



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00225**

(22) Data de depozit: **15/03/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2018** BOPI nr. **2/2018**

(41) Data publicării cererii:
28/09/2012 BOPI nr. **9/2012**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ BOLYAI"
DIN CLUJ-NAPOCA,
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **INCDO-INOE 2000 - FILIALA INSTITUTUL
DE CERCETĂRI PENTRU
INSTRUMENTAȚIE ANALITICĂ,
STR.DONATH NR.67, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO**

(72) Inventatori:
• **MAJDIK CORNELIA, CALEA FLORESTI
NR.81, AP.277, CLUJ NAPOCA, CJ, RO;**
• **IRSAI IZABELLA, STR. MUNCII NR. 5,
AP.5, TÂRGU-MUREȘ, MS, RO;**

• **CADAR OANA-ALINA, STR.MIGDALULUI
NR.14, AP.20, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **ROMAN CECILIA, STR.PIAȚA ABATOR,
BL.B, AP.5, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **FERENCZI LUDOVIC,
STR.PANSELUȚELOR NR.1, BL.C 32, SC.A,
AP.8, TURDA, CJ, RO;**
• **CHINTOANU MIRCEA,
BD.21 DECEMBRIE 1989 NR.133, BL.M 2,
AP.99, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 1900141 (A); R. NAGAHATA, Ș.A.,
"MICROWAVE-ASSISTED SINGLE- STEP
SYNTHESIS OF POLY(LACTIC ACID) BY
DIRECT POLYCONDENSATION OF
LACTIC ACID", MACROMOLECULAR
RAPID COMMUNICATIONS, CAP. 28, PP.
437-442, 2007**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIDULUI L-POLILACTIC**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a acidului polilactic din enantiomerul L al
acidului lactic (acid 2-hidroxiopropanoic), asistat de microunde, într-o singură etapă, fără solvent,
3 fără catalizator și fără produși secundari.

5 Una dintre problemele esențiale ale secolului XXI este acumularea materialelor plastice
care nu se descompun în natură, și care au fost sintetizate în cantități imense în lumea întreagă,
7 fiind un material ieftin și cu aplicații multiple. În prezent, se manifestă un interes deosebit pentru
polimerii biodegradabili și biocompatibili proveniți din resurse regenerabile, datorită faptului că
9 aceștia reprezintă alternative ecologice la materialele polimerice tradiționale, obținute din
derivați ai petrolului [Nagahata R., D. Sano, H. Suzuki, K. Takeuchi, *Microwave-assisted
11 single-step synthesis of poly(lactic acid) by direct polycondensation of latic acid,*
Macromolecular Rapid Communications, 28 (4), 2007, 437-442; C. Bastioli, *Handbook of
13 Biodegradable Polymers*, Ed. Smithers Rapra Technology, Shropshire, United Kingdom,
2005; Wong J. Y., Bronzino J. D., Chapter 3: *Polymeric Biomaterials*, Biomaterials, CRC
15 Press, 2007, 1-22]. Dintre aceștia, acidul polilactic este în centrul atenției la nivel mondial,
datorită multiplelor aplicații tehnologice și clinice pe care le poate oferi [L. Averous, *Poly(lactic
17 acid: synthesis, properties and applications, Monomers, Polymers and Composites from
renewable resources*, Elsevier Limited Publication., 2008, Chap. 21, 33].

19 Sinteza acidului polilactic se realizează prin metode catalitice și/sau termice, proprietățile
polimerului final fiind determinate de stereochimia materiei prime (acid lactic) și de masa mole-
21 culară a polimerului [Auras R., Lim L-T., Selke S. E. M., Tsuji H., *Poly(lactic acid):
Structures, Production, Synthesis, and Applications*, 2010, New York, NY: John Wiley &
23 Sons, 27-37]. Condițiile de reacție au un rol important în randamentul reacției și asupra gradului
de polimerizare obținut.

25 Mecanismul de formare a lanțului polimeric este bazat pe o reacție de policondensare
(PC) a acidului lactic, sau pe o reacție de deschidere de ciclu (ROP) a lactidelor, dimeri ciclici
27 ai acidului lactic. Reacția de policondensare are loc cu formarea lanțului prin eliminarea
moleculilor de apă între gruparea carboxil și gruparea hidroxil, iar reacția de polimerizare, prin
29 deschiderea lactidelor, conduce la obținerea unor polimeri cu masa moleculară mai mare, dar
necesită în prealabil o reacție de obținere a lactidelor.

31 Sinteza acidului L-polilactic se realizează prin metode bazate pe utilizarea de solvenți,
temperaturi mari (până la 200°C), timp de reacție prelungit (6...24 h), obținându-se un produs
33 de culoare închisă, cu grad de puritate mediu. În plus, s-a constatat și formarea oligomerilor
ciclici care impurifică produsul [Mehta R., Kumar V., Bhunia H., Upadhyay S. N., *J.
35 Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, 45, 2005, 325-349]. Un procedeu de obținere a acidului
polilactic prin sinteză asistată cu microunde este redat în Nagahata R., D. Sano, H. Suzuki,
37 K. Takeuchi, *Microwave-assisted single-step synthesis of poly(lactic acid) by direct
polycondensation of latic acid*, *Macromolecular Rapid Communications*, 28 (4), 2007, 437-
39 442. Acesta constă în policondensarea acidului lactic în prezența clorurii de staniu drept
catalizator, sub vid de 30 mm Hg, timp de 30 min, rezultând un polimer cu masă moleculară
41 16000. Prezența catalizatorilor chimici determină impurificarea produsului, impunându-se etape
de purificare ulterioare, mai ales în cazul folosirii în industria farmaceutică. Un alt studiu privind
43 polimerizarea acidului lactic prin activare cu microunde este redat în Pandez A., Aswath P. B.,
Microwave Synthesis of PolyLactic Acid, *Journal of Biomaterials - Polymer Edition*, 20,
2009, 33-48.

45 Iradieră cu microunde, pentru obținerea unui copolimer pe bază de acid lactic și etilen
glicol, a fost studiată și în cererea de brevet CN 1900141 (A), în care policondensarea a avut
47 loc în prezența unui catalizator derivat de staniu, la o temperatură de 130°C, sub agitare
mecanică, după care mediul de reacție a fost introdus într-un câmp de microunde cu o energie
49 de 90...450 W, timp de 2...15 min, pentru obținerea unui copolimer cu masă moleculară
2000...38000.

RO 127829 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în creșterea purității acidului polilactic simultan cu stabilitatea și rezistența acestuia, caracteristici necesare pentru utilizarea acestuia în aplicații tehnologice și clinice. 1
3

Procedeul de obținere a acidului L-polilactic prin sinteză asistată cu microunde, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că se supune iradierii cu microunde o soluție apoasă 90% de acid L-lactic timp de 10...30 min, cu o energie de iradiere de 800...1000 W, la o presiune de 60...80 bar și o temperatură de 100...130°C, după care produsul de reacție format se dizolvă în diclorometan, se adaugă apă până la precipitarea acidului polilactic rezultat, cu masa moleculară cuprinsă în intervalul 900...1500 g/mol, care se filtrează și se usucă la temperatura camerei. 5
7
9

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje: 11

- randament ridicat (75%) al acidului L polilactic de puritate ridicată, fără prezența unui solvent organic toxic sau catalizator; 13

- timpul de reacție semnificativ redus, astfel produsul obținut nu conține produși secundari (oligomeri ciclici); 15

- costuri reduse cu 20%, în principal, reducerea costurilor energiei electrice și a costurilor de reactivi. 17

În fig. 1 este prezentată schema procedurii de obținere a acidului L-polilactic prin sinteză asistată de microunde. În fig. 2 sunt prezentate spectrele MALDI-TOF MS ale acidului L-polilactic (1 timp de reacție 10 min, 2 timpi de reacție 20 min, 3 timpi de reacție 30 min). 19

În continuare se prezintă un exemplu nelimitativ de realizare a invenției. 21

Prezentul procedeu de sinteză are ca materie primă acidul L lactic, produsul care se formează prin fermentația lactică naturală, un produs accesibil comercial. 23

O cantitate de soluție apoasă de acid L-lactic 90% se supune iradierii cu microunde: energia de iradiere 800...1000 W, presiune 60...80 bar, temperatura 100...130°C. Reacția se menține 10...30 min, după care acidul polilactic se dizolvă în 130 ml diclorometan, și se transvazează într-un balon cu agitare. Prin adăugare treptată a 150 ml apă sub agitare se precipită acidul polilactic, care se filtrează și se usucă. Astfel se obține acidul L-polilactic cu masa moleculară cuprinsă în intervalul 900...1500 g/mol. 25
27
29

Sinteza se bazează pe o reacție fără solvent, într-o singură etapă, asistată de microunde. Temperatura de reacție se menține la 100...130°C, ceea ce se poate face ușor, nefiind prezent un solvent ca și mediu de reacție. În aceste condiții de microunde nu este necesară utilizarea catalizatorilor, temperatura se atinge foarte repede, iar timpul de reacție se reduce foarte mult. În condițiile de sinteză conform invenției, reacția se realizează în maximum 1...1,5 h. În timpul policondensării acidului lactic se elimină apa, astfel din unitățile de monomer se formează polimerul. Eliminarea apei este favorizată cu ajutorul excitației cu microunde. Folosind un reactor de microunde se poate controla temperatura, iar reacția decurge fără obținerea de produși secundari. Problema cea mai importantă în metodele existente este formarea, pe lângă lanțurile polimerice lineare, și a unor oligomeri ciclici, care, rămânând în compusul format, impurifică produsul. La sfârșitul reacției, izolarea produsului de reacție este simplă, se bazează pe dizolvarea polimerului în diclorometan, și precipitarea acidului lactic cu apă. Produsul astfel obținut se poate filtra, iar monomerii și dimerii rămași se elimină la filtrare, deoarece aceștia sunt solubili în apă. Acidul L-polilactic obținut se usucă la temperatura camerei. 31
33
35
37
39
41
43

Sinteza asistată de microunde a acidului L-polilactic este o metodă simplă și rapidă, capabilă să producă polimer cu grad de puritate ridicat. 45

RO 127829 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a acidului L-polilactic prin sinteză asistată cu microunde, **caracterizat prin aceea că** se supune iradierii cu microunde o soluție apoasă 90% de acid L-lactic, timp de 10...30 min, cu o energie de iradiere de 800...1000 W, la o presiune de 60...80 bar și o temperatură de 100...130°C, după care produsul de reacție format se dizolvă în diclormetan, se adaugă apă până la precipitarea acidului polilactic rezultat, cu masa moleculară cuprinsă în intervalul 900...1500 g/mol, care se filtrează și se usucă la temperatura camerei.

5

7

(51) Int.Cl.

C08G 63/80 (2006.01);

C08G 65/48 (2006.01);

C08G 63/78 (2006.01);

C08G 63/06 (2006.01)

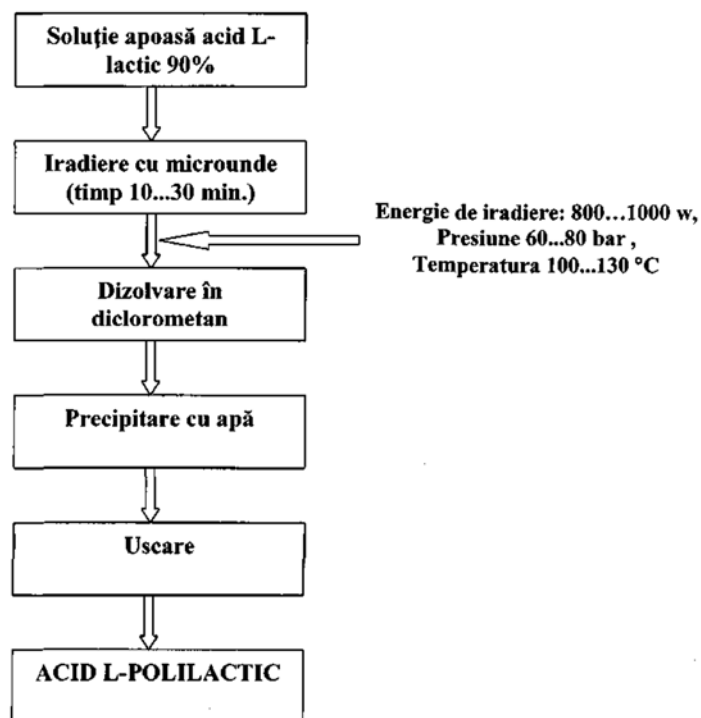


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C08G 63/80 (2006.01);

C08G 65/48 (2006.01);

C08G 63/78 (2006.01);

C08G 63/06 (2006.01)

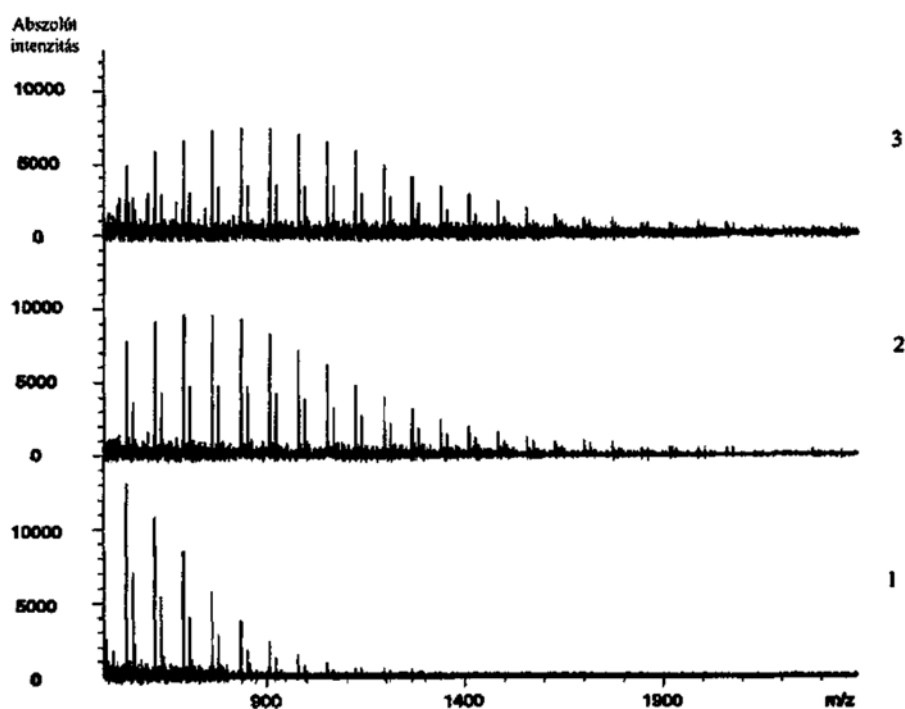


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 71/2018