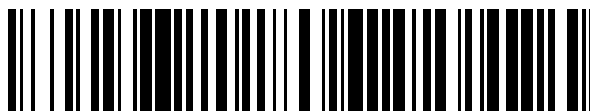


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 509 565**

51 Int. Cl.:

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2010** **E 10714322 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014** **EP 2432813**

54 Título: **Estereocomplejos de poli-L-lactida uretano y poli-D-lactida uretano y su procedimiento de obtención**

30 Prioridad:

18.05.2009 BE 200900313

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

17.10.2014

73 Titular/es:

**FUTERRO S.A. (100.0%)
Place d'Escanaffles, 23
7760 Escanaffles, BE**

72 Inventor/es:

**DUBOIS, PHILIPPE;
DUQUESNE, EMMANUEL y
LISON, VALÉRIE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 509 565 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Estereocomplejos de poli-L-lactida uretano y poli-D-lactida uretano y su procedimiento de obtención

La presente invención se refiere a estereocomplejos de poli-L-lactida uretano y poli-D-lactida uretano. Asimismo, la invención se refiere a un procedimiento de obtención de dichos estereocomplejos y a su utilización.

5 La polilactida o ácido poliláctico es un poliéster biodegradable bien conocido. En general se prepara por polimerización mediante apertura del anillo de la lactida, un dímero cíclico preparado por despolimerización controlada del ácido láctico, este último que se obtiene por fermentación microbiana de materias primas naturales como la celulosa o el almidón.

10 Utilizado originalmente en aplicaciones biomédicas, el interés en este biopolímero está creciendo en otros campos de aplicación como el embalaje, las fibras y materiales no tejidos. No obstante, para ciertas aplicaciones, la estabilidad térmica de la polilactida es insuficiente y se observa una degradación del polímero.

15 Ya se ha intentado incrementar la estabilidad térmica de la poli-L-lactida o la poli-D-lactida mediante la formación de estereocomplejos de poli-L-lactida y de poli-D-lactida, pero sin embargo, el problema reside en el procedimiento de obtención de estos. En efecto, sólo se observa una estereocomplejación completa entre la poli-L-lactida y la poli-D-lactida para mezclas sustancialmente equimolares, lo que hace que el procedimiento sea poco flexible y difícilmente aplicable a nivel industrial. Además, la menor disponibilidad actualmente de la D-lactida, que procede originalmente de la poli-D-lactida, con respecto a la L-lactida afecta a la rentabilidad económica del procedimiento industrial para la obtención de estereocomplejos a base de polilactida.

20 Es bien sabido que el ácido poli-L-láctico o poli-L-lactida (PL-LA) y el ácido poli-D-láctico o poli-D-lactida (PD-LA), ambos enantiómeros del ácido poliláctico, presentan la particularidad de poder formar un estereocomplejo. Estos estereocomplejos se pueden obtener mezclando dos soluciones, una que contenga la poli-L-lactida, y la otra con poli-D-lactida, en un disolvente tal como CHCl_3 o disolventes análogos, y el vertido de esta mezcla en un exceso de metanol que provoca la precipitación del estereocomplejo. La asociación de cadenas de poli-L-lactida y de poli-D-lactida genera mezclas de estereocomplejos caracterizadas por una temperatura de fusión que puede alcanzar por encima de 210 °C en un intervalo de composiciones estequiométricas y de pesos moleculares suficientes. Esta temperatura de fusión de los estereocomplejos es muy superior a la temperatura de fusión de los respectivos homopolímeros (+/- 170 °C). Aunque dichos estereocomplejos resulten interesantes desde el punto de vista de sus propiedades termomecánicas, su obtención presenta las desventajas mencionadas anteriormente.

30 El documento WO 2009/045881 divulga estereocomplejos de PLA formados a partir de bloques oligoméricos de poli-D-PLA y poli-L-PLA respectivamente que tienen un peso molecular medio en número inferior a 5000 Dalton. Los oligómeros contienen grupos funcionales que les permiten reaccionar entre sí o con hexametilendiisocianato para producir un copolímero de alto peso molecular.

35 También se han desarrollado copolímeros de poli-L-lactida uretano o de poli-D-lactida uretano, como se describe en el documento WO 2008/037773. Este documento divulga copolímeros de poli-L-lactida uretano que tienen una temperatura de transición vítrea superior a la del homopolímero de poli-L-lactida. Sin embargo, en este documento no se muestra que estos copolímeros tengan una estabilidad térmica (temperatura de fusión) mejorada con respecto a los homopolímeros tomados por separado. Además, este documento tampoco divulga estereocomplejos de poli-L-lactida uretano o de poli-D-lactida uretano.

40 El documento WO 2008/037772 también describe entre otras cosas un procedimiento en masa por extrusión en una extrusora (procedimiento de extrusión reactiva) para la obtención de copolímeros de poli-L-lactida uretano. Los copolímeros de poli-L-lactida uretano producidos se caracterizan por una temperatura de transición vítrea superior a la del homopolímero poli-L-lactida. Sin embargo, la temperatura de fusión de dichos copolímeros es más baja que la de la poli-L-lactida, que los hace menos estables para las aplicaciones deseadas tales como "tejido" o aplicaciones "duraderas" como la automoción, aplicaciones para las que son necesarias una resistencia térmica superior a la conferida por la poli-L-lactida disponible actualmente en el mercado.

Por tanto existe una necesidad de mejorar la estabilidad térmica de las polilactidas, es decir, polilactidas que tengan una temperatura de fusión significativamente superior a 170 °C aproximadamente.

Por otra parte, también existe la necesidad de proporcionar un procedimiento simple y eficaz para la obtención de nuevas polilactidas con una estabilidad térmica mejorada.

50 El objeto de la presente invención es proporcionar nuevos polilactida uretanos que tengan una temperatura de fusión superior a la del homopolímero poli-L-lactida o poli-D-lactida o de los copolímeros poli-L-lactida uretano o poli-D-lactida uretano.

55 Otro objeto de la presente invención es proporcionar nuevos polilactida uretanos en forma de estereocomplejos de poli-L-lactida uretano o de poli-D-lactida uretano de gran pureza. Por pureza, se entiende toda ausencia de polilactida uretanos de partida junto con el estereocomplejo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de obtención de estos nuevos polilactida uretanos a partir de una mezcla de poli-L-lactida uretano y poli-D-lactida uretano en un intervalo de composición ponderal superior a la relación 50:50.

5 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento en masa para la obtención de estos nuevos polilactida uretanos.

La presente invención consigue al menos uno de los objetos mencionados anteriormente.

El solicitante ahora ha comprobado que mezclando un poli-L-lactida uretano con un poli-D-lactida uretano, se obtiene un producto que tiene una estabilidad térmica mejorada.

10 El solicitante ahora ha encontrado estereocomplejos de polilactida uretano constituidos por unidades de poli-L-lactida uretano (PL-LA uretano) y unidades de poli-D-lactida uretano (PD-LA uretano) que tienen una temperatura de fusión muy superior a 170 °C.

Para que se pueda considerar un estereocomplejo, es necesario que el producto tenga el menor número posible de unidades monoquirales de PL-LA uretano y/o de PD-LA uretano, puesto que reduce la proporción de estereocomplejos formados y en consecuencia afecta a las propiedades térmicas del producto obtenido. En el caso de la presente invención, la cantidad máxima autorizada de unidades monoquirales presentes con el estereocomplejo es aquella que induzca, mediante el análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de este último, una entalpía de fusión (ΔH_f) cuyo valor es inferior o igual al 15 % con respecto a aquella medida para el PL-LA uretano o el PD-LA uretano de partida que se utiliza en una cantidad mayoritaria para la formación de este estereocomplejo. Esta es la razón por la cual es preferible considerar que los estereocomplejos de polilactida uretano comprenden del 30 al 70 % en peso de PL-LA uretano y del 70 al 30 % en peso de PD-LA uretano, aunque son posibles estereocomplejos formados a costa de un intervalo de composición mayor en PL-LA uretano y PD-LA uretano, pero no sin evitar los inconvenientes mencionados anteriormente.

25 Los estereocomplejos de PL-LA uretano y de PD-LA uretano de la presente invención están reforzados con segmentos rígidos con función uretano capaces de interactuar entre sí (interacciones intermoleculares) a través de la formación de puentes de hidrógeno e interacciones dipolares, así como por interacción electrónica π como resultado de la posible presencia de anillos aromáticos.

La demostración de la formación de un estereocomplejo se lleva a cabo por DSC. En este análisis, los estereocomplejos de la presente invención se caracterizan por un pico de temperatura de fusión superior a los de los polilactida uretanos de partida. La temperatura de fusión de los estereocomplejos está comprendida entre 200 °C y 250 °C, preferentemente entre 210 y 245 °C cuando esta última se mide por DSC.

Por tanto, la presente invención proporciona un estereocomplejo de polilactida uretano caracterizado porque comprende del 30 al 70 % en peso de poli-L-lactida uretano y del 70 al 30 % en peso de poli-D-lactida uretano y tiene una temperatura de fusión comprendida entre 200 y 250 °C medida por calorimetría diferencial por barrido según con la norma ISO11357-3 y en el que la poli-L-lactida y la poli-D-lactida α,ω -dihidroxiladas utilizadas para la obtención de poli-L-lactida uretano y poli-D-lactida uretano tienen, respectivamente, un peso molecular medio en número superior o igual a 5000 Dalton, preferentemente superior o igual a 10.000 Dalton.

De preferencia, el estereocomplejo de polilactida uretano de la presente invención comprende del 40 al 60 % en peso de poli-L-lactida uretano y del 60 al 40 % en peso de poli-D-lactida uretano. Para este intervalo de composición, la pureza del estereocomplejo es particularmente alta. En efecto, se caracteriza, tras el análisis por DSC, por un pico de temperatura de fusión único. Por pico de temperatura de fusión único se entiende la ausencia de picos de fusión correspondientes a los PL-LA uretanos o a los PD-LA uretanos de partida.

El solicitante también ha desarrollado un nuevo procedimiento para preparar estos estereocomplejos a partir de monómeros de L-lactida y de D-lactida. Este procedimiento comprende las siguientes etapas:

- 45 a) polimerizar la L-lactida para formar un prepolímero de poli-L-lactida α,ω -dihidroxilada en presencia de un sistema catalítico,
- b) polimerizar la D-lactida para formar un prepolímero de poli-D-lactida α,ω -dihidroxilada en presencia de un sistema catalítico,
- c) poner en contacto dicho prepolímero obtenido en la etapa a) con un compuesto de diisocianato y opcionalmente una diamina o un dialcohol para formar un poli-L-lactida uretano,
- 50 d) poner en contacto dicho prepolímero obtenido en la etapa b) con un compuesto de diisocianato y opcionalmente una diamina o un dialcohol para formar un poli-D-lactida uretano,
- e) mezclar el poli-L-lactida uretano y poli-D-lactida uretano, respectivamente, de las etapas c) y d) en una relación ponderal comprendida entre 30:70 y 70:30,
- f) recuperar el estereocomplejo de poli-L-lactida uretano y poli-D-lactida uretano.

55 El término "estereocomplejo de polilactida uretano" es equivalente al término estereocomplejo de poli-L-lactida uretano y estereocomplejo de poli-D-lactida uretano.

En la presente invención, los términos poli-L-lactida (PL-LA) y poli-D-lactida (PD-LA) se refieren respectivamente a un polímero dihidroxilado en el que la mayoría de las unidades de repetición son monómeros de L-lactida o D-lactida.

- 5 En la presente invención, la (S,S) lactida o L-lactida también está representada por L-L lactida para recalcar que corresponde al dímero de dos moléculas del mismo enantiómero del ácido láctico. Asimismo, la (R,R) lactida o D-lactida también está representada por D-D lactida.

- 10 En el procedimiento de la presente invención, es deseable utilizar la lactida de configuración estequiométrica D-D o L-L que tenga una pureza óptica, también denominada pureza isomérica en L o D, de al menos el 98 % en peso, preferentemente de al menos el 99,5 % en peso. Es muy preferible una pureza isomérica de al menos el 99,8 % en peso.

De preferencia, la L-L lactida utilizada en el procedimiento comprende un contenido en D-D lactida inferior al 0,5 % en peso y la D-D lactida utilizada en el procedimiento comprende un contenido en L-L lactida inferior al 0,5 %. De manera más preferente, la L-L lactida utilizada en el procedimiento comprende un contenido en D-D lactida inferior al 0,2 % en peso y la D-D lactida utilizada en el procedimiento comprende un contenido en L-L lactida inferior al 0,2 %.

- 15 Preferentemente, la pureza química de la lactida de partida es tal que la acidez residual es inferior a 20 meq/kg y el agua residual es inferior o igual a 200 ppm, más preferentemente inferior o igual a 50 ppm.

- 20 Los prepolímeros de poli-L-lactida dihidroxilados (PL-LA) y de poli-D-lactida dihidroxilados (PD-LA) se obtienen por polimerización mediante la apertura del anillo, respectivamente, de la L-lactida o de la D-lactida, con un primer dialcohol y una primera diamina de fórmula $R-(X-H)_2$ en la que X es NH u O y R es un grupo alquilo o arilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 13 átomos de carbono. El grupo alquilo o arilo puede estar sustituido o no sustituido. El grupo alquilo puede ser lineal, cíclico, saturado o insaturado. Preferentemente, R es un grupo arilo. Más preferentemente, X es NH y R es un grupo arilo. El dialcohol o la diamina se utilizan como iniciador para la polimerización de la lactida.

- 25 Como iniciadores se pueden utilizar las aminas siguientes: 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 1,4-fenildiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano. Preferentemente, se utiliza 1,4-fenildiamina o 4,4'-diaminodifenilmetano. Más preferentemente se utiliza 4,4'-diaminodifenilmetano.

Como iniciadores se pueden utilizar los alcoholes siguientes: 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, xilenglicol. Preferentemente, se usa xilenglicol.

El iniciador usado para la preparación de PL-LA y PD-LA puede ser idéntico o diferente.

- 30 La concentración de lactida y de iniciador necesaria para producir la PL-LA y la PD-LA se determina según el peso molecular medio en número (M_n) deseado para dicho prepolímero.

- 35 La PL-LA y la PD-LA se caracterizan por un peso molecular medio en número (M_n) superior o igual a 5000 Dalton, preferentemente superior o igual a 10.000 Dalton, más preferentemente superior o igual a 15.000 Dalton. Generalmente, la PL-LA y la PD-LA pueden estar caracterizadas por un peso molecular medio en número (M_n) comprendido entre 5000 y 40.000 Dalton, preferentemente entre 10.000 y 35.000 Dalton.

Dependiendo de las propiedades mecánicas deseadas para los estereocomplejos de la presente invención, los pesos moleculares medios en número de los prepolímeros PL-LA y PD-LA (y por lo tanto la longitud de las cadenas) pueden variar. En el procedimiento de la presente invención, los pesos moleculares medios en número de la PL-LA y de la PD-LA pueden ser idénticos o diferentes.

- 40 La prepolimerización de la PL-LA y PD-LA se realiza en presencia de un sistema catalítico y que es bien conocido por los expertos en la materia. El sistema catalítico comprende al menos un catalizador con la fórmula general: $(M)(X_1, X_2, X_3 \dots X_m)_n$, como se describe en el documento de Estados Unidos 6.166.169, tal como el bis(2-etilhexanoato) de estaño, también denominado octoato de estaño ($Sn(Oct)_2$), y opcionalmente un cocatalizador, como trifenilfosfina $P(Ph)_3$.

- 45 A continuación se preparan los derivados de uretano de las PL-LA y PD-LA formadas de esta manera. Para ello, la PL-LA y PD-LA se acoplan, independientemente, a un compuesto de diisocianato para formar respectivamente un poli-L-lactida uretano y un poli-D-lactida uretano. El acoplamiento opcionalmente se realiza en presencia de un segundo diol o diamina denominado agente de extensión.

- 50 El compuesto de diisocianato, denominado agente de acoplamiento, tiene la fórmula general: $O=C=N-R'-N=C=O$ en la que R' es un grupo alquilo o arilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente que tiene de 6 a 13 átomos de carbono. El grupo alquilo o arilo puede estar sustituido o no sustituido. El alquilo puede ser lineal, cíclico, saturado o insaturado. Preferentemente, R' es un grupo arilo.

Se pueden mencionar los siguientes compuestos de diisocianato: 1,6-hexametilendiisocianato (HMDI), 4,4'-díciclohexilmetano diisocianato, 4,4'-metilendifenilisocianato (MDI), toluenodiisocianato (TDI), p-fenilendiisocianato.

Preferentemente, se utiliza el 4,4'-metilendifenilisocianato.

La cantidad de diisocianato a introducir durante el acoplamiento es tal que la relación molar entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo de PL-LA y PD-LA más los grupos funcionales (OH o NH₂) está comprendida entre 1 y 1,6, preferentemente entre 1,1 y 1,4. Dicha relación da lugar a la formación de polilactida uretano que tiene propiedades de tracción y características termomecánicas (módulo de conservación y temperatura de transición vítrea) mejoradas con respecto a las obtenidas al usar una relación inferior a 1.

El agente de extensión tiene la fórmula general: R''-(X')₂ en la que X' es NH₂ u OH y R'' es un grupo alquilo o arilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 13 átomos de carbono. El grupo alquilo o arilo puede estar sustituido o no sustituido. Preferentemente, R'' es un grupo arilo.

La cantidad de agente de extensión añadida es tal que la relación molar entre los prepolímeros dihidroxilados y el agente de extensión está comprendida en el intervalo de 40:60 a 75:25. Entre las aminas y alcoholes que se pueden utilizar como agentes de extensión, se pueden mencionar aquellos citados anteriormente como iniciadores.

El agente de extensión y el iniciador pueden ser idénticos o diferentes.

Según con una realización, R' es un grupo alquilo o al menos R o R'' son un grupo arilo, preferentemente R es arilo y R'' es un grupo alquilo o R es un grupo alquilo y R'' es un grupo arilo.

Según con otra realización, R' y al menos R o R'' son un grupo arilo, preferentemente R es un grupo arilo y R'' es un grupo alquilo o R es un grupo alquilo y R'' es un grupo arilo.

Según con otra realización, R, R' y R'' son grupos arilo.

Según con un modo de realización, el sistema catalítico usado para la producción de PL-LA uretano y de PD-LA uretano es el mismo que el utilizado para la preparación de los prepolímeros de PL-LA y PD-LA. En este caso, para producir el estereocomplejo de polilactida uretano se añade una cantidad suplementaria del sistema catalítico utilizado para la producción de los prepolímeros.

Según con otra realización, el sistema catalítico usado para la producción de polilactida uretano es el mismo que el utilizado para la preparación de los prepolímeros. En esta realización, para producir el estereocomplejo de polilactida uretano no se añade ninguna cantidad suplementaria del sistema catalítico utilizado para la producción de los prepolímeros.

Según con una realización de la invención, la prepolimerización de PL-LA y PD-LA se realiza en solución, es decir, en presencia de un disolvente. En este caso, la prepolimerización generalmente se realiza en tolueno pero se pueden contemplar otros disolventes tales como cloroformo, diclorometano, p-xileno, dioxano o acetonitrilo. El intervalo de temperaturas se sitúa entre 80 y 180 °C. El tiempo de polimerización se prolonga entre 10 minutos y 30 horas. Los prepolímeros de PL-LA y PD-LA obtenidos se recuperan por precipitación en un no disolvente tal como metanol, éter o heptano. El metanol tiene la ventaja de solubilizar el monómero y por tanto de separarlo del polímero formado.

Según con otra realización, la prepolimerización de la PL-LA y PD-LA se realiza en masa, es decir en ausencia total de disolvente, en estado fundido. Para la prepolimerización, la temperatura empleada varía entre 80 °C y 220 °C, preferentemente entre 160 y 180 °C. El tiempo de polimerización se prolonga entre 2 minutos y 24 horas, preferentemente entre 2 minutos y 8 horas, más preferentemente entre 2 minutos y 1 hora.

En cuanto a la obtención del PL-LA uretano y PD-LA uretano, el procedimiento generalmente se realiza en masa. Por procedimiento en masa se entiende todo procedimiento que se realice en ausencia de disolvente, en estado fundido. El tiempo de polimerización se prolonga entre 1 y 40 minutos, preferentemente entre 1 y 30 minutos, más preferentemente entre 1 y 15 minutos. Las temperaturas empleadas varían entre 140 y 250 °C, preferentemente entre 160 y 180 °C.

A continuación se obtiene el estereocomplejo de polilactida uretano de la presente invención mezclando el PL-LA uretano y el PD-LA uretano en una relación ponderal comprendida entre 30:70 y 70:30, preferentemente comprendida entre 40:60 y 60:40. Cuanto mayor sea el diferencial con respecto a la relación 30:70-70:30, mayor será la proporción mayoritaria de PL-LA uretano o de PD-LA uretano puro, observada en el análisis por DSC, en combinación con el estereocomplejo. Si, por ejemplo, se realiza una mezcla de 90:10 o de 10:90, se obtiene una mezcla de estereocomplejo y de un compuesto mayoritario de PL-LA uretano o de PD-LA uretano que afecta a la pureza del estereocomplejo. Por pureza, se entiende la ausencia de picos de fusión correspondientes a los poliláctido uretanos de partida. Los estereocomplejos de polilactida uretanos formados a partir de una mezcla de PL-LA uretano y PD-LA uretano en una relación ponderal comprendida entre 40:60 y 60:40 son particularmente puros. Los estereocomplejos de la presente invención se caracterizan por una temperatura de fusión comprendida entre 200 y 250 °C, preferentemente comprendida entre 210 y 245 °C.

Según con una realización, la mezcla de PL-LA uretano o de PD-LA uretano se lleva a cabo en solución, generalmente en cloroformo a temperatura ambiente, pero también se pueden considerar otros disolventes tales como diclorometano o acetonitrilo. A continuación el estereocomplejo se recupera por evaporación del disolvente.

Según con otra realización, la mezcla de PL-LA uretano y de PD-LA uretano se realiza en masa, en estado fundido. Para los intervalos de composición ponderal de 40:60 a 60:40, la mezcla se realiza a una temperatura próxima a la temperatura de fusión del estereocomplejo, incrementada en 5 a 10 °C. Para los otros intervalos de composición, la temperatura empleada se sitúa entre la temperatura de fusión de los poliláctido uretanos y la temperatura de fusión del estereocomplejo, incrementada en 5 a 10 °C. Si se utiliza una temperatura superior, el estereocomplejo se degrada. El tiempo de mezcla varía entre 1 y 30 minutos, preferentemente entre 2 y 10 minutos. El procedimiento de obtención del estereocomplejo en masa se realiza generalmente en presencia de agentes estabilizantes y/o de antioxidantes muy conocidos por el experto en la materia. Estos agentes se pueden añadir durante el transcurso de la prepolimerización y/o de la polimerización y/o de la mezcla. Entre los agentes estabilizantes utilizados habitualmente, se puede citar el (2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, también conocido como Ultrinox 626.

El procedimiento de obtención del estereocomplejo en masa es particularmente aplicable a una explotación industrial. De hecho, permite una obtención rápida del estereocomplejo y una explotación directa del polímero, a diferencia del procedimiento en solución, tras el cual el polímero obtenido se debe separar del disolvente, lo que por una parte aumenta la complejidad del procedimiento y por otra afecta a su rentabilidad económica.

Cuando la prepolimerización de las polilactidas y la polimerización de los polilactida uretanos y la mezcla de estos últimos se realiza en masa, estas diferentes etapas se pueden llevar a cabo en un reactor equipado con un agitador de alta viscosidad o por extrusión en una extrusora (o reactor horizontal) de tornillo simple, doble o múltiple en atmósfera inerte en presencia de argón o de nitrógeno. Sin embargo, también puede tener lugar en atmósfera ambiente.

Cuando todo el procedimiento se lleva a cabo en masa, según con una realización de la invención, la prepolimerización del PL-LA y del PD-LA se realiza en un reactor distinto. Al final de la prepolimerización, se obtiene cada prepolímero, mezclado por separado con el compuesto de diisocianato, opcionalmente en presencia de un agente de extensión. A continuación cada mezcla se introduce por separado en una extrusora para formar respectivamente, mediante extrusión, el PL-LA uretano y el PD-LA uretano. Tras la recuperación, dichos polímeros se mezclan por extrusión en una extrusora, en la relación ponderal según con la invención.

Según con otra realización, la prepolimerización y la polimerización se llevan a cabo en una extrusora. En este caso, la PL-LA se produce en una primera extrusora y la PD-LA se produce en una segunda extrusora. A continuación, cada prepolímero se mezcla, independientemente el uno del otro, mediante extrusión con un agente de acoplamiento difuncional de tipo diisocianato alifático o aromático, opcionalmente en presencia de un agente de extensión. La prepolimerización y la polimerización se pueden llevar a cabo en dos extrusoras distintas e interconectadas, o en la misma extrusora. A continuación, los polímeros formados se mezclan mediante extrusión en una extrusora a la relación ponderal según con la invención.

La presente invención también se refiere a la utilización del estereocomplejo de la invención en aplicaciones tales como embalaje, textiles (fibras), electrónica y automóviles.

Ejemplos

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, el peso molecular medio en número (Mn) de PL-LA y PD-LA se determinó por cromatografía de exclusión molecular en THF a 35 °C, por calibración a partir de ocho patrones de poliestireno con pesos moleculares medios en número conocidos y comprendidos entre 600 y 1.700.000 Dalton. El equipo de cromatografía de exclusión molecular utilizado es de la marca Agilent Technologies 1200 Series. Las muestras disueltas en THF al 0,1 % (peso/volumen) se eluyeron a un caudal de 1 ml/min a través de una precolumna de gel PL de 10 µm y dos columnas mixtas de gradiente de gel PL de 5 µm. El volumen inyectado fue de 100 µl.

La caracterización térmica de los polímeros producidos se llevó a cabo por DSC con un aparato DSC Q200 de TA Instruments. La muestra se coloca en una cápsula de aluminio sellada herméticamente que contiene de 5 a 10 mg de muestra a analizar, mientras que la referencia era una cápsula de aluminio vacía. El aparato aplica una pendiente de calentamiento y registra la respuesta calorimétrica o térmica de la muestra con respecto a la referencia. Las características utilizadas para el análisis térmico se dan para cada ejemplo según con la invención así como para cada ejemplo comparativo. Los valores indicados son aquellos obtenidos durante la primera pasada (o calentamiento) en corriente de nitrógeno. La caracterización térmica de los polímeros se realiza según con la norma ISO11357-3.

Para todos los ejemplos y ejemplos comparativos, las siguientes leyendas que aparecen en las tablas tienen el significado:

L: PL-LA uretano
D: PD-LA uretano

T_f : temperatura de fusión,
 H_f : entalpía de fusión
 -: No detectable

Ejemplos 1-4

5 1. Síntesis de polilactida α,ω -dihidroxiada

1.1 Síntesis de poli-L-lactida α,ω -dihidroxiada (PL-LA).

La L,L-lactida caracterizada por una pureza óptica superior al 99 % se introdujo a temperatura ambiente y en atmósfera inerte, en un reactor de vidrio con el 0,3 % de Ultrinox 626 como estabilizante. La L,L-lactida se funde a continuación, antes de la introducción del sistema catalítico (mezcla equimolar de bis(2-etilhexanoato de estaño u octanoato de estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) y de trifenilfosfina en tolueno) y del iniciador, 1,4-butanodiol. La relación molar de lactida introducida/estaño era de 5000 y la relación molar de lactida introducida/1,4-butanodiol era de 34. La reacción de polimerización se llevó a cabo a 160 °C durante 30 minutos con agitación a 50 rpm. La PL-LA obtenida se disolvió en cloroformo, se precipitó en 10 volúmenes de metanol frío, se filtró y se secó en horno de vacío a 40 °C.

1.2 Síntesis de poli-D-lactida α,ω -dihidroxiada (PD-LA).

15 Se aplicaron las condiciones de polimerización descritas en la sección 1.1 a la síntesis de PD-LA a partir de D,D-lactida caracterizada por una pureza óptica superior al 99 %.

Los pesos moleculares medios en número de la PL-LA y la PD-LA son de 10.000 Dalton.

2. Síntesis de polilactida uretano

2.1 Síntesis de poli-L-lactida uretano (PL-LA uretano)

20 La PL-LA sintetizada en 1.1 se introdujo en un recipiente, al que se añadieron el compuesto de diisocianato (agente de acoplamiento), 4,4'-metilendifenilisocianato, el agente de extensión (compuesto difuncional), 4,4'-diaminodifenilmetano y el 0,3 % de Ultrinox 626 con respecto al peso total de la PL-LA justo antes de la introducción en una extrusora Haake Minilab. La relación molar de la PL-LA/agente de extensión era de 60:40. Se añadió el agente de acoplamiento de manera que la relación molar entre los grupos isocianato del diisocianato y los grupos hidroxilo de la PL-LA más los grupos funcionales NH_2 del agente de extensión fuese igual a 1,1 ($[\text{NCO}]/[\text{OH}_{\text{PL-LA}} + \text{NH}_2] = 1,1$). El sistema catalítico residual, $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{P}(\text{Ph})_3$, contenido en la PL-LA cataliza la reacción de extensión de la cadena. La polimerización se llevó a cabo a 160 °C durante 5 minutos a 75 rpm.

2.2 Síntesis de poli-D-lactida uretano (PD-LA uretano)

30 Se han aplicado las condiciones de polimerización descritas en el punto 2.1 a la síntesis de poli-D-lactida uretano a partir de PD-LA sintetizada en 1.2.

Los PL-LA uretanos y PD-LA uretanos se caracterizaron por RMN ^1H poniendo en evidencia la desaparición de los extremos de la cadena. De hecho, los protones de hidroximetano [$\delta\text{-CH}-(\text{CH}_3)\text{-OH} \sim 4,4 \text{ ppm}$] del precursor del PLA α,ω -dihidroxiado ya no son detectables.

35 Los PL-LA y PD-LA uretanos también se caracterizaron por FTIR (espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier). Esta técnica de análisis permitió detectar las interacciones de tipo puentes de hidrógeno. El espectro infrarrojo nos informa de la aparición de señales en torno a $1600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los -CH aromáticos, y en torno a $1550\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las funciones -NH y una banda ancha alrededor de 3500 cm^{-1} correspondientes a las funciones -OH y los puentes de hidrógeno.

40 No se pudo llevar a cabo la caracterización por cromatografía de exclusión molecular debido a la insolubilidad parcial de los PL-LA y PD-LA uretanos en el THF, poniendo así de manifiesto el aumento de las masas molares y del establecimiento de interacciones intercatenarias tales como las puestas en evidencia por FTIR.

3. Síntesis de estereocomplejos de PL-LA uretano y de PD-LA uretano en solución

45 Se produjeron diversas mezclas de PL-LA uretano y de PD-LA uretano como las producidas en el punto 2 en relaciones ponderales como las mencionadas en la Tabla 1. Las mezclas se llevaron a cabo a temperatura ambiente en solución en cloroformo a una concentración de 1 g/dl. Después de la evaporación del disolvente con agitación a temperatura ambiente, las muestras se analizaron por DSC. El análisis térmico se lleva a cabo según las siguientes características:

- temperatura inicial: 35 °C
- velocidad de calentamiento: 10 °C/min
- 50 – temperatura final: 250 °C
- velocidad de enfriamiento: 10 °C/min

- temperatura final de enfriamiento: 0 °C

La Tabla 1 ilustra las diferentes características térmicas de mezclas de PL-LA uretano/PD-LA uretano en función de la composición.

Tabla 1

Ejemplos	Composición	T _{f1} (°C)	ΔH _{f1} (j/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (j/g)
	100 % L	149,2	37,7	-	-
1	70 % L - 30 % D	-	-	208,2	48,6
2	60 % L - 40 % D	-	-	208	60,7
3	50 % L - 50 % D	-	-	208	63,4
4	40 % L - 60 % D	-	-	207,2	58
	100 % D	144,5	38,7	-	-

5 Para los Ejemplos 1 a 4, aparece un único pico de fusión entre 207,2 °C y 208,2 °C. Esta temperatura de fusión única, superior a la del PL-LA uretano (149,2 °C) y del PD-LA uretano (144,5 °C) se interpreta como la evidencia de la formación de un estereocomplejo de polilactida uretano especialmente puro.

Ejemplos Comparativos 1-4

10 A título comparativo, se utilizaron los PL-LA uretanos y los PD-LA uretanos usados para los Ejemplos 1-4 para realizar diversas mezclas másicas en solución en las proporciones mencionadas en la Tabla 2. Las mezclas y el análisis térmico se llevaron a cabo de la misma manera que se ha mencionado para los Ejemplos 1-4 (véase el punto 3).

15 La Tabla 2 ilustra las diferentes características térmicas de mezclas de PL-LA uretano/ PD-LA uretano en función de la composición.

Tabla 2

Ejemplos comparativos	Composición	T _{f1} (°C)	ΔH _{f1} (j/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (j/g)
	100 % L	149,2	37,7	-	-
1	90 % L - 10 % D	149,9	20,4	206,7	13,8
2	80 % L - 20 % D	147,7	10,4	208,1	30
3	20 % L - 80 % D	143,7	23	206,9	23,9
4	10 % L - 90 % D	139,3	28,8	206,1	13,3
	100 % D	144,5	38,7	-	-

20 Los estereocomplejos formados a partir del PL-LA uretano y del PD-LA uretano en un intervalo de composición fuera del de la invención contienen una parte importante de PL-LA o de PD-LA uretano, como pone en evidencia la entalpía de fusión, ΔH_{f1}, para estas composiciones.

Ejemplos 5-9

25 Estos ejemplos ilustran la formación, en solución, de estereocomplejos de PL-LA uretano y de PD-LA uretano, los PL-LA y PD-LA uretanos que se producen a partir de PL-LA y de PD-LA caracterizados por un peso molecular medio en número de 26.000 Dalton. La obtención de dichos prepolímeros se lleva a cabo en las mismas condiciones de síntesis que las mencionadas en los puntos 1.1 y 1.2, excepto por que la relación molar de lactida introducida/1,4-butanodiol fue de 100.

30 A continuación se lleva a cabo la síntesis de PL-LA uretano y PD-LA uretano a partir de dichos prepolímeros. La PL-LA se introduce en un recipiente, al que se añadieron el compuesto de diisocianato, 4,4'-metilendifenilisocianato; el agente de extensión, 4,4'-diaminodifenilmetano y el 0,3 % de Ultrinox 626 con respecto al peso total de la PL-LA justo antes de la introducción en una extrusora Haake Minilab. La relación molar de la PL-LA/agente de extensión era de 60:40. Se añadió el agente de acoplamiento de manera que la relación molar entre los grupos isocianato del diisocianato y los grupos hidroxilo de la PL-LA más los grupos funcionales NH₂ del agente de extensión fuese igual a 1,1 ([NCO]/[OH]_{PL-LA} + NH₂)=1,1). El sistema catalítico residual, Sn(Oct)₂/P(Ph)₃, contenido en la PL-LA cataliza la reacción de extensión de la cadena. La polimerización se llevó a cabo a 180 °C durante 5 minutos a 75 rpm.

35 Las mezclas de PL-LA uretano y de PD-LA uretano se llevaron a cabo en solución en cloroformo a una concentración de 1 g/dl a temperatura ambiente. Después de la evaporación del disolvente en agitación a temperatura ambiente, las muestras se analizaron por DSC. El análisis térmico se realizó según las siguientes características:

- temperatura inicial: 35 °C

- velocidad de calentamiento: 10 °C/min
- temperatura final: 250 °C
- velocidad de enfriamiento: 10 °C/min
- temperatura final de enfriamiento: 0 °C

5 La Tabla 3 ilustra las diferentes características térmicas de mezclas de PL-LA uretano/PD-LA uretano en función de la composición.

Tabla 3

Ejemplos	Composición	T _{f1} (°C)	ΔH _{f1} (j/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (j/g)
	100 % L	165,2	36,6	-	-
5	70 % L - 30 % D	154,5	5,2	225,1	47,4
6	60 % L - 40 % D	-	-	226,3	63,2
7	50 % L - 50 % D	-	-	227,1	63,5
8	40 % L - 60 % D	-	-	225,1	60,7
9	30 % L - 70 % D	160,2	6,2	222,8	48,1
	100 % D	162,4	48,4	-	-

10 Para los Ejemplos 6 a 8, aparece un único pico de fusión entre 225,1 y 227,1 °C dando como resultado la formación de un estereocomplejo particularmente puro para las composiciones mencionadas. Este ejemplo también ilustra que cuando aumentan los pesos moleculares de la PL-LA y PD-LA utilizadas para la síntesis de polilactida uretanos, da lugar a un incremento de la temperatura de fusión de los estereocomplejos formados.

Ejemplos Comparativos 5-8

15 Se mezclaron PL-LA uretano y PD-LA uretano como los utilizados para los Ejemplos 5-9 en las proporciones mencionadas en la Tabla 4. Las mezclas y el análisis térmico por DSC se llevaron a cabo en condiciones iguales a las mencionadas para dichos ejemplos.

Tabla 4

Ejemplos comparativos	Composición	T _{f1} (°C)	ΔH _{f1} (j/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (j/g)
	100 % L	165,2	36,6	-	-
5	90 % L - 10 % D	162,9	28,6	223,9	15,4
6	80 % L - 20 % D	155,7	9,5	224,8	30,4
7	20 % L - 80 % D	161,4	24	224,4	27,8
8	10 % L - 90 % D	162	40,2	221,7	12,2
	100 % D	162,4	48,4	-	-

20 Ejemplos 10-14

25 Estos ejemplos ilustran la formación, en solución, de estereocomplejos de PL-LA uretano y de PD-LA uretano. El PL-LA uretano y el PD-LA uretano se produjeron a partir de PL-LA y de PD-LA, caracterizados por un peso molecular medio en número de 10.000 y 26.000 Dalton, en las mismas condiciones que las descritas anteriormente. Las mezclas se llevaron a cabo en solución en cloroformo a una concentración de 1 g/dl a temperatura ambiente. Después de la evaporación del disolvente con agitación a temperatura ambiente, las muestras se analizaron por DSC. El análisis térmico se realizó según las siguientes características:

- temperatura inicial: 0 °C
- velocidad de calentamiento: 10 °C/min
- temperatura final: 250 °C
- 30 – velocidad de enfriamiento: 10 °C/min
- temperatura final de enfriamiento: 0 °C

La Tabla 5 muestra las características térmicas de diferentes mezclas de PL-LA uretano/PD-LA uretano en función de la composición.

Tabla 5

Ejemplos	Composición	T _{f1} (°C)	ΔH _{f1} (j/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (j/g)
	100 % L	149,5	31,4	-	-
10	70 % L - 30 % D	148,3	4,2	213,3	40,2
11	60 % L - 40 % D	-	-	213,1	51,4
12	50 % L - 50 % D	-	-	213,5	51,2
13	40 % L - 60 % D	-	-	213,4	54,9
14	30 % L - 70 % D	166,5	7,1	213,4	43,3
	100 % D	167,6	51,7	-	-

5 Cuando se mezcla un PL-LA uretano sintetizado a partir de PL-LA con un peso molecular más bajo (Mn: 10.000 Dalton), con un PD-LA uretano sintetizado a partir de PD-LA con un peso molecular más elevado (Mn: 26.000 Dalton), también se observa el fenómeno de formación de estereocomplejos puros para los ejemplos 11 a 13.

Ejemplos Comparativos 9-12

Se mezclan PL-LA uretano y PD-LA uretano como los utilizados para los Ejemplos 10-14 en las proporciones indicadas en la Tabla 6. Las mezclas y el análisis térmico por DSC se llevaron a cabo en condiciones iguales a las mencionadas para dichos ejemplos.

Tabla 6

Ejemplos comparativos	Composición	T _{f1} (°C)	ΔH _{f1} (j/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (j/g)
	100 % L	149,5	31,4	-	-
9	90 % L - 10 % D	149,7	22,2	211	14,7
10	80 % L - 20 % D	149,9	13,6	213,1	22,3
11	20 % L - 80 % D	166,7	22,3	211,6	24,1
12	10 % L - 90 % D	167,3	38	210,2	11,9
	100 % D	167,6	51,7	-	-

Ejemplo 15

Este ejemplo ilustra la formación en masa, es decir, en ausencia de disolvente, de estereocomplejos de PL-LA uretano y PD-LA uretano.

15 Por primera vez se sintetizaron prepolímeros de PL-LA y de PD-LA con un peso molecular medio en número 18.000 Dalton en las mismas condiciones que se mencionan en los puntos 1.1 y 1.2, excepto por que la relación molar de lactida introducida/1,4-butanodiol era de 70.

20 A continuación se lleva a cabo la síntesis de PL-LA uretano y de PD-LA uretano a partir de dichos prepolímeros. La PL-LA se introdujo en un recipiente, al que se añadieron 4,4'-metilendifenilisocianato; el agente de extensión, 4,4'-diaminodifenilmetano y el 0,3 % de Ultrinox 626 con respecto al peso total de la PL-LA justo antes de la introducción en una extrusora Haake Minilab. La relación molar de la PL-LA/agente de extensión era de 60:40. Se añadió el compuesto de diisocianato de manera que la relación molar entre los grupos isocianato del diisocianato y los grupos hidroxilo de la PL-LA más los grupos funcionales NH₂ del agente de extensión fuese igual a 1,1 ([NCO]/[OH]_{PL-LA} + NH₂)=1,1). El sistema catalítico residual, Sn(Oct)₂/P(Ph)₃, contenido en la PL-LA cataliza la reacción de extensión de la cadena. La polimerización se llevó a cabo a 170 °C durante 5 minutos a 75 rpm. La síntesis del PD-LA uretano se realiza en las mismas condiciones a partir de la PD-LA.

30 El PL-LA uretano y el PD-LA uretano producidos de esta forma a continuación se mezclan en cantidades equivalentes (50:50) en una extrusora Haake Minilab. La mezcla tiene lugar durante 2 minutos a 230 °C con una velocidad de rotación de 150 rpm. El análisis térmico de las muestras se realiza por DSC según las siguientes características:

- temperatura inicial: 35 °C
- velocidad de calentamiento: 10 °C/min
- temperatura final: 250 °C
- velocidad de enfriamiento: 10 °C/min
- 35 - temperatura final de enfriamiento: 0 °C

Se observa el fenómeno de estereocomplejación único con la desaparición de los picos de fusión correspondientes a los PL-LA uretano y PD-LA uretano introducidos. La Tabla 7 ilustra los resultados obtenidos.

Tabla 7

Ejemplos	Composición	T _{f1} (°C)	ΔH _{f1} (j/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (j/g)
	PL-LA uretano (L)	161,5	40,1	-	-
	PD-LA uretano (D)	161,0	44,7	-	-
15	50 % L - 50 % D	-	-	215,7	68,1

Ejemplo 16

Se mezclaron PL-LA uretano y PD-LA uretano sintetizados a partir de PL-LA y PD-LA de un peso molecular medio en número de 26.000 Dalton en cantidades equivalentes (50:50) en presencia del 0,3 % de Ultrinox 626 en una extrusora Haake Minilab. La mezcla tuvo lugar en masa, es decir, en ausencia de disolvente, durante 5 minutos a 230 °C con una velocidad de rotación de 75 rpm. El análisis térmico de las muestras se realizó por DSC usando las siguientes características:

- temperatura inicial: 35 °C
- velocidad de calentamiento: 10 °C/min
- temperatura final: 250 °C
- velocidad de enfriamiento: 10 °C/min
- temperatura final de enfriamiento: 0 °C

La Tabla 8 ilustra los resultados obtenidos.

Tabla 8

Ejemplo	Composición	T _{f1} (°C)	ΔH _{f1} (j/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (j/g)
	PL-LA uretano (L)	165,7	48,6	-	-
	PD-LA uretano (D)	163,4	49,6	-	-
16	50 % L - 50 % D	-	-	234,2	81,27

El análisis de DSC de la mezcla presenta un solo pico de fusión a 234,2 °C representativo de la presencia de un estereocomplejo puro.

REIVINDICACIONES

1. Un estereocomplejo de polilactida uretano **caracterizado porque** comprende del 30 al 70 % en peso de poli-L-lactida uretano y del 70 al 30 % en peso de poli-D-lactida uretano y tiene un punto de fusión comprendido entre 200 y 250 °C medido por calorimetría de barrido diferencial según la norma ISO 11357-3, y **porque** la poli-L-lactida y poli-D-lactida α,ω -dihidroxisadas usadas para obtener el poli-L-lactida uretano y poli-D-lactida uretano respectivamente tienen un peso molecular medio en número de 5000 Dalton o superior, de preferencia de 10.000 Dalton o superior.
2. El estereocomplejo de polilactida uretano según con la reivindicación 1 **caracterizado porque** comprende del 40 al 60 % en peso de poli-L-lactida uretano y del 60 al 40 % en peso de poli-D-lactida uretano.
3. Un procedimiento para la obtención de un estereocomplejo según con las reivindicaciones 1 a 2, que comprende las siguientes etapas:
 - a) polimerizar la L-lactida para formar un prepolímero de poli-L-lactida α,ω -dihidroxisada en presencia de un sistema catalítico,
 - b) polimerizar la D-lactida para formar un prepolímero de poli-D-lactida α,ω -dihidroxisada en presencia de un sistema catalítico,
 - c) poner en contacto dicho prepolímero obtenido en la etapa a) con un compuesto de diisocianato y opcionalmente una diamina o un dialcohol para formar un poli-L-lactida uretano,
 - d) poner en contacto dicho prepolímero obtenido en la etapa b) con un compuesto de diisocianato y opcionalmente una diamina o un dialcohol para formar un poli-D-lactida uretano,
 - e) mezclar el poli-L-lactida uretano y poli-D-lactida uretano, respectivamente, de las etapas c) y d) en una relación ponderal comprendida entre 30:70 y 70:30,
 - f) recuperar el estereocomplejo de poli-L-lactida uretano y poli-D-lactida uretano.
4. El procedimiento según con la reivindicación 3 **caracterizado porque** la etapa e) se lleva a cabo a una relación ponderal comprendida entre 40:60 y 60:40.
5. El procedimiento según con una de las reivindicaciones 3 a 4, **caracterizado porque** la L-lactida usada en la etapa a) y la D-lactida usada en la etapa b) tienen una pureza isomérica de al menos el 98 %, preferentemente de al menos el 99,5 %, más preferentemente de al menos el 99,8 %.
6. El procedimiento según con una de las reivindicaciones 3 a 5 **caracterizado porque** la polimerización de la L-lactida en la etapa a) se lleva a cabo en presencia de un diol o una diamina con la fórmula $R1-(X-H)_2$ en la que X es NH u O y R1 es un grupo alquilo o arilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono.
7. El procedimiento según con una de las reivindicaciones 3 a 5 **caracterizado porque** la polimerización de la D-lactida en la etapa b) se lleva a cabo en presencia de un diol o una diamina con la fórmula $R1-(X-H)_2$ en la que X es NH u O y R1 es un grupo alquilo o arilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono.
8. El procedimiento según con una de las reivindicaciones 6 o 7 **caracterizado porque** la polimerización de la L-lactida o la D-lactida se lleva a cabo en presencia de una diamina en la que R1 es un grupo arilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono.
9. El procedimiento según con una de las reivindicaciones 3 a 8 **caracterizado porque** el peso molecular medio en número del prepolímero de poli-L-lactida α,ω -dihidroxisada obtenido en la etapa a) y del prepolímero de poli-D-lactida α,ω -dihidroxisada obtenido en la etapa d) son idénticos.
10. El procedimiento según con una de las reivindicaciones 3 a 8 **caracterizado porque** los pesos moleculares medios en número del prepolímero de poli-L-lactida α,ω -dihidroxisada obtenido en la etapa a) y del prepolímero de poli-D-lactida α,ω -dihidroxisada obtenido en la etapa d) son diferentes.
11. El procedimiento según con las reivindicaciones 2 a 10 **caracterizado porque** las etapas a), b), e) se llevan a cabo en solución a temperatura ambiente y las etapas c) y d) se llevan a cabo en masa.
12. El procedimiento según con las reivindicaciones 2 a 10 **caracterizado porque** las etapas a) a e) se llevan a cabo en masa.
13. El uso de un estereocomplejo según con las reivindicaciones 1 a 2 en aplicaciones tales como el embalaje, materiales textiles, electrónica, y automoción.