



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00225

(22) Data de depozit: 15.03.2011

(41) Data publicării cererii:
28.09.2012 BOPI nr. 9/2012

(71) Solicitant:
• ICDO-INOE 2000 INSTITUTUL DE
CERCETĂRI PENTRU INSTRUMENTAȚIE
ANALITICĂ CLUJ-NAPOCA, STR. DONATH
NR.67, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

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

• CADAR OANA, 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.C32, AP.8,
TURDA, CJ, RO;
• CHINTOANU MIRCEA,
BD.21 DECEMBRIE 1989 NR.133, BL.M2,
AP.99, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A ACIDULUI L-POLILACTIC PRIN
SINTEZĂ ASISTATĂ DE MICROUNDRE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a acidului L-polilactic cu puritate ridicată. Procedeu conform invenției constă din policondensarea enantiomerului L al acidului lactic, fără solvent, în topitură la temperatura de 100...130°C, presiune de 60...80 bar și energie de iradiere de 800...1000 w, timp de 10...30 min, urmată

de izolarea acidului polilactic prin dizolvare în diclormetan și precipitare cu apă.

Revendicări: 1
Figuri: 2



Procedeu de obținere a acidului L-polilactic prin sinteză asistată de microunde

DESCRIERE

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acidului polilactic din enantiomerul L al acidului lactic (acid 2-hidroxipropanoic) asistată de microunde, într-o singura etapa, fără solvent, fără catalizator și fără produși secundari.

Una din 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, 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 ca aceștia reprezintă alternative ecologice la materialele polimerice tradiționale obținute din derivați ai petrolului [1-3]. Dintre aceștia, acidul polilactic, este în centrul atenției la nivel mondial, datorită multiplelor aplicații tehnologice și clinice [4].

În străinătate, 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 moleculară a polimerului [5]. Condițiile de reacție au un rol important în randamentul reacției și în gradul de polimerizare obținut.

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 ai acidului lactic. Reacția de policondensare are loc cu formarea lanțului prin eliminarea moleculelor de ape între gruparea carboxil și gruparea hidroxil iar reacția de polimerizare prin deschiderea lactidelor conduce la obținerea unor polimeri cu masa moleculară mai mare, dar necesită în prealabil o reacție de obținere a lactidelor.

Sinteza acidului L-polilactic se realizează prin metode bazate pe utilizarea de solvenți, temperaturile mari (până la 200 °C), timpul de reacție prelungit (6-24 ore) obținându-se un produs de culoare închisă cu grad de puritate mediu. În plus, s-a constatat și formarea oligomerilor ciclici care impurifică produsul [6]. De asemenea, prezența catalizatorilor chimici determină impurificarea produsului, impunându-se etape de purificare ulterioare, mai ales în cazul folosirii în industria farmaceutică. În



Descrierea invenției

general, există puține studii referitoare la polimerizarea acidului lactic cu activare cu microunde [1, 7].

În țară, din informațiile noastre, nu se sintetizează acid poli L-lactic prin activarea cu microunde.

Scopul prezentei invenții este obținerea acidului polilactic cu un grad de puritate ridicat, în condiții relativ simple.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția sunt:

- reacția de polimerizare se realizează printr-o reacție asistată de microunde, temperatura de reacție se atinge rapid și se menține ușor în timpul reacției, permite obținerea cu randament ridicat (75%) a acidului L polilactic de puritate ridicată, fără prezența unui solvent organic toxic sau catalizator;
- metoda propusă reduce semnificativ timpul de reacție, astfel produsul obținut nu conține produși secundari (oligomeri ciclici);
- permite reducerea costurilor cu 20%, în principal reducerii costurilor energiei electrice și a costurilor de reactivi.

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

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

m g soluție apoasă de acid L-lactic 90% se supun iradierii cu microunde: energia de iradiere 800...1000 w, presiune 60...80 bar , temperatura 100...130 °C. Reacția se menține 10...30 minute, 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 între 900-1500 g/mol.

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



Descrierea invenției

repede iar timpul de reacție se reduce foarte mult. În condițiile de sinteză conform invenției reacția se realizează în maxim 1...1,5 ore. 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.

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

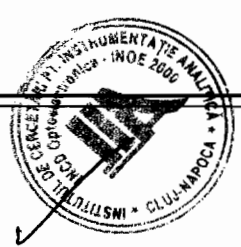
1. Nagahata, R., D. Sano, H. Suzuki, K. Takeuchi, Microwave-assisted single-step synthesis of poly(lactic acid) by direct polycondensation of lactic acid, *Macromolecular Rapid Communications*, 28 (4), **2007**, 437-442.
2. C. Bastioli, *Handbook of Biodegradable Polymers*, Ed. Smithers Rapra Technology, Shropshire, United Kingdom, **2005**.
3. Wong, J. Y., Bronzino, J. D., Chapter 3: Polymeric Biomaterials, *Biomaterials*, CRC Press, **2007**, 1-22.
4. L. Avérous, *Poly(lactic acid): synthesis, properties and applications*, Monomers, Polymers and Composites from renewable resources, Elsevier Limited Publication., **2008**, Chap. 21, 33.
5. 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 & Sons, 27-37.
6. Mehta, R., Kumar, V., Bhunia, H., Upadhyay, S. N., *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, 45, **2005**, 325-349.
7. Pandez, A., Aswath, P. B., "Microwave Synthesis of PolyLactic Acid" *Journal of Biomaterials – Polymer Edition*, 20, **2009**, 33-48.

DESENE

Fig. 1 Schema procedurii de obținere a acidului L-polilactic prin sinteză asistată de microunde

Fig. 2 Spectrul MALDI-TOF MS al acidului L-polilactic (1. timp de reacție 10 minute, 2. timp de reacție 20 minute, 3. timp de reacție 30 minute)

Director ICIA,
CS II Mircea Chintoanu



REVENDICARE

Procedeul de obținere a acidului L-polilactic prin sinteză asistată de microunde **caracterizată prin aceea că** are la bază reacția de policondensare asistată de microunde, metoda de sinteză fără solvent, în topitură la temperatura de 100...130°C, presiunea de 60...80 bar, energia de iradiere de 800...1000 w, timp de 10...30 minute, urmată de izolarea acidului polilactic prin dizolvarea în diclorometan și precipitarea cu apă. Metoda de obținere a acidului polilactic este o metodă de simplă, fără formare de produși secundari.

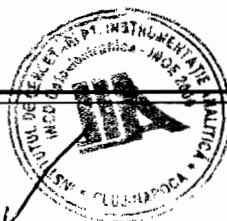
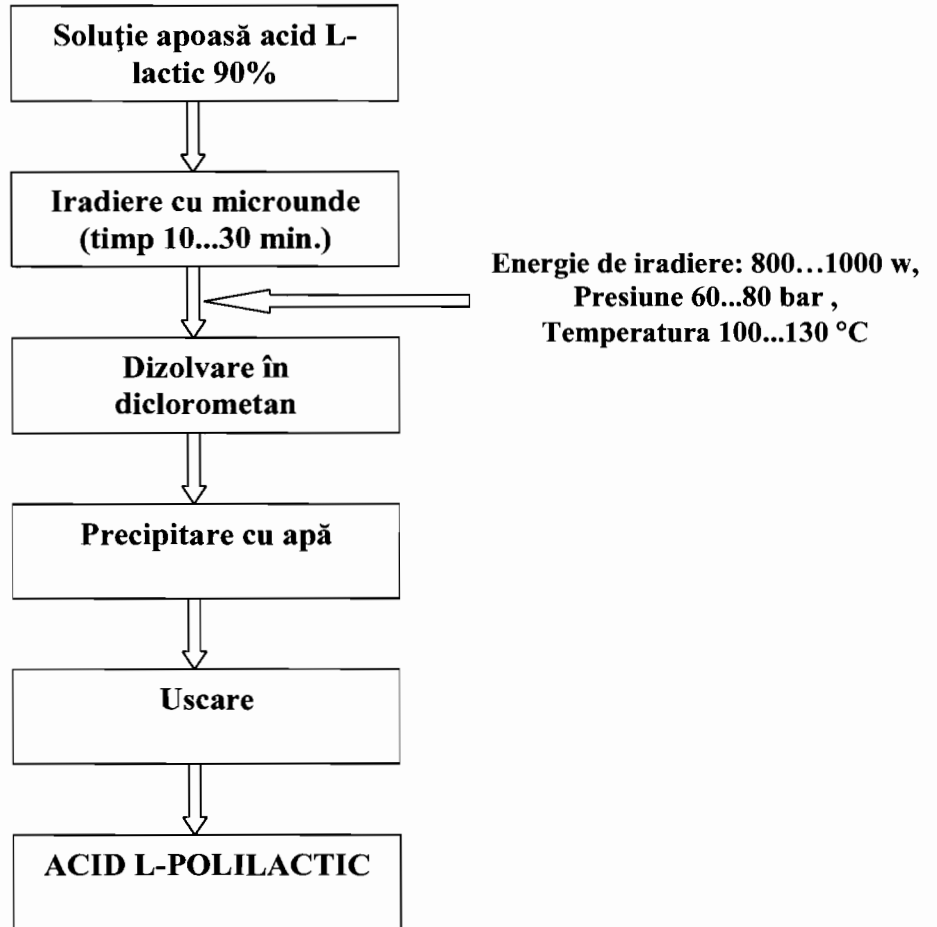


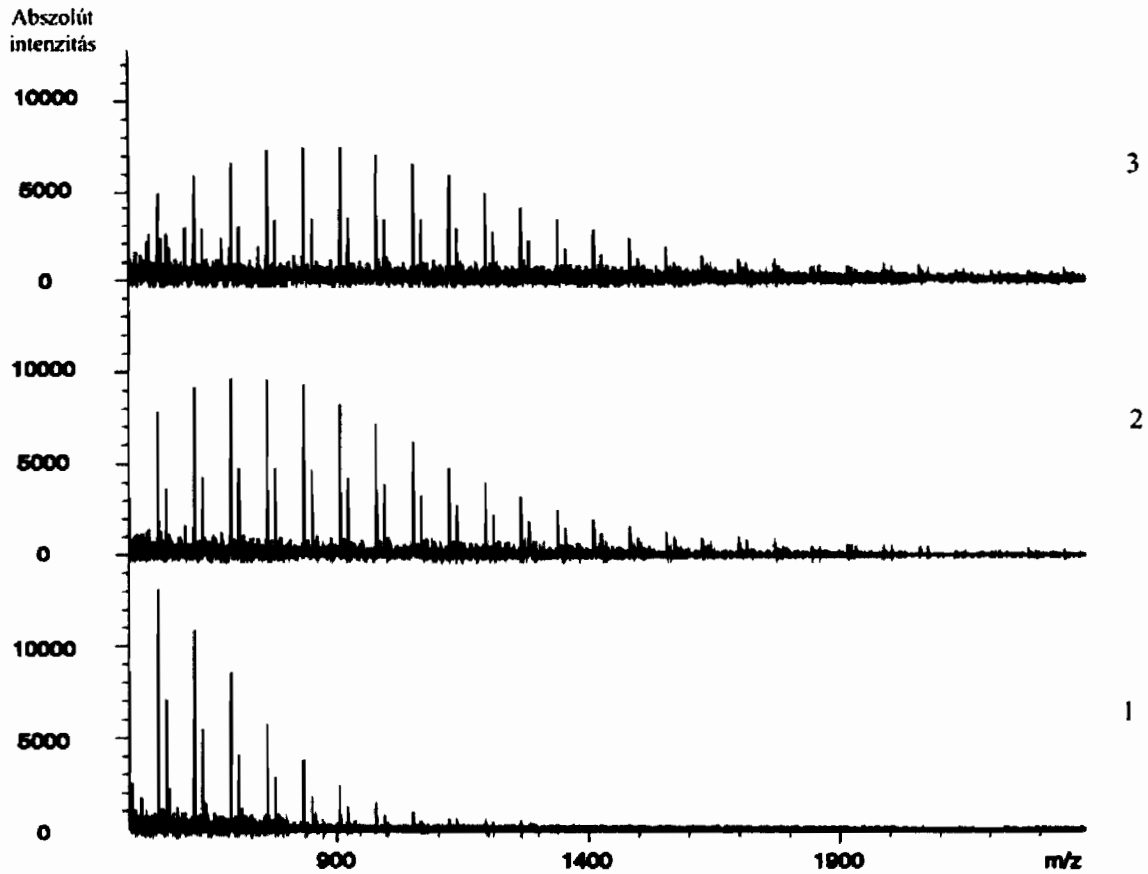
Fig. 1 Schema procedului de obținere a acidului L-polilactic prin sinteză asistată de microunde



Handwritten signature



Fig. 2 Spectrul MALDI-TOF MS al acidului polilactic (1. timp de reacție 10 minute, 2. timp de reacție 20 minute, 3. timp de reacție 30 minute)



Director ICIA,
CS II Mircea Chintoanu

[Handwritten signature]

