivó durante toda la noche en 5 ml de medio de fermentación de ácido láctico en un tubo de ensayo (cultivo previo). El medio cultivado previamente se inoculó en 100 ml de medio de fermentación de ácido láctico recién preparado, y el cultivo se realizó en un matraz Sakaguchi de 500 ml durante 24 horas con agitación (cultivo previo). Posteriormente, se realizó un cultivo de fermentación mientras se ajustaban la temperatura y el pH. La cantidad de bacterias crecidas en este momento fue de 15, en términos de absorbancia a 600 nm. El líquido de fermentación de ácido láctico obtenido (concentración de ácido láctico, 30 g/l; concentración de glicerol, 1 g/l) se utilizó en los siguientes ejemplos.
- 15

Ejemplo 11

- 20 Ejemplo de producción de ácido láctico utilizando caldo fermentado de ácido láctico

(Obtención de ácido láctico libre mediante la adición de sustancia ácida)

- 25 Se añadió ácido sulfúrico concentrado (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) gota a gota a 40 l del caldo de cultivo fermentado obtenido en el ejemplo de referencia 2, con agitación, hasta un pH de 2,5. El sulfato de calcio precipitado se separó mediante filtración utilizando papel de filtro cualitativo n.º 2 (fabricado por Advantec), y se recogió el filtrado.

(Filtración a través de la membrana de nanofiltración)

- 30 La solución acuosa de ácido láctico recogida como el filtrado se filtró a través de un módulo de membrana de nanofiltración SU-610 (fabricado por Toray Industries, Inc.) a una presión de funcionamiento de 2,0 MPa, y se recogió el filtrado.

- 35 (Concentración de solución acuosa de ácido láctico)

El permeado obtenido a través de la membrana de nanofiltración se concentró utilizando un módulo de membrana de ósmosis inversa SU-810 (fabricado por Toray Industries, Inc.) y, posteriormente, se concentró mediante evaporación de agua a presión reducida (50 hPa) utilizando un evaporador rotatorio (fabricado por Tokyo Rikakikai), para obtener una solución acuosa de ácido láctico al 75 %. Como resultado del análisis de la concentración de glicerol de la misma manera que en el ejemplo 1 mediante cromatografía de líquidos de alta resolución, se descubrió que la concentración de glicerol con respecto al ácido láctico era del 2,0 % en peso.

40

(Eliminación por adsorción de glicerol mediante tratamiento con resina de intercambio iónico)

- 45 A una columna rellena con 25 ml de una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte "Diaion" (marca registrada) SK1B (fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) preparada de manera preliminar como de tipo H, se suministraron 500 ml de la solución acuosa concentrada de ácido láctico a 2 SV/h, y se recogió el eluido. La concentración de glicerol en la solución acuosa de ácido láctico se midió en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 2 mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (aparato fabricado por Shimadzu Corporation) antes y después del tratamiento con resina de intercambio iónico. Como resultado, se descubrió que la concentración de glicerol con respecto al ácido láctico disminuyó al 1,2 % en peso. A partir de estos resultados, se descubrió que el glicerol se puede reducir eficientemente mediante el tratamiento con una resina de intercambio iónico.
- 50

- 55 (Destilación a presión reducida)

Al someter 200 g de la solución acuosa de ácido láctico tratada utilizando la resina de intercambio iónico a destilación a presión reducida a 133 Pa a 130 °C, se obtuvieron 156 g de ácido láctico. Se añadió agua pura al ácido láctico resultante, para preparar una solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso. La concentración de glicerol en la solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso se midió utilizando "F-kit Glycerol" (fabricado por Roche Diagnostics). Como resultado, se descubrió que el contenido de glicerol en la solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso era de 17 ppm.

60

Ejemplo comparativo 2

Ejemplo de producción de ácido láctico utilizando caldo fermentado de ácido láctico como materia prima

- 5 Se produjo ácido láctico mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 11, excepto en que no se llevó a cabo la eliminación por adsorción de glicerol mediante tratamiento con resina de intercambio iónico y, como resultado de la destilación a presión reducida, se obtuvieron 146 g de ácido láctico. Se añadió agua al ácido láctico obtenido para proporcionar una solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso. La concentración de glicerol en la solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso se midió utilizando "F-kit Glycerol" (fabricado por Roche Diagnostics) en las mismas condiciones que en el ejemplo 11. Como resultado, se descubrió que el contenido de glicerol en la solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso era de 72 ppm.

Ejemplo 12

- 15 Ensayo de polimerización con ácido láctico y evaluación de las propiedades físicas del ácido poliláctico

La solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso obtenida en el ejemplo 11 se sometió a policondensación por deshidratación directa, y se analizaron las propiedades físicas del ácido poliláctico resultante. En un recipiente de reacción equipado con un agitador, se calentaron 150 g del ácido láctico obtenido en el ejemplo 11 a 800 Pa a 160 °C durante 3,5 horas, para obtener oligómeros. Posteriormente, se añadieron 0,12 g de acetato de estaño (II) (fabricado por Kanto Chemical Co., Ltd.) y 0,33 g de ácido metanosulfónico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a los oligómeros, y la mezcla resultante se calentó a 500 Pa a 180 °C durante 7 horas, para obtener un prepolímero. Posteriormente, el prepolímero se cristalizó calentándolo en un horno a 120 °C durante 2 horas. El prepolímero obtenido se pulverizó utilizando un molino de martillos, y se hizo pasar a través de un tamiz, para obtener cuerpos pulverulentos que tenían un tamaño de partícula promedio de 0,1 mm. En la etapa de polimerización en fase sólida, se tomaron 150 g del prepolímero y se introdujeron en un horno, al que se conectó una bomba rotativa de aceite, realizando de ese modo un tratamiento térmico a vacío. La presión se ajustó a 50 Pa, y la temperatura de calentamiento se ajustó a: 140 °C durante 10 horas; 150 °C durante 10 horas; y 160 °C durante 20 horas. El ácido poliláctico obtenido se sometió a análisis de punto de fusión utilizando GDSC (aparato fabricado por SII NanoTechnology Inc.) y análisis de proporción de pérdida de peso térmica utilizando TG (aparato fabricado por SII NanoTechnology Inc.).

(Análisis del punto de fusión del ácido poliláctico)

- 35 Se midió el punto de fusión del ácido poliláctico polimerizado utilizando un calorímetro diferencial de barrido DSC7020 (fabricado por SII NanoTechnology Inc.). La medición se realizó con 10 mg de la muestra bajo una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto.

(Análisis de la proporción de pérdida de peso térmica del ácido poliláctico)

- 40 La proporción de pérdida de peso térmica del ácido poliláctico polimerizado se midió utilizando un analizador termogravimétrico diferencial TG/DTA7200 (fabricado por SII NanoTechnology Inc.). La medición se realizó con 10 mg de la muestra bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura constante de 200 °C durante un tiempo de calentamiento de 20 minutos. El punto de fusión del ácido poliláctico obtenido mediante polimerización directa del ácido láctico fue de 167,3 °C, y la proporción de pérdida de peso térmica fue del 4,6 %.

Ejemplo comparativo 3

Ensayo de polimerización de ácido láctico y evaluación de la polimerización del ácido poliláctico

- 50 Mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 12, excepto en que se utilizó el ácido láctico obtenido en el ejemplo comparativo 2, se polimerizó y analizó el ácido poliláctico. El punto de fusión del ácido poliláctico obtenido fue de 165,4 °C, y la proporción de pérdida de peso térmica fue del 6,3 %.
- 55 A partir de estos resultados, se demostró que el ácido láctico en el que se reduce el glicerol, obtenido mediante la presente invención, es útil como materia prima para ácido poliláctico excelente en punto de fusión y termoestabilidad.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 60 El ácido láctico de la presente invención se puede utilizar adecuadamente no sólo para alimentos y productos farmacéuticos, sino también como un material monomérico para ácido poliláctico, que es un plástico biodegradable. Además, el ácido láctico de la presente invención se puede utilizar adecuadamente como materia prima para ácido poliláctico excelente en punto de fusión y termoestabilidad.

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir ácido láctico, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de eliminar el glicerol de una solución acuosa de ácido láctico, que contiene glicerol como impureza, utilizando una resina de intercambio iónico, en el que el glicerol contenido en la solución acuosa de ácido láctico se adsorbe en dicha resina de intercambio iónico, y dicha resina de intercambio iónico es una resina de intercambio iónico de ácido fuerte.
- 10 2. Procedimiento para producir ácido láctico, según la reivindicación 1, en el que la concentración de ácido láctico en dicha solución acuosa de ácido láctico no es inferior al 20 % en peso.
- 15 3. Procedimiento para producir ácido láctico, según las reivindicaciones 1 o 2, que comprende la etapa de destilar la solución acuosa de ácido láctico después de la eliminación de glicerol utilizando la resina de intercambio iónico de ácido fuerte.
- 20 4. Procedimiento para producir ácido poliláctico, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de obtención de ácido láctico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y una etapa de polimerización de dicho ácido láctico.
5. Procedimiento para producir ácido poliláctico, según la reivindicación 4, en el que dicha polimerización es policondensación por deshidratación directa.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- JP 2001506274 W
- JP 2006075133 A
- JP 2012012322 A
- JP 62201606
- WO 2009004922 A

10