



SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1015060A3
NUMERO DE DEPOT : 2002/0469
Classif. Internat. : C08G C07D
Date de délivrance le : 07 Septembre 2004

Le Ministre de l'Economie,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 06 Août 2002 à 14H00 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BRUSSELS BIOTECH NV/SA
Chaussée de Saint-Job 10, B-1180 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : FRENNET Pierre-Paul, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers
32 - B 1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PRODUCTION DE POLYLACTIDE AU DEPART D'UNE SOLUTION D'ACIDE LACTIQUE OU D'UN DE SES DERIVES.

INVENTEUR(S) : Coszach Philippe, rue de la Coupe 5A, B-6180 Courcelles (BE); Bogaert Jean-Christophe, chaussée de Tournai 411, B-7812 Ligne (BE); Van Gansberghe Frédéric, drève des Etangs 32, B-1630 Linkebeek (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

L. WUYTS
CONSEILLER

Bruxelles, le 07 Septembre 2004
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

**Procédé de production de polylactide au départ d'une
solution d'acide lactique ou d'un de ses dérivés.**

5 **1. Background**

Jusqu'à présent, une multitude de procédés de production et/ou purification de lactide et polylactide (PLA) ont été décrits dans la littérature. Cependant, force est de
10 constater que même si leur intérêt scientifique est indéniable, la toute grande majorité de ces derniers reste des procédés de laboratoire qui ne pourront connaître une exploitation industrielle. En effet, ils ont recours soit à des appareillages forts spécifiques (si pas uniques) ne
15 disposant pas d'équivalent de taille industrielle ce qui rend leur extrapolation et/ou pilotage trop hasardeux ou compliqué; soit à une productivité trop faible et/ou l'utilisation importante de consommables empêchant toute exploitation économiquement rentable du procédé.

20 Or, bien qu'issu d'une matière première renouvelable (non dépendante du pétrole) et bénéficiant d'une propriété de biodégradabilité permettant de l'envisager comme l'une des solutions au problème croissant des déchets, le PLA ne trouvera son salut que dans le cadre d'un prix de revient
25 comparable à ceux actuellement en vigueur au sein des polymères d'origine pétrochimique du secteur des commodités.

Néanmoins, deux procédés issus de l'état de l'art
30 pourraient répondre à ces exigences.

Le premier est décrit dans US 5.274.073 de Gruber et al.

Gruber et al. envisagent un procédé intégré pour la synthèse de PLA au départ d'une solution (plus ou moins pure) d'acide lactique et/ou d'un de ses esters comprenant :

5

1. en une ou deux étapes, une évaporation de l'eau libre et d'une partie de l'eau liée de sorte à produire un oligomère de masse moléculaire comprise entre 100 et 5000 ;

10

2. un mélange du catalyseur de dépolymérisation à l'oligomère, suivi d'un thermo-cracking du mélange avec production de lactide sous forme vapeur ;

15

3. une condensation sélective des vapeurs suivie d'une distillation fractionnée permettant de récupérer un lactide purifié ; et

4. une polymérisation du lactide purifié par ouverture de cycle pour obtenir du PLA.

Le second est décrit dans US 5.521.278 de O'Brien et al.

20

O'Brien et al. envisagent un procédé intégré pour la synthèse d'un lactide purifié pour PLA au départ d'une solution aqueuse d'acide lactique contenant au moins 50% poids d'acide lactique comprenant :

25

1. une évaporation de l'eau libre et d'une petite partie de l'eau liée de sorte à produire un oligomère comportant un nombre d'unités monomériques (n) compris entre 2 et 8;

30

2. une poursuite de l'évaporation caractérisée par une surface de diffusion plus importante pour le polymère et permettant d'obtenir un oligomère comportant un nombre d'unités monomériques (n) compris entre 8 et

25, les étapes 1. & 2. sont réalisées dans des appareils dont la texture est caractérisée par une faible teneur en fer ;

- 5 3. un mélange du catalyseur de dépolymérisation, exempt de métaux alcalins, à l'oligomère suivi d'un thermo-cracking à une température inférieure à 240°C du mélange avec production (a) d'une phase vapeur contenant de l'acide lactique, de l'eau, du lactide et des oligomères lourds entraînés et (b) d'une phase
10 liquide contenant les oligomères lourds ;
4. une extraction de la fraction sous forme vapeur (a) de sorte à ce que son temps de résidence dans la zone de cracking soit inférieure à 15 secondes ;
- 15 5. une condensation sélective des vapeurs suivie d'une distillation fractionnée permettant de récupérer par une extraction intermédiaire un lactide pré-purifié sous forme liquide ; et
- 20 6. une melt cristallisation du lactide pré-purifié de sorte à sortir une fraction de lactide purifié caractérisé par une acidité résiduelle inférieure à 6 méq/kg.

Bien que ces deux procédés semblent intéressants, ils comportent certaines imperfections qui pourraient
25 hypothéquer leurs chances d'être utilisés de façon économique et rentable pour la production d'un PLA de qualité pour le secteur des commodités.

Si l'on considère les enseignements de Gruber et al., on
30 remarque que par ce procédé, la qualité du lactide obtenu n'est pas suffisante pour permettre la synthèse d'un polymère (PLA) dont les propriétés mécaniques correspondent

à celles des différentes applications sélectionnées. En effet, il est bien connu de l'homme de l'art que des teneurs infimes en eau et acidité résiduelles sont requises pour obtenir des polymères de masse moléculaire élevée (propriétés mécaniques), avec une conversion élevée (propriétés mécaniques, stabilité, rendement) et dans un temps de réaction court (stabilité chimique et thermique ; productivité).

Or, de part la technologie de purification sélectionnée, à savoir la distillation, il est impossible d'obtenir d'une part un produit optiquement pur [les courbes de tension de vapeur des différents stéréo-isomères (L-lactide ou L-LD, D-lactide ou D-LD, méso-lactide ou méso-LD) étant beaucoup trop proches, ce qui s'avère essentiel pour des applications nécessitant une certaine cristallinité du polymère] et d'autre part, un produit chimiquement pur car de leur propre aveux, ils reconnaissent qu'ils ne peuvent totalement éviter l'ouverture du cycle lactide au sein de la colonne de distillation et donc, la contamination du lactide dans le système.

Si l'on considère les enseignements de O'Brien, on remarque, suite à l'ajout d'une étape supplémentaire, à savoir la melt cristallisation, que la qualité optique et chimique du lactide est atteinte. Cependant, le nouveau procédé préconisé consiste en une succession importante de technologies différentes ce qui d'une part augmente la complexité dans le pilotage du procédé et d'autre part, hypothèque la rentabilité économique du procédé tant au niveau des investissements que des coûts de production. De plus, si l'on regarde l'ensemble des étapes du procédé (évaporations ; thermo-cracking et distillation) à l'exception de la dernière, elles sont toutes caractérisées

par des températures de travail élevées ce qui est en contradiction avec les règles de l'art généralement préconisées dans le cadre de la synthèse d'un produit thermo-sensible tel que le lactide.

5

2. Brève description de l'invention

Dans une première forme de réalisation, l'invention consiste en un procédé intégré basse température, de
10 production et de purification de lactide au départ d'une solution aqueuse d'acide lactique ou de dérivés d'acide lactique, comprenant :

- a) une évaporation de l'eau libre et d'une partie de l'eau de constitution jusqu'à l'obtention d'oligomères ayant
15 une masse moléculaire comprise entre 400 et 2000 uma, une acidité totale en équivalent acide lactique comprise entre 119 et 124,5% et une pureté optique exprimée en acide L-lactique comprise entre 90 et 100% ;
- b) une alimentation du mélange comportant un catalyseur de
20 dépolymérisation et les oligomères obtenus en a), dans un réacteur de dépolymérisation avec production de :
 - b1) une phase vapeur riche en lactide, et
 - b2) un résidu liquide riche en oligomères ;
- c) une condensation sélective de la vapeur riche en lactide
25 (b1) avec récupération sous forme liquide d'un brut de lactide débarrassé des composés volatils ;
- d) une cristallisation à l'état fondu du brut de lactide (c), avec obtention d'une fraction de lactide purifiée ayant une acidité résiduelle inférieure à 10 méq/kg, une
30 teneur en eau inférieure à 200 ppm et une teneur en méso-lactide inférieure à 1% ;

e) un traitement aqueux des fractions résiduelles de la cristallisation à l'état fondu consistant en :

- 5 e1) une cristallisation extractive et contrôlée de ces fractions en milieu aqueux, avec contrôle la géométrie des cristaux formés et avec ségrégation de la suspension de lactide vers la phase solide et des impuretés vers la phase liquide, de façon à réaliser une extraction aqueuse des impuretés ;
- 10 e2) une séparation de la suspension de cristaux (e1) de la phase liquide, puis un égouttage qui sépare un gâteau humide riche en cristaux de lactide d'une phase liquide pauvre en lactide et chargée en impuretés ;
- 15 e3) un séchage du gâteau humide (e2) qui fournit le lactide pré-purifié.

Une deuxième forme de réalisation de l'invention consiste en un procédé intégré basse température, de production et de purification de lactide au départ d'une solution aqueuse d'acide lactique ou de dérivés d'acide lactique, comprenant :

- 20 a) une évaporation de l'eau libre et d'une partie de l'eau de constitution jusqu'à l'obtention d'oligomères ayant une masse moléculaire comprise entre 400 et 2000 uma, une acidité totale en équivalent acide lactique comprise
- 25 entre 119 et 124,5% et une pureté optique exprimée en acide L-lactique comprise entre 90 et 100% ;
- b) une alimentation du mélange comportant un catalyseur de dépolymérisation et les oligomères obtenus en a) dans un
- 30 réacteur de dépolymérisation avec production de :
- b1) une phase vapeur riche en lactide, et
- b2) un résidu liquide riche en oligomères ;

c) une condensation sélective de la vapeur riche en lactide (b1) avec récupération sous forme liquide d'un brut de lactide débarrassé des composés volatils ;

d) un traitement aqueux du brut de lactide issu de (c)
5 consistant en :

d1) une cristallisation extractive et contrôlée en milieu aqueux, avec contrôle de la géométrie des cristaux formés et avec ségrégation de la suspension de lactide vers la phase solide et des impuretés vers la
10 phase liquide, de façon à réaliser une extraction aqueuse des impuretés ;

d2) une séparation de la suspension de cristaux (d1) de la phase liquide, puis un égouttage qui sépare un gâteau humide riche en cristaux de lactide d'une phase
15 liquide pauvre en lactide et chargée en impuretés ;

d3) un séchage du gâteau humide (d2) qui fournit un lactide pré-purifié;

e) une cristallisation à l'état fondu du lactide pré-purifié (d3), avec obtention d'une fraction de lactide purifié ayant une acidité résiduelle inférieure à 10
20 méq/kg, une teneur en eau inférieure à 200 ppm et une teneur en méso-lactide inférieure à 1%.

Mais l'invention se révèle également avantageuse dans le
25 cadre d'un procédé de production de polylactide, la phase de production et de purification de lactide au départ d'une solution aqueuse d'acide lactique ou de dérivés d'acide lactique comprenant les étapes a) à e3) de la première forme de réalisation ci-dessus, à laquelle s'ajoute une
30 étape de polymérisation de lactide en polylactide.

Bien évidemment, dans le cadre d'un procédé de production de polylactide, à la phase de production et de purification de lactide au départ d'une solution aqueuse d'acide lactique ou de dérivés d'acide lactique comprenant les 5 étapes a) à e) de la deuxième forme de réalisation ci-dessus, on peut également de façon avantageuse ajouter une étape de polymérisation de lactide en polylactide.

D'autres aspects avantageux du procédé font que les dérivés 10 d'acide lactique de départ comprennent les esters d'acide lactique ou un mélange d'acide lactique et d'un ou plusieurs esters d'acide lactique.

Il est à noter que pour la mise en œuvre de l'invention, le 15 brut de lactide est enrichi de fractions de lactide pré-purifiées provenant du traitement aqueux des fractions résiduelles de la cristallisation à l'état fondu.

Le recyclage représente un aspect important de la 20 réalisation de l'invention : le lactide pré-purifié issu du traitement aqueux peut être recyclé à tout niveau de la production de lactide purifié.

D'autre part, il est à noter que la teneur en D-lactide, 25 durant le déroulement du procédé, est contrôlée par polymérisation par ouverture de cycle du lactide pré-purifié.

De plus, on notera que durant le déroulement du procédé, le 30 lactide pré-purifié présente une teneur en eau résiduelle

comprise entre 50 et 1000 ppm, une teneur totale en lactide comprise entre 70 et 99%, une teneur en acide lactique et oligomères d'acide lactique comprise entre 0 et 5% et une teneur en méso-lactide comprise entre 0 et 15%.

5

Enfin, pour le déroulement avantageux de l'invention, la polymérisation du lactide purifié et/ou pré-purifié comprend les étapes :

- 10 a) d'addition d'un catalyseur ou mélange de catalyseurs au lactide ;
- b) d'addition d'éventuels comonomères, d'oligomères, de prépolymères, de stabilisants, de charges, d'agents de renforcements ou de modérateurs de polymérisation au mélange (a) ;
- 15 c) d'initiation de la prépolymérisation ;
- d) de polymérisation en extrudeuse.

Pour le procédé de production de polylactide suivant l'invention, il est à noter que durant la production et la
20 purification de lactide, les fractions recyclées d'acide lactique ou de ses dérivés, sont introduites au niveau de l'étape de purification du procédé de production d'acide lactique ou de ses dérivés.

25 De même, pour le procédé de production de lactide suivant l'invention, il est à noter que durant la production et la purification de lactide, les fractions recyclées d'acide lactique ou de ses dérivés, sont introduites au niveau de
30 l'étape de purification du procédé de production d'acide lactique ou de ses dérivés.

Contrairement aux procédés de l'état de l'art, dans cette invention, toute la partie destinée à extraire et à purifier le lactide est réalisée à basse température
5 (inférieure à 105°C), ce qui est un avantage important dans le cadre d'un procédé intégré.

En effet, en travaillant à basse température, outre un avantage économique évident, on élimine tout risque de racémisation des produits et donc la formation d'unités D-
10 lactique. Il est clair que pour les procédés de l'état de l'art, ces unités D-lactique en faible concentration ne constitue pas un problème pour la qualité du lactide final à partir du moment où ils intègrent dans le process une unité de purification stéréo-spécifique telle que par
15 exemple, la cristallisation à l'état fondu (ou melt cristallisation). Cependant, dans le cadre d'un procédé intégré, cette concentration va progressivement croître et l'on va observer un dysfonctionnement des différentes étapes du procédé. En effet, une teneur plus importante en
20 unités D-lactique engendrerait statistiquement une proportion plus importante en méso-lactide et en D-lactide ce qui d'une part, nuirait considérablement à la stabilité des flux lors de la distillation (méso-lactide beaucoup moins stable) et, d'autre part perturberait le bon
25 fonctionnement de la melt cristallisation de par la présence de DL-lactide (la qualité optique du produit final n'étant alors plus assurée). Il est donc indispensable pour ces procédés haute température d'éliminer en permanence ses unités D-lactique réduisant ainsi le rendement global du
30 procédé et par la même occasion sa viabilité économique.

Un autre avantage du procédé basse température réside dans la possibilité, de par l'étape de recristallisation

extractive en milieu aqueux, d'extraire du flux principal les rares unités D-lactique générées lors des deux premières étapes du procédé. En effet, à l'issue de ce traitement, il est possible d'obtenir un lactide caractérisé par une pureté chimique suffisante pour pouvoir être utilisé comme additif pour la synthèse de PLA mais d'une pureté optique caractérisée par la présence conjointe de méso- et L-lactide. Cette nouvelle approche permet d'envisager un procédé totalement intégré et donc économiquement viable.

Un autre aspect innovant de la présente invention consiste à recycler la totalité ou une partie des sous-produits hydrolysés et issus des différentes étapes du procédé tels que les distillats d'évaporation, le résidu de dépolymérisation; le filtrat issu de l'extraction à l'eau, etc, non pas directement au niveau du procédé de synthèse du lactide, mais plutôt au niveau de celui de la production d'acide lactique et plus particulièrement avant les étapes de purification de celui-ci. En effet, en procédant de la sorte, on évite une augmentation progressive de la concentration en impuretés telles que les acides aminés, protéines, glucides, métaux lourds, aldéhydes,... présents en faible quantité dans la matière de départ et qui viennent perturber le bon fonctionnement (technique et économique) des différentes étapes du procédé ainsi que la pureté du produit final.

3. Description détaillée de l'invention

De manière préférée, le mélange de départ sera une solution aqueuse d'acide lactique obtenue par voie chimique (hydrolyse d'un ester), biochimique (fermentation) ou par

mélange de fractions recyclées. Sa concentration en acide lactique pourra varier de 15 à 100 % en sachant que l'évaporation de cette eau libre engendrera des coûts supplémentaires.

- 5 La pureté chimique et optique de la matière première est primordiale afin d'assurer un rendement de conversion important dans le cadre d'un procédé intégré. En effet, une pureté chimique trop faible de l'acide lactique implique la concentration d'impuretés dans le procédé, ce qui d'une
- 10 part perturbe la chimie liée à la synthèse du lactide (racémisation, rendements de purification faible) et d'autre part, oblige à instaurer des purges qui viennent affecter le bilan massique du procédé. De même, une pureté
- 15 optique initiale trop faible entraînerait l'apparition en quantité relativement importante (réalité statistique) des 2 autres diastéréoisomères du lactide (mésolactide ; D-lactide) ce qui ne fait que compliquer la phase de purification et, alourdir les flux de recyclage et de purge.
- 20 Bien qu'un grade alimentaire présent actuellement sur le marché pourrait convenir, la qualité correspondant au grade dit « Heat Stable », bien connu de l'homme de l'art, d'une pureté optique $\geq 95\%$ isomère L et préférentiellement $\geq 98\%$, est préférée.
- 25 Cette solution aqueuse d'acide lactique est concentrée par évaporation de sorte à extraire dans un premier temps l'eau libre et par la suite une partie de l'eau de constitution. L'élimination de cette eau de constitution s'accompagne de
- 30 la création de liens esters, par une réaction dite de polycondensation, qui induit la formation d'oligomères d'acide lactique..

Les oligomères synthétisés sont idéalement caractérisés par une masse moléculaire comprise entre 400 et 2000, une acidité totale en équivalent acide lactique comprise entre 119 et 124.5% et une teneur en acide D-lactique comprise
5 entre 0 et 10%. Cette qualité permet d'éviter d'une part les problèmes liés au transfert de produits très visqueux et d'autre part une acidité résiduelle trop importante dans le produit obtenu à l'issue de l'étape de dépolymérisation (synthèse du lactide).

10 L'évaporation sera menée en veillant tout particulièrement à éviter d'une part un entraînement trop important en unité lactique dans les vapeurs d'eau extraites et d'autre part, de soumettre l'acide lactique et ses oligomères à un stress thermique prolongé qui favoriserait les réactions de
15 racémisation.

Afin d'éviter un stress thermique prolongé du produit, plusieurs actions peuvent être menées, conjointement ou non.

20 La première consiste à favoriser l'extraction rapide du composé volatile (eau) du milieu réactionnel, de sorte à déplacer l'équilibre réactionnel vers la formation des oligomères et ainsi réduire le temps de réaction. Un entraînement par le vide et/ou par flux gazeux du composé
25 volatile constituent des options avantageuses pour la réalisation de cette étape.

Une seconde consiste à augmenter la cinétique de réaction et donc de diminuer le temps de réaction par l'ajout d'un catalyseur d'estérification. La catalyse étant de type
30 acide, différents acides peuvent être envisagés. Cependant, on veillera préférentiellement à ne pas utiliser des acides de type de Lewis (APTS, $ZnCl_2$, Ti isop.,...). En effet, ils

agissent au niveau du groupement hydroxyle porté par le carbone chiral de l'acide lactique et donc peuvent favoriser les réactions de racémisation en activant une substitution nucléophile avec inversion de configuration sur le groupe méthine. Par contre, les acides protonés de type H_2SO_4 , H_3PO_4 , ... peuvent être utilisés, car ils agissent sur l'oxygène du groupe carbonyle, ce qui ne devrait en aucun cas favoriser les réactions de racémisation. Etant donné le caractère acide de la matière première, le catalyseur pourra être ajouté en cours de process, c-à-d lorsque l'acidité libre résiduelle de l'oligomère ne sera plus suffisante pour activer efficacement la réaction. En fonction du type d'acide sélectionné comme catalyseur, une neutralisation pourra être envisagée de sorte à éviter une dégradation du lactide lors de l'étape de dépolymérisation.

La cinétique de réaction est fortement influencée par la température, cependant, celle-ci favorise également les réactions de racémisation qu'il faut éviter à tout prix. Dans ce cadre, l'utilisation de températures inférieure à $190^\circ C$ et d'un réacteur pouvant travailler sous vide ou sous flux gazeux et offrant une surface d'échange et un volume d'extraction important permettront de solutionner le problème.

En effet, la surface d'échange importante permettra de fournir en un minimum de temps l'énergie nécessaire à la réaction tout en évitant les surchauffes alors que le volume d'extraction important favorisera l'élimination du composé volatile (eau) et donc la cinétique de réaction. Dans ce cadre, différents réacteurs peuvent être des alternatives intéressantes comme par exemple les

évaporateurs à film tombant, à circulation forcée, à film agité avec ou sans condenseur interne,...

Cette phase du process pourra être envisagée en une ou plusieurs étapes afin d'optimiser la technologie vis-à-vis
5 d'une part de la viscosité des flux en présence, d'autre part de la teneur en acide lactique contenue dans les distillats et enfin dans la nécessité éventuelle d'ajouter un catalyseur d'estérification afin de redynamiser la synthèse.

10

La seconde étape consiste en une dépolymérisation catalytique et thermique des oligomères obtenus ci-dessus de sorte à produire une phase vapeur riche en lactide. L'utilisation d'un catalyseur s'avère indispensable afin de
15 réduire la température de thermocraquage et d'éviter la détérioration chimique et optique du lactide synthétisé. Le catalyseur sera solide ou liquide et de type acide de Lewis comme par exemple l'octoate d'étain, le lactate d'étain, l'octoate d'antimoine, l'octoate de zinc, ... Sa teneur est
20 comprise entre 0.1 et 5 g%. Les catalyseurs de type acide de Lewis sont caractérisés par une densité de charge relativement importante. Or, il a été démontré que ces dernières favorisent les réactions de racémisation. Dans ce cadre, il est préférable de réduire au maximum le temps de
25 contact entre le catalyseur et les oligomères, on veillera donc à mélanger le catalyseur juste avant son introduction dans le réacteur.

Pour les mêmes raisons, le réacteur sera sélectionné de sorte à maintenir le mélange (oligomère-catalyseur) le
30 moins longtemps possible (0 à 30 min et préférentiellement 0 à 15 min) à la température de réaction tout en offrant

une surface d'échange et un volume d'extraction important. La température de travail sera suffisante pour initier la réaction mais, pas trop élevée pour éviter une dégradation ou une racémisation du lactide : la température sera

5 comprise entre 180 et 250°C. L'optimum de température sera fonction de la nature de l'oligomère de départ (120 à 125%), la nature du catalyseur et la pression dans le système.

10 Etant donné l'instabilité chimique du lactide aux températures de travail et afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation du lactide, il est important de l'extraire le plus rapidement possible du milieu réactionnel. Dans ce cadre, il est préférable de maintenir

15 le milieu réactionnel sous flux gazeux et/ou sous vide. La seconde option sera préférée car elle permet également de réduire la température de réaction.

Suite aux différentes contraintes énoncées ci-avant, l'utilisation d'un évaporateur de type couche mince, comme

20 par exemple un thin film, semble particulièrement pertinente. En effet, de ce type d'appareil, on extrait en pied un résidu liquide composé des oligomères de hautes masses moléculaires. Ce dernier sera, après hydrolyse, recyclé en prenant soin d'effectuer un pré-traitement ou

25 une purge permettant d'éliminer le catalyseur désactivé.

En tête, la phase vapeur riche en lactide est directement extraite et sélectivement condensée au niveau d'un condenseur maintenu à une température bien déterminée. En effet, le condenseur est maintenu à une température telle

30 que d'une part, les composés volatiles tels que l'eau, la majeure partie de l'acide lactique et des produits de dégradation résultant de la synthèse (acétaldéhyde,...)

restent en phase vapeur alors que le lactide et les composés lourds sont condensés et d'autre part, pas trop basse pour éviter une cristallisation du lactide. En fonction de la nature et de la pureté du produit récolté
5 (brut de lactide), cette température sera comprise entre 70 et 125°C.

A l'issue de cette condensation sélective, on a un crude caractérisé par une teneur en L-LD supérieure à 85%, voire 90%, une teneur en méso-LD inférieure à 7% , voire à 5%, ou
10 même à 3% et une teneur en eau résiduelle inférieure à 1000 ppm, voire à 500ppm.

L'étape ultérieure du procédé consiste en une purification du crude , afin d'obtenir un lactide d'une pureté chimique et stéréospécifique suffisante pour la synthèse du PLA par
15 ouverture de cycle. Une pureté suffisante implique une teneur en un lactide comprise entre 99,0 et 99,9 % et préférentiellement encore entre 99,5 et 99,9 %, une teneur en méso-LD comprise entre 0 et 1 % et préférentiellement entre 0
20 et 0,5 %, une teneur en eau comprise entre 0 et 200 ppm et de préférence entre 0 et 50 ppm, ainsi qu'une acidité comprise entre 0 et 10 méq/kg et de préférence entre 0 et 1 méq/kg.

La technologie de la recristallisation à l'état fondu (un
25 ou plusieurs étages) permet d'atteindre cette qualité tout en travaillant à basse température. Dans le cadre de cette technologie, le lactide impur obtenu ci-dessus est fondu et subit un refroidissement contrôlé pour initier la cristallisation. Les impuretés seront concentrées dans la
30 phase liquide. Après la cristallisation, la phase liquide est éliminée par gravité, laissant des cristaux enrobés d'un film d'impuretés. Afin de l'éliminer, une refonte

partielle est opérée. Le liquide ainsi obtenu entraîne le film et est évacué par gravité. L'opération est répétée jusqu'à atteindre la pureté requise. Cette succession d'étapes peut être du type statique et/ou dynamique. La
5 pureté souhaitée atteinte, le contenu du cristalliseur est fondu et récupéré.

Cependant, la rentabilité de cette étape de purification est liée à la concentration en L-LD, à la nature des impuretés chimiques du feed et à la concentration en L-LD
10 présent dans les résidus de l'étape.

En effet, la nature des impuretés présentes dans le feed de départ influe directement sur l'efficacité de la purification. Ainsi, une impureté plus visqueuse sera plus
15 difficilement extraite et nécessitera plusieurs étages de purification. De même, la présence d'impuretés acides et aqueuses favoriseront l'ouverture du cycle lactide, ce qui aura une conséquence directe sur le rendement de l'étape.

D'autre part, la concentration en L-LD de la solution de départ permet d'améliorer de façon importante le rendement
20 massique (moins d'impuretés à extraire, moins de dégradation) mais également la rentabilité (moins d'étages de purification). Ainsi selon l'homme de l'art, alors qu'avec un feed contenant 85% de L-LD, le rendement théorique de purification par melt cristallisation est de
25 78.5%, il passe à 86.4% pour un feed en contenant 90% .

Cependant, lorsque l'on tient compte du rendement théorique de purification, il faut également y inclure le facteur concentration en L-LD dans le résidu. En effet, dans le cadre d'un procédé intégré, il est préférable de pouvoir
30 recycler le résidu en tant que lactide en amont dans le process (pour enrichir une fraction par exemple) afin d'éviter de devoir le recycler en tant qu'unités lactiques

(résultat de l'hydrolyse du lactide) ce qui augmente la probabilité de dégradation thermique (temps de résidence dans le process accru) et engendre une dépense énergétique importante. Or, pour pouvoir le recycler en tant que lactide, il faut que sa concentration soit suffisamment importante c-à-d de l'ordre de 70% de sorte à pouvoir le mélanger à une fraction intermédiaire et le réintroduire dans le flux principal du process et si possible, le plus proche de l'étape finale de purification.. Dans ces conditions, au départ d'un feed contenant 85% de L-LD, le rendement théorique de purification par melt cristallisation est de 78.5%, si la teneur en L-LD du résidu est de 55% mais il passe à 58.9% si la teneur du résidu est de 70%. De plus, avec le résidu chargé en L-LD à 70%, il faudra alimenter l'unité de 200 kg de produit à 85% pour ne sortir que 100 kg de produit fini, alors que avec celui à 55% il n'en faut que 150 kg. En tenant compte de ces considérations, il est évident que ce type de technologie ne peut être économiquement et industriellement utilisée sans étape de pré-purification (comme par exemple la distillation). qui permettra d'augmenter sensiblement la pureté (la concentration en L-LD) du feed de départ.

Pour cette invention, notre approche est toute autre, de part l'intégration dans notre procédé d'une technologie permettant de récupérer le lactide, sous forme lactide et non unité lactique, d'un résidu faiblement chargé (par exemple de l'ordre de 40%), le minimum étant lié à la présence d'un eutectique. Dans ce cadre, la recristallisation à l'état fondu peut être pilotée de façon différente et permet d'obtenir, pour un feed contenant 88% de L-LD, un rendement théorique de purification de 87%

5 tout en ne nécessitant qu'une charge d'alimentation de 132 kg pour 100 kg de produit fini. En tenant compte de ces nouvelles considérations, il est évident que ce type de technologie peut, cette fois, être économiquement et industriellement utilisée sans étape de pré-purification haute température.

10 La technologie permettant la récupération du lactide du résidu de l'étape de recristallisation à l'état fondu veillera préférentiellement :

- 15 • soit à produire un lactide d'une pureté suffisante pour pouvoir être traité par recristallisation à l'état fondu c-à-d une teneur en L-LD égale ou supérieure à 60%, d'une teneur en eau résiduelle suffisamment faible (< 1000 ppm et préférentiellement inférieure à 400 ppm) pour éviter une détérioration rapide du lactide.
- 20 • soit à produire un lactide d'une pureté chimique suffisante pour pouvoir être directement utilisé comme monomère pour la synthèse du PLA par ouverture de cycle.

25 La technologie préférentiellement considérée pour l'extraction du lactide du résidu, dans le cadre de cette invention, comprend les étapes suivantes :

- 30 1. une cristallisation extractive et contrôlée du résidu de la cristallisation à l'état fondu (résidus), en milieu aqueux, en contrôlant la géométrie des cristaux formés et en provoquant une ségrégation de phase entre le lactide (phase solide) et les impuretés (phase

liquide), favorisant une extraction aqueuse des impuretés ;

2. une séparation de la suspension de cristaux obtenue en (a), en une phase liquide pauvre en lactide et chargée des impuretés et en un gâteau humide riche en cristaux de lactide ;
3. un séchage du gâteau humide obtenu en (b) ;

Cette technologie n'étant pas stéréo-spécifique, le produit issu de cette étape peut atteindre une pureté chimique très élevée et pourra également contenir une certaine teneur en méso-lactide, ce qui constitue une méthode très intéressante pour l'extraction des unités D-lactique du procédé. Le produit ainsi obtenu pourrait être utilisé comme additif et mélangé au lactide purifié afin de contrôler la teneur en unités D-lactique présente et ainsi jouer sur les propriétés du polymère synthétisé..

Le lactide, purifié et pré-purifié, synthétisé par le procédé décrit dans le cadre de cette invention peut ensuite soit être utilisé comme additif pour des applications alimentaires (US 3340066, US1138765, EP0673642) ou autres (JP8040983, Research Disclosure September 2001, 1507-449056) soit être polymérisé par ouverture de cycle par une large gamme de catalyseurs parmi lesquels les dérivés organométalliques des métaux de transition (groupe 3 à 12) ou des métaux des groupes 13 à 15.

Une approche privilégiée de la présente invention considère une polymérisation continue du lactide purifié grâce à

l'ajout du binôme octoate d'étain/triphénylphosphine dans une extrudeuse double vis co-rotatives (extrusion réactive).

5 Bien qu'une seule étape d'extrusion réactive soit suffisante pour parvenir à synthétiser, au départ du lactide, un PLA dont les propriétés mécaniques sont suffisantes pour pouvoir être utilisé dans le domaine du packaging et des commodités, cette perspective peut engendrer les inconvénients suivants :

- 10
- un faible «throughput »/productivité (coûts d'amortissement prohibitifs)
 - une faible plage de stabilité pour le pilotage des unités de production (situation d'équilibre précaire)

15 Cette productivité est liée à la nature de la matière première alimentée dans la « twin-screw ». En effet, le lactide est alimenté dans une extrudeuse maintenue à une température bien supérieure à sa température de fusion. Or, au-delà de cette température de fusion, sa viscosité est
20 pratiquement nulle. En conséquence, une grande partie du réacteur est utilisée en-dehors de ses conditions optimales de fonctionnement pour :

- 25
- dégazer et amener la matière première à température réactionnelle (chauffage par calandre) lors de l'alimentation d'un lactide sous forme solide.
 - favoriser la propagation de la synthèse (homogénéisation du mélange).

C'est seulement lorsque la viscosité est suffisante que l'extrudeuse pourra de façon efficace accélérer la
30 réaction grâce à un mélange optimal à haute viscosité ainsi

que par un apport énergétique supplémentaire lié aux phénomènes de frictions.

D'autre part, l'absence de viscosité dans la première partie de la machine rend beaucoup plus sensible le système
5 aux fluctuations éventuelles d'un des paramètres de production (débit d'alimentation, concentration en catalyseur, viscosité (pression) en tête de filière, ...).

Dans ce cadre, il serait judicieux d'y inclure une première
10 étape de prépolymérisation continue qui serait réalisée dans tout réacteur susceptible de :

- fondre (et dégazer) le lactide
- ajouter le principe actif (catalyseur et éventuellement co-catalyseur) et les additifs
15 éventuels (comonomères, oligomères, prépolymères, stabilisateurs, charges, agents de renforcement, modérateurs de polymérisation)
- homogénéiser le principe actif et les additifs dans le lactide fondu et maintenir le mélange à la
20 température de polymérisation
- initier la polymérisation de sorte à obtenir un produit d'une viscosité suffisante pour pouvoir être traité efficacement lors de la seconde étape (masse moléculaire entre 5.000 et 50.000 uma).
- 25 ▪ alimenter le produit en continu dans une extrudeuse avec possibilité d'ajouter d'éventuels autres additifs (comonomères, oligomères, prépolymères, stabilisateurs, charges, agents de renforcement, modérateurs de polymérisation) et de les homogénéiser.

La seconde étape sera réalisée dans une extrudeuse double vis co-rotative et suivant un principe identique à l'objet du brevet WO 98/02480.

5 D'autre part, la synthèse en extrudeuse étant continue, il serait préférable, afin d'assurer une homogénéité du PLA produit, d'effectuer l'étape de prépolymérisation également en continu. Dans ce contexte, une fois le lactide fondu (et dégazé), les technologies des échangeurs mélangeurs statiques (type SMXL de chez Sulzer ou équivalent), des 10 réacteurs mélangeurs statiques (type SMR de chez Sulzer ou équivalent), des réacteurs double vis type List-ORP® ou List CRP® pourraient parfaitement convenir. L'avantage de ce type de technologie réside entre autre dans :

- 15 ▪ la distribution étroite des temps de résidence (homogénéité du produit alimenté dans l'extrudeuse double vis, polydispersité étroite)
- 20 ▪ la grande efficacité de mélange et de dispersion pour des fluides de viscosité importante ou ayant une grande différence de viscosité (homogénéisation du catalyseur ou des additifs au sein du monomère)
- la grande capacité d'échange de chaleur (accélérer ou contrôler la réaction)

25 Le PLA produit dans le cadre de cette invention sera soit un homopolymère (synthèse au départ de pur L-lactide), soit un copolymère (synthétisé au départ de lactide contenant une proportion de méso-lactide, ou d'additifs).

Notes :

1. Le procédé décrit considère l'acide lactique comme matière première. Cependant cette succession d'étapes peut parfaitement s'appliquer aux esters de l'acide lactique comme le lactate de méthyle, le lactate d'éthyle, lactate d'isopropyle, lactate de butyle, ...
2. Dans le cadre de l'utilisation d'un ester d'acide lactique comme matière première, l'étape d'oligomérisation nécessitera impérativement l'utilisation d'un catalyseur acide de transestérification type acide para-toluènesulfonique (APTS), octoate d'étain, acide sulfurique, ...
3. Le procédé décrit considère uniquement l'isomère L de l'acide lactique, mais il est évident qu'il peut également être pris en compte pour l'autre isomère à savoir, l'acide D-lactique .

Une description préférentielle du procédé faisant l'objet de la présente invention est décrite ci-dessous en référence de la figure 1.

La solution aqueuse d'acide lactique est alimentée par la ligne 1 et peut être mélangée en continu avec le jus hydrolysé alimenté par la ligne 2001 et provenant de la cuve d'hydrolyse 2000. Cependant, une option préférentielle consiste à recycler le jus hydrolysé directement au niveau des étapes de purification du procédé de production d'acide lactique via la ligne 2002 de sorte à pouvoir en éliminer les impuretés telles que acides aminés, protéines, ions métalliques, ... Un résidu d'hydrolyse, préférentiellement sous forme solide, peut être extrait via la ligne 2003, ce qui permet d'effectuer une purge du système en insoluble. La cuve d'hydrolyse n'est schématisée que par une cuve,

mais plusieurs cuves peuvent être envisagées en fonction de la concentration et de la destination des fractions recyclées.

Le mélange est alimenté en continu via la ligne 2 dans un pré-chauffeur 100 qui amène le mélange à la température requise pour l'évaporation de l'eau c'est-à-dire entre 50 et 150°C. Il est possible d'ajouter en continu au mélange, via la ligne 121, un catalyseur d'estérification stocké dans la cuve 120. Lors de l'ajout d'un catalyseur, le pré-chauffeur 100 sera préférentiellement conçu de sorte à pouvoir chauffer et homogénéiser le mélange. Dans l'évaporateur 200 pouvant travailler sous vide, sous pression atmosphérique ou sous légère pression, la majorité de l'eau libre et une partie de l'eau de constitution est extraite en continu sous forme vapeur via la ligne 202 et condensée 210. En fonction de la teneur en acide lactique des condensats, ces derniers sont envoyés soit vers la cuve d'hydrolyse 2000 via la ligne 211, soit comme appoint en eau au niveau de la cuve de cristallisation extractive 700 via le ligne 212 ou, tout simplement éliminé via la ligne 213.

L'acide lactique concentré extrait en continu via la ligne 201 et caractérisé par une masse moléculaire moyenne comprise entre 100 et 600 est alimenté en continu dans un pré-chauffeur 250 qui amène l'acide lactique concentré à la température d'oligomérisation, c'est-à-dire entre 80 et 180°C. Il est possible d'ajouter au mélange, via la ligne 261, un catalyseur d'estérification stocké dans la cuve 260. Lors de l'ajout d'un catalyseur, le pré-chauffeur 250 sera préférentiellement conçu de sorte à pouvoir chauffer et homogénéiser le mélange. Dans le réacteur d'oligomérisation 300 pouvant travailler sous vide, sous

pression atmosphérique ou sous légère pression , un peu d'eau libre et une majorité d'eau de constitution est extraite sous forme vapeur via la ligne 302 et condensée 310. Les condensats sont envoyés vers la cuve d'hydrolyse 2000 via la ligne 311. Cette étape sera préférentiellement menée sous vide sans toutefois atteindre une pression inférieure à 40 mbars absolu de sorte à accélérer la cinétique de réaction et à réduire la température de travail tout en évitant une production trop importante du dimère cyclique.

Les oligomères extraits, via la ligne 301 , et caractérisés par une masse moléculaire comprise entre 600 et 2000 sont alimentés en continu dans un pré-chauffeur/mélangeur 400. Ce pré-chauffeur/mélangeur permet l'homogénéisation du catalyseur de dépolymérisation alimenté en continu, suivant une concentration allant de 0.2 à 5%, via la ligne 521 et stocké dans la cuve 520 et, d'amener le mélange oligomères catalyseur jusqu'à une température comprise entre 150 et 250°C (la température exacte étant fonction de la masse moléculaire des oligomères). Il est possible qu'un agent de neutralisation doive être ajouté aux oligomères afin d'interrompre l'activité du catalyseur d'estérification avant incorporation du catalyseur de dépolymérisation, mais cette étape n'a pas été représentée dans le figure 1. Il est également possible que le catalyseur ajouté au niveau de l'étape d'oligomérisation convienne pour la réaction de « back biting » et dans ce cadre, tout ajout de catalyseur est moindre, voire superflu.

Le réacteur de dépolymérisation catalytique 500 qui est alimenté via la ligne 401 en mélange oligomère/catalyseur est piloté de sorte à favoriser la réaction de « back biting » qui génère le lactide. Dans ce cadre, la

température sera comprise entre 180 et 250°C, la pression entre 0.1 et 40 mbars absolus et le temps de résidence du mélange dans les conditions réactionnelles entre 0 et 30 min, préférentiellement entre 0 et 15 min. On extrait du

5 réacteur de dépolymérisation 500 d'une part, un résidu liquide (à température de travail) riche en oligomères, qui est envoyé via la ligne 502 vers la cuve d'hydrolyse 2000 et d'autre part, une phase vapeur riche en lactide via la ligne 501.

10 Le résidu liquide récolté en pieds du réacteur est caractérisé par une masse moléculaire en moyenne égale ou supérieure à celle du mélange de départ 401 et par une concentration en catalyseur supérieure à celle du mélange de départ 401.

15 La phase vapeur extraite en tête de réacteur 500 et riche en lactide 501 est sélectivement condensée au niveau d'un condenseur 510 de sorte à maintenir les composés volatiles comme l'eau, l'acide lactique et des produits de dégradation résultants de la synthèse,... sous forme vapeur

20 513 et de récupérer le lactide et les composés plus lourds sous forme liquide (brut de lactide) 511. A l'issue de cette condensation sélective, le brut de lactide est caractérisé par une teneur en L-LD supérieure à 85% voire même à 90%, une teneur faible en méso-LD inférieure à 7%

25 voire à 5% et voire même à 3% et une teneur en eau résiduelle inférieure à 1000 ppm voire même à 500 ppm. La température de condensation est soigneusement ajustée en fonction de la pression régnant dans le système et de sorte à éviter une solidification du lactide. Elle sera comprise

30 entre 70 et 125°C. Les composés volatiles extraits via la ligne 513 sont condensés à leur tour 550 et transférés, via la ligne 551, dans la cuve d'hydrolyse 2000.

Le brut de lactide liquide est alimenté via la ligne 511 dans une unité de recristallisation à l'état fondu 600 ou la purification s'opère en un ou plusieurs étages selon un

5 procédé statique et/ou dynamique à basse température, inférieure à 105°C, de sorte à récupérer, via la ligne 601, un lactide pur sous forme liquide. Ce dernier est caractérisé par une teneur en lactide comprise entre 99,0 et 99,9 % et préférablement encore entre 99,5 et 99,9 %,

10 une teneur en méso-LD comprise entre 0 et 1 % et préférablement entre 0 et 0,5 %, une teneur en eau comprise entre 0 et 200 ppm et de préférence entre 0 et 50 ppm, ainsi qu'une acidité comprise entre 0 et 10 méq/kg et de préférence entre 0 et 1 méq/kg. Durant cette étape de

15 purification, deux types de résidus sont générés. Le premier, extrait via la ligne 603, contient une teneur en L-LD résiduel suffisante pour qu'il puisse être mélangé au brut de lactide issu de l'étape de condensation sélective 511. On considère une teneur en L-LD résiduel suffisante

20 comme étant comprise entre 60 et 99%. Le second résidu (drain) extrait via la ligne 602 contient une teneur en L-LD résiduel comprise entre 80% et 35% et est envoyé sous forme liquide dans l'unité de cristallisation extractive 700.

25 Dans cette unité, le drain est mélangé avec une phase aqueuse alimentée via la ligne 702 avec une teneur en eau pouvant aller de 0 à 40%. Comme déjà annoncé, la phase aqueuse alimentée peut provenir des condensats de l'étape d'évaporation via la ligne 212 ou en partie du moins de

30 l'étape ultérieure de séchage du lactide pré-purifié via la ligne 904. La température du mélange est ensuite diminuée de sorte à contrôler la géométrie des cristaux formés et à

favoriser une ségrégation de phase entre le lactide (phase solide) et les impuretés (phase liquide).

La suspension de cristaux ainsi obtenue est ensuite transférée, via la ligne 701, vers une unité de séparation solide-liquide 800 afin d'obtenir d'une part une phase liquide pauvre en lactide et chargée des impuretés qui sera envoyée via la ligne 802 vers la cuve d'hydrolyse 2000. D'autre part, on récupère un gâteau humide riche en cristaux de lactide caractérisé par une teneur en eau libre comprise entre 0 et 10 %, une teneur totale en lactide comprise entre 60 et 99 %, une teneur en acide lactique et oligomères d'acide lactique comprise entre 0 et 5 %, et une teneur en méso-lactide comprise entre 0 et 15%.

Le gâteau humide est ensuite alimenté, via la ligne 801, vers un sécheur basse température 900, température du produit inférieure à 45°C afin d'éviter la fonte du méso-lactide, qui permettra de réduire la teneur en eau résiduelle et l'amener à une valeur comprise entre 1000 et 50 ppm. En fonction de la pureté du lactide pré-purifié extrait du sécheur via la ligne 901, et liquéfié dans un réchauffeur 910 d'où il sera extrait via la ligne 911, il sera soit mélangé, via la ligne 913, au produit alimenté à l'étage 1 de l'étape de recristallisation à l'état fondu, soit alimenté directement à l'un des étages intermédiaires de l'étape de recristallisation à l'état fondu (non représenté), soit enfin mélangé, via la ligne 912, au L-LD purifié issu de l'étape de recristallisation à l'état fondu 601 pour ensuite être polymérisé. Le mélange entre le lactide pré-purifié 912 et le L-LD purifié 601 sera adapté de sorte à contrôler la teneur en unité D-lactique (provenant du méso-lactide) présente dans le polymère final.

Le L-LD purifié 601 ou le mélange de L-LD purifié 601 et de lactide pré-purifié 912 est mélangé avec un principe actif et amené à la température de polymérisation qui peut être
5 comprise entre 120 et 220 °C dans un réacteur de prépolymérisation 1000. Le principe actif ou catalyseur est stocké dans la cuve 1020 et alimenté via la ligne 1021. Sa concentration sera gérée de sorte à maintenir le rapport monomère/catalyseur entre 500 et 10.000, la teneur exacte
10 étant fonction du type de polymère souhaité. Le catalyseur mentionné ci-dessus peut également correspondre au mélange d'un catalyseur avec un co-catalyseur comme par exemple, le binôme octoate d'étain/triphénylphosphine. Le produit issu du réacteur de pré-polymérisation peut déjà consister en un
15 pré-polymère caractérisé par une masse moléculaire comprise entre 10.000 et 50.000 uma. Ce dernier est alimenté via la ligne 1001 dans un réacteur de polymérisation 1100 qui sera préférentiellement de type extrudeuse doublé vis co-rotative afin de poursuivre et finaliser la polymérisation.
20 Le polymère issu de cette étape 1101 est caractérisé par une masse moléculaire pouvant être comprise entre 40.000 et 350.000 uma et une conversion supérieure à 95% voire à 98%. Que cela soit avant le mélangeur échangeur ou au niveau du réacteur de polymérisation, des comonomères, des
25 copolymères ou des additifs (stabilisant thermique, désactivateurs catalytiques, éléments de charge ou de renforcement) peuvent être mélangés au flux de lactide mais cette approche n'est pas représentée au niveau de la fig. 1.

30 Une autre approche privilégiée de la présente invention consiste à envoyer le brut de lactide 511 issu de la

condensation sélective via la ligne 512 vers l'unité de cristallisation extractive 700. Dans cette unité, le brut de lactide est mélangé avec une phase aqueuse alimentée via la ligne 702 avec une teneur en eau pouvant aller de 0 à 40%. La température du mélange est ensuite diminuée de sorte à contrôler la géométrie des cristaux formés et à favoriser une ségrégation de phase entre le lactide (phase solide) et les impuretés (phase liquide).

La suspension de cristaux ainsi obtenue est ensuite transférée, via la ligne 701, vers une unité de séparation solide-liquide 800 afin d'obtenir d'une part une phase liquide pauvre en lactide et chargée des impuretés qui sera envoyée via la ligne 802 vers la cuve d'hydrolyse 2000. D'autre part, on récupère un gâteau humide riche en cristaux de lactide caractérisé par une teneur en eau libre comprise entre 0 et 10 %, une teneur totale en lactide comprise entre 60 et 99 %, une teneur en acide lactique et oligomères d'acide lactique comprise entre 0 et 5 %, et une teneur en méso-lactide comprise entre 0 et 15%.

Le gâteau humide est ensuite alimenté, via la ligne 801, vers un sécheur basse température (900) qui permettra de réduire la teneur en eau résiduelle et l'amener à une valeur comprise entre 1000 et 50 ppm.

En fonction de la pureté du lactide pré-purifié extrait du sécheur via la ligne 901, et liquéfié dans un réchauffeur 910 d'où il sera extrait via la ligne 911, il sera soit alimenté dans l'étape de recristallisation à l'état fondu via la ligne 911, soit mélangé, via la ligne 912, au L-LD purifié issu de l'étape de recristallisation à l'état fondu 601 pour ensuite être polymérisé.

Le lactide pré-purifié liquide est alimenté via la ligne 911 dans une unité de recristallisation à l'état fondu 600

où la purification s'opère en un ou plusieurs étages selon un procédé statique et/ou dynamique à basse température, inférieure à 105°C, de sorte à récupérer, via la ligne 601, un lactide pur sous forme liquide et caractérisé par

5 une teneur en un lactide comprise entre 99,0 et 99,9 % et préférablement encore entre 99,5 et 99,9 %, une teneur en méso-LD comprise entre 0 et 1 % et préférablement entre 0 et 0,5 %, une teneur en eau comprise entre 0 et 200 ppm et de préférence entre 0 et 50 ppm, ainsi qu'une acidité

10 comprise entre 0 et 10 méq/kg et de préférence entre 0 et 1 méq/kg. Durant cette étape de purification, deux types de résidus sont générés. Le premier, extrait via la ligne 603, contient une teneur en L-LD résiduel suffisante pour qu'il puisse être mélangé au crude issu de l'étape de

15 condensation sélective 511. On considère une teneur en L-LD résiduel suffisante comme étant comprise entre 60 et 99%. Le second résidu (drain) extrait via la ligne 602 contient une teneur en L-LD résiduel comprise entre 80% et 35% et est envoyé sous forme liquide dans l'unité de

20 cristallisation extractive 700.

4. Exemples

a) *Cet exemple illustre l'importance du recyclage des sous-*

25 *produits de la synthèse du lactide au niveau de l'unité de purification de l'acide lactique et non de l'étape d'oligomérisation.*

Un stock d'oligomères d'acide lactique a été alimenté

30 dans une unité de dépolymérisation à un mois d'intervalle afin de confirmer ou d'infirmer la constance des résultats et donc, la possibilité de

recyclage des unités D-lactique directement dans le procédé de synthèse du lactide.

5 Durant la période de stockage, l'oligomère a été maintenu fluide dans une enceinte fermée, sous agitation et à une température de 140°C.

Pour la dépolymérisation, l'oligomère a été mélangé pour 2% de son poids avec de l'octoate d'étain et, alimenté (25-30 kg/h) dans un évaporateur couche mince maintenu à 10 235°C et d'une surface égale à 2 m². La vapeur générée (lactide impur - crude) est condensée et le produit obtenu pesé afin de déterminer la productivité du système mais également analysé afin d'en déterminer la sélectivité.

15

Table 1 : Caractérisation de l'oligomère et de l'efficacité de la dépolymérisation

Caractérisation de l'oligomère		
	Fraîchement préparé	1 mois de vieillissement
Acidité libre (g%)	9.8	10.5
Acidité totale (g%)	122.4	122
Teneur en isomère L (%)	97.6	90
Apparence	Ambré	Brun très foncé (noir)
Caractérisation de l'efficacité de la dépolymérisation		
	Fraîchement préparé	1 mois vieillissement
Productivité (kg/h)	24	10
Conversion (%)	80	40
Teneur L-lactide (g%)	87.8	77.9
Teneur méso-lactide (g%)	4.8	14.8

5 Sur base des résultats obtenus, on remarque très nettement que la qualité optique de même que la productivité régresse fortement. Un maintien prolongé des unités lactate à relativement haute température engendre une dégradation progressive de ces derniers. Les produits de dégradation générés perturbent fortement la réaction de synthèse du lactide. Dans ce cadre, le

10 recyclage au niveau de l'oligomérisation des unités lactate contenues dans les sous-produits ayant subi un

stress thermique sans purification préalable risque de perturber fortement la productivité du procédé.

5 *b) Exemple démontrant l'importance de l'incorporation de l'extraction à l'eau sur le rendement du procédé.*

10 Un réacteur agité et chauffé à l'aide de 2 résistances électriques (1.2 kW et 2.3 kW) a été alimenté avec 20 litres d'acide lactique commercialisé par la société GALACTIC sous le label « heat stable » et caractérisé par une concentration de 90% et une teneur en isomère L de 97.6%. La température des résistances chauffantes et au sein du liquide est régulée de sorte à éviter tout écart supérieur à 20°C et la température maximale ne dépassant pas 160°C. Afin de faciliter l'extraction rapide du composé volatil, l'unité est placée progressivement sous vide, la pression variant entre Patm et 150 mbars. Afin d'éviter un entraînement trop important d'acide lactique dans les distillats, le réacteur est surmonté d'une colonne d'une hauteur de 0.9m et une section de 0.09m remplie d'anneaux Rashig (10 X 10 mm). Une sonde de température placée en tête de colonne permet de contrôler la température des vapeurs et si nécessaire de réduire la puissance de chauffe afin d'éviter un entraînement trop important.

25 Après 7 h de réaction, 6.3 kg de distillats caractérisés par une acidité totale de 3.3% ont été récoltés ainsi que 17.4 kg d'un oligomère caractérisé par une acidité totale de 122.2% ; une masse moléculaire de 1345 et une teneur en isomère L de 97.3%.

30

A l'oligomère obtenu ci-dessus et maintenu sous agitation à une température de 120°C est ajouté 3% en poids d'octoate d'étain. Le mélange est alimenté à un débit de 3 kg/h dans un évaporateur couche mince de type thin-film en inox 316 d'une surface de 0.2 m² dont les parois sont chauffées par une circulation d'huile dont la température est maintenue à 220-230°C. Les vapeurs générées sont condensées dans un condenseur d'une surface d'1 m² en inox 316 dont la température du fluide « réfrigérant » est maintenue entre 80 et 90°C. L'ensemble de l'unité est pilotée sous une pression comprise entre 5 et 10 mbars absolus. Le brut de lactide est récolté à la sortie du condenseur à un débit de 2.45 kg/h a une teneur en L-lactide variant entre 85 et 92% et une teneur en méso-lactide variant entre 3 et 7%.

Un échantillon du brut de lactide obtenu ci-dessus (800 g) contenant 86.4% de L-LD, 4.8 % de méso-LD, et une acidité résiduelle de 310 méq/kg est introduit dans un cristallisateur constitué par un tube vertical en inox de 1 m de long et de 30 mm de diamètre. La double enveloppe du tube est alimentée en fluide caloporteur par un groupe de chauffe thermostatisé pour le contrôle des phases de cristallisation, de suage ou de refonte. Ce brut est fondu à 105°C.

Ensuite, la cristallisation est initiée sur la paroi par une diminution progressive de la température du fluide caloporteur présent dans la double enveloppe. Pour éviter des occlusions et des inclusions au sein des cristaux purs, cette descente en température sera de 2 à 8°C/h. Une partie du brut est cristallisé sur les

parois, alors que la partie centrale renferme la phase liquide (drain) contenant la majorité des impuretés.

Une fois le fluide caloporteur amené à 60°C, la phase liquide est extraite par gravité.

5 Les cristaux sont encore recouverts d'un film d'impuretés que l'étape de suage doit éliminer : la surface du tube va être très progressivement chauffée (de 60 à 98°C) de façon à faire fondre la surface des cristaux de moindre pureté, car leur point de fusion est

10 inférieur à celui du produit pur.

Enfin, le cristalliseur est amené (à 10°C/min) à la fusion du produit (97-102°C) afin de liquéfier l'ensemble récolté par gravité (melt).

Un produit final devant répondre aux spécifications d'un

15 lactide pour synthèse du PLA, subira plusieurs étages successifs de purification par la même procédure.

Le tableau II montre l'enrichissement des fractions intermédiaires ainsi que le rendement (Rdt) massique en

20 L-LD global de l'opération.

TABLEAU II

	Etage 1			Etage 2	Etage 3	Etage 4
	FEED	MELT	DRAIN	MELT	MELT	MELT
L-LD (%)	86.4	97	55.9	99	99,8	99,9
méso-LD (%)	4.8	2	10.3	0.7	0,2	0.1
acidité (méq/kg)	520	120	-	56	18	7
Rdt en L-LD (%)	100	-	19	-	-	81

Les teneurs en L-LD et méso-LD sont déterminées par GC après silylation des composés carboxylés. Les acidités sont titrées par potentiométrie au tétrabutylaminehydroxyde (TBAH) dans un solvant anhydre. Les teneurs en eau ont été déterminées par Karl Fisher.

Les drains issus des premiers étages ont été mélangés de sorte à obtenir un mélange contenant 55.9% de L-LD et 9.8 % de méso-LD. Ce produit subira une pré-purification, avant d'être mélangé au produit issu de la dépolymérisation pour une purification par recristallisation à l'état fondu identique à l'exemple 1.

Aux 750g de brut à 90°C sont ajoutés 25% en poids d'eau froide. Le mélange est rapidement amené à sa température de cristallisation et y restera 30 min afin de favoriser la nucléation des cristaux. Ensuite, la température est progressivement diminuée jusqu'à 25°C.

Le mélange est ensuite essoré à 1.500 tours/min et 367g de gros cristaux blancs sont récoltés et séchés sous vide à 45°C. L'analyse de ce produit après séchage figure au tableau III.

5

TABLEAU III

	Après séchage
L-LD (%)	93,8
mésos-LD (%)	6.1
eau (ppm)	440

10 Le produit séché issu de ce traitement après être mélangé au produit issu de la dépolymérisation, subira plusieurs étages de purification par recristallisation à l'état fondu, suivant l'exemple 1.

15 Le tableau IV montre un accroissement du rendement et de l'efficacité de la purification à l'état fondu.

TABLEAU IV

	Etage 1			Etage 2	Etage 3	Etage 4
	FEED	MELT	DRAIN	MELT	MELT	MELT
L-LD (%)	88.5	98.3	55	99.5	99,85	99,95
méso-LD (%)	5.2	2.3	12.4	0.5	0,1	< 0.1
acidité (még/kg)	290	90	-	-	-	3
Rdt en L-LD (%)	100	-	14	-	-	86

Notons que le produit issu de la pré-purification en phase aqueuse peut être recyclé à tout niveau de la séquence de purification par cristallisation à l'état fondu.

c) Exemple démontrant la possibilité d'obtenir un produit polymérisable à l'issue de l'étape de pré-purification aqueuse.

Un échantillon de brut de lactide contenant 79.1% de L-LD, 9.2 % de méso-LD, va subir un traitement de pré-purification aqueuse.

Aux 1,520 kg de brut à 80°C sont ajoutés 25 % en poids d'eau froide. Le mélange est rapidement amené à sa température de cristallisation et y restera durant 30 min. Ensuite, la température est diminuée jusqu'à 25°C. Le mélange est ensuite essoré et 915 g de gros cristaux blancs sont récoltés et séchés. L'analyse du produit séché figure au tableau V.

TABLEAU V

	Après séchage
L-LD (%)	95,2
méso-LD (%)	4,5
Acidité (%)	0,2
eau (ppm)	200

5 Une petite quantité (5g) du produit séché issu de ce traitement a été mélangé avec 5g de L-LD obtenu par cristallisation à l'état fondu (cfr Tableau IV, Etage 4 : L-LD 99.95 ; acidité : 3 méq/kg ; eau 47 ppm). Ce mélange a été introduit dans un tube à essai sous balayage d'azote. Après solubilisation du mélange

10 (100°C) une solution d'octoate d'étain a été ajoutée de sorte à respecter un rapport molaire monomère/catalyseur de 4500. Une fois la solution bien homogénéisée, elle est plongée dans un bain d'huile dont la température est thermostatisée à 180°C.

15 Après une heure de synthèse, le tube à essai est enlevé et cassé de sorte à récupérer un polymère bien rigide et opaque. Le polymère obtenu a été analysé par GPC dans le chloroforme à 35°C et une M_w de 68.000 mesurée (les masses moléculaires déterminées sur base d'une

20 calibration PS sont corrigées sur une base absolue en utilisant une calibration universelle ($KPS=1.67 \cdot 10^{-4}$, $aPS=0.692$, $KPLA=1.05 \cdot 10^{-3}$, $aPLA=0.563$)).

d) Exemple démontrant l'efficacité du procédé au départ
d'un brut de lactide synthétisé à partir d'un ester
5 d'acide lactique.

Une quantité de 20 litres de lactate d'éthyle
commercialisé par la société GALACTIC sous le label
« Galaster EL 97 » et caractérisé par une concentration
10 en ester éthylique de 97% est alimentés dans
l'installation décrite dans l'exemple 1. Afin de
permettre les réactions de transestérification, de
l'acide para-toluènesulfonique est ajouté comme
catalyseur à une concentration de 0.5% en poids. La
15 température des résistances chauffantes et au sein du
liquide est régulée de sorte a éviter tout écart
supérieur à 20°C et la température maximale ne dépassant
pas 175°C. Afin de faciliter l'extraction rapide du
composé volatile, l'unité est placée progressivement
20 sous vide, la pression variant entre Patm et 150 mbars.
Afin d'éviter un entraînement trop important d'ester
dans les distillats, le réacteur est surmonté d'une
colonne d'une hauteur de 0.9m et une section de 0.09m
remplie d'anneaux Rashig (10 X 10 mm). Une sonde de
25 température placée en tête de colonne permet de
contrôler la température des vapeurs et si nécessaire de
réduire la puissance de chauffe afin d'éviter un
entraînement trop important en fonction du vide appliqué
sur l'installation.

30 Après 10 h de réaction, 7.8 kg de distillats
caractérisés par une teneur en lactate d'éthyle de 3%
ont été récoltés ainsi que 12.6 kg d'un oligomère

caractérisé par une masse moléculaire de 960 et une teneur en isomère L de 97.1%.

5 A l'oligomère obtenu ci-dessus et maintenu sous agitation à une température de 120°C est ajouté 1.5% en poids d'octoate d'étain. Le mélange est alimenté dans l'unité décrite dans l'exemple 1 à un débit de 2 kg/h dans un évaporateur couche mince de type thin-film en inox 316 d'une surface de 0.2 m² dont les parois sont
10 chauffées par une circulation d'huile dont la température est maintenue à 220-230°C. Les vapeurs générées sont condensées dans un condenseur d'une surface d'1 m² en inox 316 dont la température du fluide « réfrigérant » est maintenue entre 85 et 95°C.
15 L'ensemble de l'unité est pilotée sous une pression comprise entre 5 et 10 mbars absolus. Le brut de lactide est récolté à la sortie du condenseur à un débit de 1.78 kg/h a une teneur en L-lactide variant entre 73 et 78% et une teneur en méso-lactide variant entre 2 et 5%.

20 Un échantillon du brut de lactide obtenu ci-dessus (750 g) contenant 75.3% de L-LD, 2.3 % de méso-LD, et une acidité résiduelle de 83 méq/kg est traité en suivant
25 une procédure identique à celle exposée dans l'exemple 2.

Le tableau VI montre l'enrichissement des fractions intermédiaires ainsi que le rendement massique en L-LD global de l'opération.

30

TABLEAU VI

	Etage 1			Etage 2	Etage 3
	FEED	MELT	DRAIN	MELT	MELT
L-LD (%)	75.3	98.4	43.7	99.4	99,8
més0-LD (%)	2.3	0.3	5.1	< 0.1	< 0.1
acidité (még/kg)	83	27	-	-	4
Rdt en L-LD (%)	100	-	26.7	-	73.0

Les teneurs en L-LD et méso-LD sont déterminées par GC après silylation des composés carboxylés. Les acidités sont titrées par potentiométrie au tétrabutylaminehydroxyde (TBAH) dans un solvant anhydre. Les teneurs en eau ont été déterminées par Karl Fisher.

Les drain issus des premiers étages ont été mélangés de sorte à obtenir un mélange contenant 42.3% de L-LD et 5.2 % de méso-LD. Il subira une pré-purification, avant d'être mélangé au produit issu de la dépolymérisation pour une purification par recristallisation à l'état fondu identique à l'exemple 1.

Aux 1,050 kg de brut à 80°C sont ajoutés 25% en poids d'eau froide et la procédure décrite dans l'exemple 2 a été répétée. Le mélange est ensuite essoré et 397g de gros cristaux blancs sont récoltés et séchés sous vide à 45°C. L'analyse de ce produit après séchage, figure au tableau VII

TABLEAU VII

	Après séchage
L-LD (%)	92,8
méso-LD (%)	4.3
eau (ppm)	385

5

Le produit séché issu de ce traitement après être mélangé au produit issu de la dépolymérisation, subira plusieurs étages de purification par recristallisation à l'état fondu, suivant l'exemple 1.

10

Le tableau VIII montre un accroissement du rendement et de l'efficacité de la purification à l'état fondu.

TABLEAU VIII

15

	Etage 1			Etage 2	Etage 3
	FEED	MELT	DRAIN	MELT	MELT
L-LD (%)	79.2	99.1	42.7	99.8	99,9
méso-LD (%)	2.5	0.3	5.9	< 0.1	< 0,1
acidité (méq/kg)	87	20	-	9	1
Rdt en L-LD (%)	100	-	20.2	-	80

Notons que le produit issu de la pré-purification en phase aqueuse peut être recyclé à tout niveau de la séquence de
5 purification par cristallisation à l'état fondu.

Revendications

1. Procédé de production et de purification de lactide,
5 caractérisé en ce qu'au départ d'une solution aqueuse
d'acide lactique ou de dérivés d'acide lactique, les
étapes comprennent :
- a) une évaporation de l'eau libre et d'une partie de l'eau
10 de constitution jusqu'à l'obtention d'oligomères ayant
une masse moléculaire comprise entre 400 et 2000 uma,
une acidité totale en équivalent acide lactique comprise
entre 119 et 124,5% et une pureté optique exprimée en
acide L-lactique comprise entre 90 et 100% ;
- 15 b) une alimentation du mélange comportant un catalyseur de
dépolymérisation et les oligomères obtenus en a), dans
un réacteur de dépolymérisation avec production de :
- 20 b1) une phase vapeur riche en lactide, et
- b2) un résidu liquide riche en oligomères ;
- c) une condensation sélective de la vapeur riche en lactide
25 (b1) avec récupération sous forme liquide d'un brut de
lactide débarrassé des composés volatils ;
- d) une cristallisation à l'état fondu du brut de lactide
30 (c), avec obtention d'une fraction de lactide purifiée
ayant une acidité résiduelle inférieure à 10 méq/kg, une
teneur en eau inférieure à 200 ppm et une teneur en
méso-lactide inférieure à 1% ;

e) un traitement aqueux des fractions résiduelles de la cristallisation à l'état fondu consistant en :

5 e1) une cristallisation extractive et contrôlée de ces fractions en milieu aqueux, avec contrôle la géométrie des cristaux formés et avec ségrégation de la suspension de lactide vers la phase solide et des impuretés vers la phase liquide, de façon à
10 réaliser une extraction aqueuse des impuretés ;

e2) une séparation de la suspension de cristaux (e1) de la phase liquide, puis un égouttage qui sépare un gâteau humide riche en cristaux de lactide d'une
15 phase liquide pauvre en lactide et chargée en impuretés ;

e3) un séchage du gâteau humide (e2) qui fournit le lactide pré-purifié.
20

2. Procédé de production et de purification de lactide, caractérisé en ce qu'au départ d'une solution aqueuse d'acide lactique ou de dérivés d'acide lactique, les étapes comprennent :

25 a) une évaporation de l'eau libre et d'une partie de l'eau de constitution jusqu'à l'obtention d'oligomères ayant une masse moléculaire comprise entre 400 et 2000 uma, une acidité totale en équivalent acide lactique comprise
30 entre 119 et 124,5% et une pureté optique exprimée en acide L-lactique comprise entre 90 et 100% ;

b) une alimentation du mélange comportant un catalyseur de dépolymérisation et les oligomères obtenus en a) dans un réacteur de dépolymérisation avec production de :

5 b1) une phase vapeur riche en lactide, et

 b2) un résidu liquide riche en oligomères ;

c) une condensation sélective de la vapeur riche en lactide
10 (b1) avec récupération sous forme liquide d'un brut de lactide débarrassé des composés volatils ;

d) un traitement aqueux du brut de lactide issu de (c) consistant en :

15

d1) une cristallisation extractive et contrôlée en milieu aqueux, avec contrôle de la géométrie des cristaux formés et avec ségrégation de la suspension de lactide vers la phase solide et des impuretés vers la phase liquide, de façon à
20 réaliser une extraction aqueuse des impuretés ;

d2) une séparation de la suspension de cristaux (d1) de la phase liquide, puis un égouttage qui sépare un
25 gâteau humide riche en cristaux de lactide d'une phase liquide pauvre en lactide et chargée en impuretés ;

d3) un séchage du gâteau humide (d2) qui fournit un
30 lactide pré-purifié;

e) une cristallisation à l'état fondu du lactide pré-purifié (d3), avec obtention d'une fraction de lactide purifié ayant une acidité résiduelle inférieure à 10 méq/kg, une teneur en eau inférieure à 200 ppm et une teneur en méso-lactide inférieure à 1%.

3. Procédé de production de polylactide, caractérisé en ce que les étapes de production et de purification de lactide au départ d'une solution aqueuse d'acide lactique ou de dérivés d'acide lactique comprennent :

a) une évaporation de l'eau libre et d'une partie de l'eau de constitution jusqu'à l'obtention d'oligomères ayant une masse moléculaire comprise entre 400 et 2000 uma, une acidité totale en équivalent acide lactique comprise entre 119 et 124,5% et une pureté optique exprimée en acide L-lactique comprise entre 90 et 100% ;

b) une alimentation du mélange comportant un catalyseur de dépolymérisation et les oligomères obtenus en a), dans un réacteur de dépolymérisation avec production de :

b1) une phase vapeur riche en lactide, et

b2) un résidu liquide riche en oligomères ;

c) une condensation sélective de la vapeur riche en lactide (b1) avec récupération sous forme liquide d'un brut de lactide débarrassé des composés volatils ;

30

d) une cristallisation à l'état fondu du brut de lactide (c), avec obtention d'une fraction de lactide purifiée

ayant une acidité résiduelle inférieure à 10 méq/kg, une teneur en eau inférieure à 200 ppm et une teneur en méso-lactide inférieure à 1% ;

5 e) un traitement aqueux des fractions résiduelles de la cristallisation à l'état fondu consistant en :

10 e1) une cristallisation extractive et contrôlée de ces fractions en milieu aqueux, avec contrôle la géométrie des cristaux formés et avec ségrégation de la suspension de lactide vers la phase solide et des impuretés vers la phase liquide, de façon à réaliser une extraction aqueuse des impuretés ;

15 e2) une séparation de la suspension de cristaux (e1) de la phase liquide, puis un égouttage qui sépare un gâteau humide riche en cristaux de lactide d'une phase liquide pauvre en lactide et chargée en impuretés ;

20 e3) un séchage du gâteau humide (e2) qui fournit le lactide pré-purifié ;

f) une polymérisation de lactide en polylactide.

25

4. Procédé de production de polylactide, caractérisé en ce que les étapes de production et de purification de lactide au départ d'une solution aqueuse d'acide lactique ou de dérivés d'acide lactique comprennent :

30

a) une évaporation de l'eau libre et d'une partie de l'eau de constitution jusqu'à l'obtention d'oligomères ayant

une masse moléculaire comprise entre 400 et 2000 uma, une acidité totale en équivalent acide lactique comprise entre 119 et 124,5% et une pureté optique exprimée en acide L-lactique comprise entre 90 et 100% ;

5

b) une alimentation du mélange comportant un catalyseur de dépolymérisation et les oligomères obtenus en a) dans un réacteur de dépolymérisation avec production de :

10

b1) une phase vapeur riche en lactide, et

b2) un résidu liquide riche en oligomères ;

c) une condensation sélective de la vapeur riche en lactide
15 (b1) avec récupération sous forme liquide d'un brut de lactide débarrassé des composés volatils ;

d) un traitement aqueux du brut de lactide issu de (c) consistant en :

20

d1) une cristallisation extractive et contrôlée en milieu aqueux, avec contrôle de la géométrie des cristaux formés et avec ségrégation de la suspension de lactide vers la phase solide et des impuretés vers la phase liquide, de façon à
25 réaliser une extraction aqueuse des impuretés ;

d2) une séparation de la suspension de cristaux (d1) de la phase liquide, puis un égouttage qui sépare un gâteau humide riche en cristaux de lactide d'une phase liquide pauvre en lactide et chargée en impuretés ;
30

- d3) un séchage du gâteau humide (d2) qui fournit un lactide pré-purifié;
- 5 e) une cristallisation à l'état fondu du lactide pré-purifié (d3), avec obtention d'une fraction de lactide purifié ayant une acidité résiduelle inférieure à 10 méq/kg, une teneur en eau inférieure à 200 ppm et une teneur en méso-lactide inférieure à 1% ;
- 10 f) une polymérisation de lactide en polylactide.
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les dérivés d'acide lactique de départ comprennent les esters d'acide lactique.
- 15
6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les dérivés d'acide lactique de départ comprennent un mélange d'acide lactique et d'un ou plusieurs esters d'acide lactique.
- 20
7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le brut de lactide est enrichi de fractions de lactide pré-purifiées provenant du traitement aqueux des fractions résiduelles de la cristallisation à l'état fondu.
- 25
8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le lactide pré-
- 30

purifié issu du traitement aqueux peut être recyclé à tout niveau de la production de lactide purifié.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications
5 précédentes, caractérisé en ce que la teneur en D-lactide durant le déroulement du procédé, est contrôlée par polymérisation par ouverture de cycle du lactide pré-purifié.
- 10 10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que le lactide pré-purifié présente une teneur en eau résiduelle comprise entre 50 et 1000 ppm, une teneur totale en lactide comprise entre 70 et 99%, une teneur en acide lactique
15 et oligomères d'acide lactique comprise entre 0 et 5% et une teneur en méso-lactide comprise entre 0 et 15%.
11. Procédé de production de polylactide suivant la
revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que la
20 polymérisation du lactide purifié et/ou pré-purifié comprend les étapes :
- a) d'addition d'un catalyseur ou mélange de catalyseurs au
lactide ;
- 25 b) d'addition d'éventuels comonomères, d'oligomères, de prépolymères, de stabilisants, de charges, d'agents de renforcements ou de modérateurs de polymérisation au mélange (a) ;

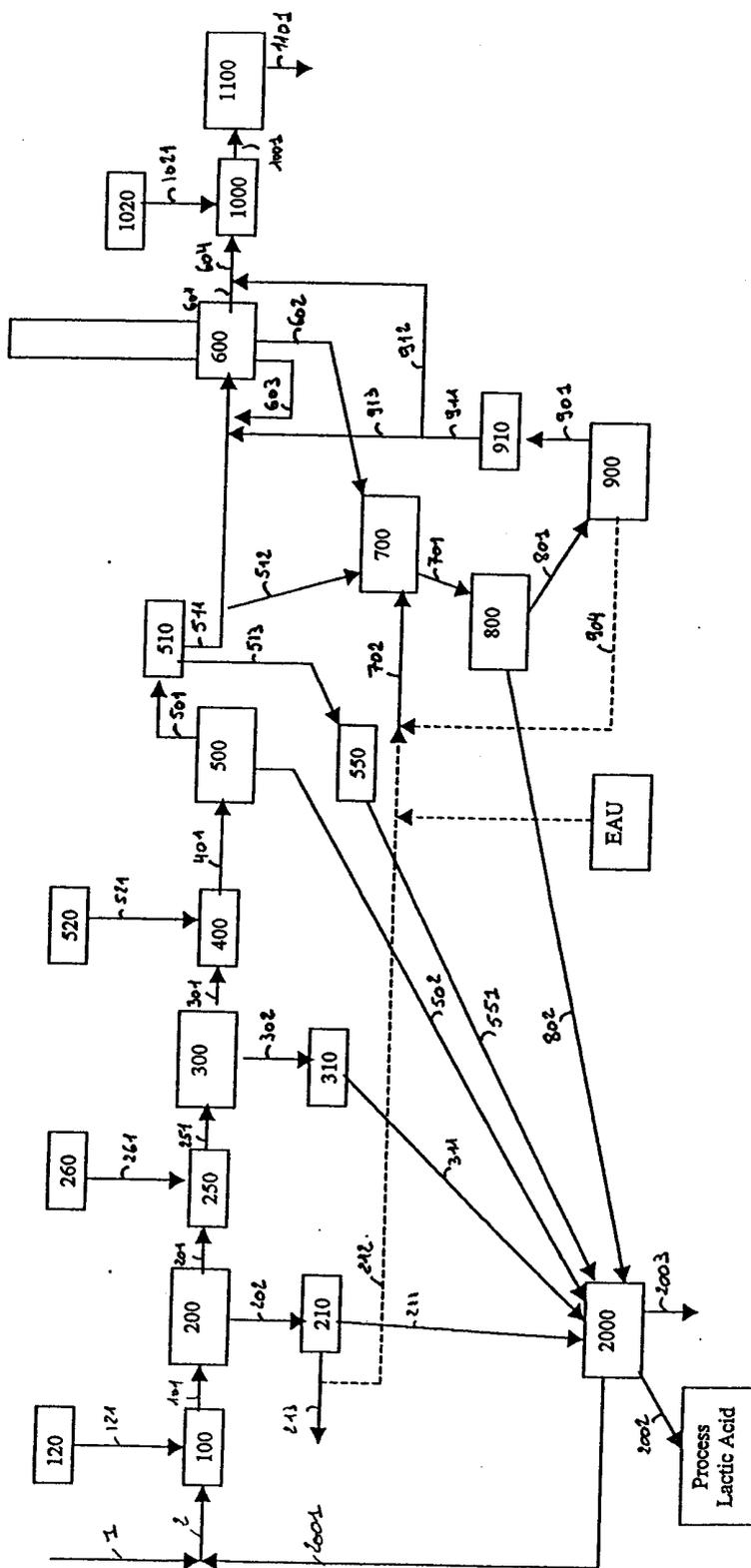
c) d'initiation de la prépolymérisation ;

d) de polymérisation en extrudeuse.

5 12. Procédé de production de polylactide suivant les
revendications 3, 4 ou 11, caractérisé en ce que durant
la production et la purification de lactide, les
fractions recyclées d'acide lactique ou de ses dérivés,
sont introduites au niveau de l'étape de purification du
10 procédé de production d'acide lactique ou de ses
dérivés.

13. Procédé de production de lactide suivant la
revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que durant la
15 production et la purification de lactide, les fractions
recyclées d'acide lactique ou de ses dérivés, sont
introduites au niveau de l'étape de purification du
procédé de production d'acide lactique ou de ses
dérivés.

FIG. 1.



ABREGE

**Procédé de production de polylactide au départ d'une
5 solution d'acide lactique ou d'un de ses dérivés.**

L'invention concerne un procédé de production de polylactide, dont les étapes de production et de purification de lactide au départ d'une solution aqueuse
10 d'acide lactique ou de dérivés d'acide lactique comprennent : une évaporation avec formation d'oligomères, une dépolymérisation des oligomères, une condensation puis une cristallisation du brut de lactide, un traitement aqueux des fractions résiduelles et une polymérisation de
15 lactide en polylactide, dans une extrudeuse et en présence de catalyseurs.

Fig. 1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 8613
BE 200200469

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
D,A	US 5 521 278 A (W.G. O'BRIEN) 28 mai 1996 (1996-05-28) * le document en entier * ---	1-5	C07D319/12 C08G63/08
D,A	WO 93 15127 A (CARGILL) 5 août 1993 (1993-08-05) * revendications * ---	1-4	
A	US 6 326 458 B1 (P. R. GRUBER) 4 décembre 2001 (2001-12-04) * revendications * ---	1	
A	EP 1 136 480 A (BRUSSELS BIOTECH) 26 septembre 2001 (2001-09-26) * le document en entier * -----	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C07D C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 avril 2003		Francois, J	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

3

EPO FORM 1503 03.02 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 8613
BE 200200469

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-04-2003

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5521278	A	28-05-1996	AU 3235395	A 14-03-1996
			BR 9508618	A 30-09-1997
			CA 2197644	A1 29-02-1996
			DE 69507957	D1 01-04-1999
			DE 69507957	T2 21-10-1999
			EP 0777664	A1 11-06-1997
			JP 10504563	T 06-05-1998
			WO 9606092	A1 29-02-1996
WO 9315127	A	05-08-1993	US 5142023	A 25-08-1992
			US 5258488	A 02-11-1993
			US 5247058	A 21-09-1993
			US 5274073	A 28-12-1993
			US 5247059	A 21-09-1993
			AU 677174	B2 17-04-1997
			AU 3482193	A 01-09-1993
			BR 9305788	A 18-02-1997
			CA 2128509	A1 05-08-1993
			EP 0623153	A1 09-11-1994
			EP 0893462	A2 27-01-1999
			FI 943487	A 21-09-1994
			JP 3258324	B2 18-02-2002
			JP 7503490	T 13-04-1995
			KR 261850	B1 01-08-2000
			MX 9300333	A1 01-07-1993
			NO 942728	A 23-09-1994
			NZ 249033	A 28-05-1996
			US 6005067	A 21-12-1999
			WO 9315127	A1 05-08-1993
US 5357035	A 18-10-1994			
US 6326458	B1 04-12-2001			
US 6277951	B1 21-08-2001			
US 6326458	B1	04-12-2001	US 5274073	A 28-12-1993
			US 5142023	A 25-08-1992
			AU 7965194	A 01-05-1995
			CA 2173616	A1 13-04-1995
			EP 1247808	A2 09-10-2002
			EP 0722469	A1 24-07-1996
			WO 9509879	A1 13-04-1995
			AU 677174	B2 17-04-1997
			AU 3482193	A 01-09-1993
			BR 9305788	A 18-02-1997
			CA 2128509	A1 05-08-1993
			EP 0623153	A1 09-11-1994
EP 0893462	A2 27-01-1999			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

B0 8613
BE 200200469

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-04-2003

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
US 6326458	B1	FI 943487 A	21-09-1994	
		JP 3258324 B2	18-02-2002	
		JP 7503490 T	13-04-1995	
		KR 261850 B1	01-08-2000	
		MX 9300333 A1	01-07-1993	
		NO 942728 A	23-09-1994	
		NZ 249033 A	28-05-1996	
		WO 9315127 A1	05-08-1993	
		US 6005067 A	21-12-1999	
		US 5357035 A	18-10-1994	
		US 6277951 B1	21-08-2001	
		US 5258488 A	02-11-1993	
		US 5247058 A	21-09-1993	
		US 5247059 A	21-09-1993	
EP 1136480	A	26-09-2001	EP 1136480 A1	26-09-2001
			AU 4212201 A	03-10-2001
			WO 0170721 A1	27-09-2001
			EP 1276735 A1	22-01-2003
			NO 20024340 A	20-10-2002