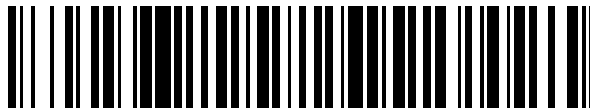


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 010**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2007 PCT/EP2007/060275**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2008 WO08037773**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2007 E 07820663 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2066719**

54 Título: **Copolímeros de polilactida-uretano**

30 Prioridad:

29.09.2006 EP 06121560

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

11.10.2019

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY SA
(100.0%)
Zone Industrielle Feluy C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**DUBOIS, PHILIPPE;
COSZACH, PHILIPPE;
VENDRELL, GLORIA;
DEGEE, PHILIPPE;
ALEXANDRE, MICHAËL;
BARAKAT, IBRAHIM y
RAQUEZ, JEAN MARIE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 727 010 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

Copolímeros de polilactida-uretano

La presente invención se refiere a copolímeros de polilactida-uretano.

5 Las polilactidas (PLA) son bien conocidas como poliésteres biodegradables. El interés comercial de estos polímeros está en aumento en muchas aplicaciones, tales como en aplicaciones biomédicas, por ejemplo, en suturas médicas, pero también en muchas otras aplicaciones industriales, tales como, por ejemplo, fibras o películas. Sin embargo, un inconveniente de estos polímeros de lactida es que son frágiles a temperatura ambiente.

Otro inconveniente es que sus bajas temperaturas de transición vítrea de aproximadamente 55°C a 60°C limitan su uso a temperatura relativamente baja.

10 Para superar estos inconvenientes se han desarrollado resinas de polilactida-uretano. Sin embargo, las propiedades de estas resinas todavía pueden ser mejoradas.

El documento WO 96/01863 describe una resina de poli(éster-uretano) que se puede preparar a partir de un prepolímero de poli(ácido láctico) terminado en hidroxilo y un diisocianato alifático o alicíclico. Dicho prepolímero se obtiene a partir de ácido láctico y un diol alifático o aromático.

15 El resumen Derwent del documento JP 04012710 A2 describe una resina de poliuretano obtenida por la reacción de un micropoliol, al menos parte del cual contiene un alfa-hidroxiácido, y un poliisocianato, con la adición opcional de un alargador de cadena. En un ejemplo, se mezclaron 1,4-butanodiol y ácido láctico y se hicieron reaccionar a 150-200°C durante 6 horas para formar α,ω -diol (Mp = 2.000). El diol (0,225 mol), 1,4-butanodiol (0,733 mol) y diisocianato de difenilmetano (0,987 mol) se hicieron reaccionar a 100°C durante 24 horas para obtener poliuretano.

20 El documento *European Polymer Journal* 42 (2.006), páginas 1.240-1.249 describe la síntesis de un poliuretano de base polilactida preparado a partir de un prepolímero de poli(lactida) terminado en hidroxilo y diisocianato de hexametileno en presencia de 1,4-butanodiol. Dicho prepolímero se obtiene a partir de lactida y 1,4-butanodiol.

25 El documento US 6.372.876 describe el uso de poliuretanos que son solubles o dispersables en agua y que están compuestos de a) al menos un compuesto que contiene dos o más hidrógenos activos por molécula, b) al menos un diol que contiene grupos ácidos o grupos salinos y c) al menos un diisocianato con una temperatura de transición vítrea de al menos 15°C e índices de acidez de 12 a 150, o las sales de estos poliuretanos, como auxiliares en composiciones cosméticas y farmacéuticas, y de poliuretanos que son solubles o dispersables en agua y que contienen (a) al menos 5% en moles de un policondensado de ácido láctico y de un polioli de fórmula $Y-[O-(CO-CH(CH_3)-O)_n-H]_m$ donde Y es un radical obtenido a partir de un alcohol dihídrico o tetrahídrico, n es de 1-50 y m es de 1-4 como unidades copolimerizadas.

30 Un objetivo de la presente invención es proporcionar copolímeros de polilactida-uretano cuya temperatura de transición vítrea esté aumentada.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar copolímeros de polilactida-uretano cuyas propiedades mecánicas estén mejoradas.

35 Al menos uno de estos objetivos se obtiene mediante la invención.

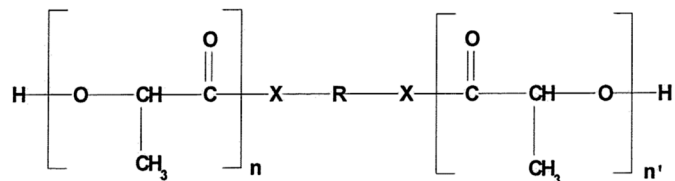
En la presente invención, el término polilactida (PLA) se refiere a un polímero en el que la mayoría de las unidades de repetición son monómeros de base lactida.

Por biodegradable se indica que los copolímeros de polilactida-uretano son susceptibles de degradación por microorganismos en condiciones naturales.

40 Por extrusión reactiva se indica que la polimerización de los copolímeros de polilactida-uretano se realiza en una extrusora.

La presente invención proporciona copolímeros de polilactida-uretano que se pueden obtener mediante un procedimiento que comprende la etapa de poner en contacto:

- un prepolímero de α,ω dihidroxilo-polilactida de fórmula general I:



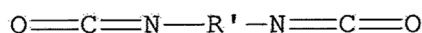
en la que:

X es NH u O,

5 R es un grupo arilo,

n y n' son números enteros que son esencialmente el mismo y que están comprendidos en el intervalo de 20 a 140

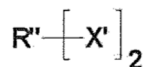
- un compuesto de diisocianato de fórmula general II:



10

en a que: R' es un grupo alquilo o arilo y

- una amina o un alcohol de fórmula general III:



en la que: R'' es un grupo arilo y X' es NH₂ u OH.

15 Preferiblemente, el prepolímero de α,ω -dihidroxilo-PLA se puede obtener mediante polimerización por apertura del anillo del monómero de lactida cíclica con un primer diol o 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, preferiblemente de 3 a 13 átomos de carbono, más preferiblemente de 6 a 13 átomos de carbono. El grupo alquilo o arilo puede estar sustituido o no. El grupo alquilo puede ser lineal, cíclico, saturado o insaturado. Preferiblemente, R es un grupo arilo. El diol o la diamina se usa como iniciador para la polimerización de la lactida.

20

Preferiblemente, la lactida usada es un compuesto formado por la dimerización cíclica del ácido láctico. La lactida existe en varias formas isoméricas, tales como L,L-lactida, D,D-lactida y D,L-lactida. En la presente invención, se usa preferiblemente la L,L-lactida. Cualquier procedimiento puede producir la lactida para usarla en la presente invención. Un procedimiento adecuado para preparar la L,L-lactida se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 2004/041889.

25

Entre las aminas que pueden ser utilizadas como iniciador, se pueden citar la 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 1,4-fenildiamina y 4,4'-diaminodifenilmetano. Preferiblemente se usa la 1,4-fenildiamina o la 4,4'-diaminodifenilmetano. Lo más preferiblemente se usa la 4,4'-diaminodifenilmetano.

Entre los alcoholes que se pueden usar como iniciador, se pueden citar el 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol y xilenoglicol. Preferiblemente se usa el xilenoglicol.

30

En la fórmula general I, n y n' están comprendidos cada uno en el intervalo de 20 a 140, preferiblemente en el intervalo de 35 a 125, más preferiblemente en el intervalo de 45 a 105.

Cuando R, R' y R'' son grupos arilo, n y n' están comprendidos cada uno en el intervalo de 20 a 140, preferiblemente en el intervalo de 35 a 140, más preferiblemente en el intervalo de 45 a 140, lo más preferiblemente en torno a 140.

35 Alternativamente, el prepolímero de α,ω -dihidroxilo-PLA se puede caracterizar por un peso molecular medio en número (Mn) comprendido en el intervalo de 3.000 a 20.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 18.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 7.000 a 15.000 g/mol.

Cuando R, R' y R'' son grupos arilo, el prepolímero de α,ω -dihidroxi-PLA se puede caracterizar por un peso molecular medio en número (Mn) comprendido en el intervalo de 3.000 a 20.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 20.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 7.000 a 20.000 g/mol, lo más preferiblemente en torno a 20.000 g/mol.

5 Las concentraciones del monómero de lactida y del iniciador necesario para producir el prepolímero de α,ω -dihidroxi-PLA se determinan según el peso molecular medio en número deseado de dicho polímero. Por ejemplo, si el peso molecular medio en número deseado de dicho prepolímero es 14.400 g/mol, el grado de polimerización es 100 (14.400/144, siendo 144 el peso molecular de la lactida). La lactida y el iniciador se añaden en cantidades tales que la relación molar entre la lactida y el iniciador es de 100 a 1.

10 El prepolímero de α,ω -dihidroxi-PLA se acopla a continuación con un compuesto de diisocianato en presencia de un segundo diol o diamina denominado "extendedor" en la presente memoria, con el fin de producir copolímeros de polilactida-uretano.

Preferiblemente, el copolímero de polilactida-uretano de la invención se obtiene mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- 15
- 1) mezclar un prepolímero de α,ω -dihidroxi-polilactida de fórmula general I con una amina o un alcohol de fórmula general III,
 - 2) poner en contacto la mezcla resultante obtenida en la etapa 1) con el compuesto de diisocianato de la fórmula general II.

20 El compuesto de diisocianato tiene la fórmula $O=C=N-R'-N=C=O$, en la que R' es un grupo alquilo o arilo que contiene de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 13 átomos de carbono. El grupo alquilo o arilo puede estar sustituido o no. El grupo alquilo puede ser lineal, cíclico, saturado o insaturado. Preferiblemente, R' es un grupo arilo. Como compuestos de diisocianato se pueden citar el diisocianato de 1,6-hexametileno (HMDI), el diisocianato de 4,4'-dicianohexilmetano, el difenilisocianato de 4,4'-metileno (MDI), el diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de p-fenileno. Preferiblemente se usa el difenilisocianato de 4,4'-metileno.

25 La cantidad de diisocianato que se debe añadir es tal que la relación molar entre los grupos isocianato de los grupos diisocianato e hidroxilo del prepolímero de PLA más los grupos funcionales (OH o NH_2) del extendedor es de 1 a 1,6, preferiblemente de 1,2 a 1,4.

30 El extendedor tiene la fórmula $R''-(X')_2$ en la que X' es NH_2 u OH y R'' es un grupo alquilo o arilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 13 átomos de carbono. El grupo alquilo o el grupo arilo puede estar sustituido o no. Preferiblemente, R'' es un grupo arilo. La cantidad de extendedor que se debe añadir es tal que la relación molar entre el prepolímero de PLA terminado en α,ω -dihidroxi y el extendedor está en el intervalo de 40/60 a 75/25, preferiblemente en torno a 60/40. Entre las aminas que se pueden usar como extendedor, se pueden citar la 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 1,4-fenildiamina y 4,4'-diaminodifenilmetano. Preferiblemente, se usa la 1,4-fenildiamina o el 4,4'-diaminodifenilmetano. Lo más preferiblemente se usa el 4,4'-diaminodifenilmetano.

35 Entre los alcoholes que se pueden usar como extendedor, se pueden citar el 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol y el xilenoglicol. Preferiblemente se usa el xilenoglicol.

Según un modo de realización, R' es un grupo alquilo y R y R'' son grupos arilo.

Según otro modo de realización, R, R' y R'' son grupos arilo.

40 Eligiendo al menos un grupo arilo como R o R'', la temperatura de transición vítrea del copolímero de polilactida-uretano mejora con respecto a la del homopolímero de PLA. La rigidez del copolímero de polilactida-uretano mejora generalmente usando un extendedor, particularmente cuando R'' es un grupo arilo.

La prepolimerización del dihidroxi-PLA y la polimerización de la resina de polilactida-uretano se puede realizar con cualquier sistema catalítico adecuado. El sistema catalítico puede contener al menos un componente catalítico de fórmula:



en la que:

- M es un metal elegido entre los grupos 3-12 del sistema periódico y entre los elementos Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb y Bi,
 - (X_m) es un sustituyente elegido entre uno de los tipos de compuestos alquilo, arilo, óxidos, carboxilatos, halogenuros y alcóxidos y compuestos que contienen elementos de los grupos 15 y/o 16 del sistema periódico,
- 50

- m es un número entero que varía de 1 a 6,
- n es un número entero que varía de 0 a 6,

y al menos un cocatalizador de fórmula $(Y)(R_1, R_2, \dots R_q)_p$

5 en la que Y es un elemento elegido entre el grupo 15 o 16 del sistema periódico, $(R_1, R_2, \dots R_q)$ es un sustituyente elegido entre uno de los tipos de compuestos alquilo, arilo, óxidos, halogenuros, oxialquilo, aminoalquilo, tioalquilo, fenóxidos, aminoarilo y tioarilo, q es un número entero que varía de 1 a 6, y p es un número entero que varía de 0 a 6.

Como sistema catalizador se puede citar la combinación del catalizador Sn-bis-(2-etilhexanoato) y el cocatalizador $(P(Ph)_3)$. Dicho sistema catalizador es bien conocido y se describe totalmente en el documento US 6.166.169.

10 La relación molar entre el cocatalizador y el catalizador puede variar de 1/10 a 10/1, preferiblemente de 1/3 a 3/1. Una relación equimolar entre el cocatalizador y el catalizador es particularmente preferible.

La relación molar entre el monómero de lactida y el catalizador y el cocatalizador puede variar de 200/1 a 10.000/1, preferiblemente de 1.000/1 a 7.500/1, más preferiblemente de 1.750/1 a 5.250/1. Según un modo de realización preferido, la relación molar entre el monómero de lactida y el catalizador y el cocatalizador es de aproximadamente 5.000/1.

15 La prepolimerización y la polimerización se realizan ambas como un procedimiento en masa (sin ningún disolvente) en estado fundido en atmósfera de gas inerte seco, tal como, por ejemplo, argón o nitrógeno, a una temperatura de aproximadamente 160°C.

20 Preferiblemente, los copolímeros de polilactida-uretano de la invención tienen un peso molecular medio en número (M_n) de al menos 25.000 g/mol, preferiblemente al menos 50.000 g/mol, más preferiblemente al menos 80.000 g/mol y una distribución de peso molecular (M_p/M_n), representada por la relación entre el peso molecular medio en peso (M_p) y el peso molecular medio en número (M_n), comprendida en el intervalo entre 1,2 a 3,5.

Los copolímeros de polilactida-uretano de la invención tienen una temperatura de transición vítrea superior a la de los homopolímeros de polilactida.

25 La invención proporciona además copolímeros de polilactida-uretano caracterizados por un módulo de almacenamiento superior a 2.500 MPa, preferiblemente superior a 2.800 MPa, más preferiblemente superior a 3.200 MPa, incluso más preferiblemente superior a 3.700 MPa, cuando se mide a 0°C según la norma ASTM D 5418-01 con una frecuencia de 1 Hz y una amplitud de 20 micrones

Ejemplos

30 En los ejemplos, el peso molecular medio en peso (M_p) y el peso molecular medio en número (M_n) se determinan por cromatografía de permeación en gel con respecto a patrones de poliestireno o por RMN.

El módulo de almacenamiento de los copolímeros de polilactida-uretano se determina por análisis térmico dinámico mecánico (DMTA) según la norma ASTM D 5418-01 con una frecuencia de 1 Hz y una amplitud de 20 micrones. Las muestras se enfrían en primer lugar a -40°C y a continuación se calientan subsiguientemente a una velocidad de 3°C/min hasta 140°C. El módulo de almacenamiento se mide a 0°C.

35 La temperatura de transición vítrea (T_g) se puede determinar por DMTA según la norma ASTM D 5418-01 como se ha descrito en el párrafo anterior. Las muestras se calientan con una velocidad de 3°C/min. Como temperatura de transición vítrea se toma la temperatura en el máximo del módulo de pérdida.

40 La temperatura de transición vítrea también se puede determinar por calorimetría de barrido diferencial (DSC) según la norma ISO 11357-2. En este método, las muestras se calientan y se enfrían bien una vez (1er ciclo de T_g) o dos veces (2º ciclo de T_g). El primer calentamiento tiene lugar de 20°C a 190°C, el enfriamiento tiene lugar de 190°C a 20°C y el segundo calentamiento tiene lugar de 20°C a 190°C. Las velocidades del primer calentamiento, el enfriamiento y el segundo calentamiento son 10°C/min.

La temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_f) se determinan por DSC (ISO 11357-2).

En las tablas 2 a 7, ($\square H$ J/g) y "n. d." significan respectivamente "entalpía" y "no determinado).

45 Los valores de n y n' se han determinado basándose en el M_n del prepolímero de polilactida.

1. Síntesis del prepolímero de (L,L)lactida-dihidroxilo

El prepolímero de (L,L)lactida-dihidroxilo se preparó usando como iniciador bien 1,4-butanodiol o bien 4,4'-diaminodifenilmetano.

5 El monómero de L,L-lactida proporcionado por la compañía “Galactic” y caracterizado por un contenido de L-lactida de 99,7% molar se introdujo en un reactor de vidrio de 400 cm³ a temperatura ambiente. El reactor se desgasificó con ciclos de vacío/llenado con nitrógeno. Adicionalmente se añadió al reactor el alcohol o la diamina en disolución. El disolvente se retiró a continuación mediante vacío a 45°C y la temperatura se aumentó hasta 160°C con agitación a 50 rpm. Cuando el monómero de L,L-lactida se fundió se añadieron al reactor Sn-bis(2-etilhexanoato) y trifenilfosfina en una relación equimolar con agitación. La relación molar entre el monómero de lactida y el catalizador y cocatalizador fue de 1/5.000. La polimerización tuvo lugar a aproximadamente 160°C.

1.1. Síntesis del prepolímero de polilactida (PLA)-1,4-butanodiol

10 El monómero de L,L-lactida se introdujo en el reactor de vidrio. Adicionalmente se añadió al reactor el 1,4-butanodiol de forma que la relación molar entre la lactida y el 1,4-butanodiol fue de 102. El resto de las condiciones de operación son las descritas en el párrafo anterior. La polimerización tuvo lugar durante 30 minutos a aproximadamente 160°C.

El prepolímero de PLA-1,4-butanodiol se caracterizó por un peso molecular medio en número (Mn) de 14.800 g/mol determinado por RMN, una temperatura de transición vítrea de 51°C (ISO 11357-2, 2º ciclo) y un n y n' de 102 cada uno de ellos.

15 1.2. Síntesis del prepolímero de polilactida (PLA)-4,4'-diaminodifenilmetano

En este caso, la síntesis del prepolímero de L,L-lactida se realizó con 4,4'-diaminodifenilmetano con las mismas condiciones de operación que las descritas en el punto 1. La relación molar entre la lactida y el 4,4'-diaminodifenilmetano fue de 85. La polimerización tuvo lugar durante 50 minutos a aproximadamente 160°C.

20 El prepolímero de PLA-4,4'-diaminodifenilmetano se caracterizó por un peso molecular medio en número (Mn) de 12.400 g/mol determinado por RMN, un n y n' de aproximadamente 86 cada uno de ellos y una temperatura de transición vítrea de 51°C (ISO 11357-2, 2º ciclo).

2. Síntesis de los copolímeros de polilactida-uretano

25 La síntesis de los copolímeros de polilactida-uretano se realizó en una extrusora (Termo-Haake, de doble tornillo cónico con una longitud de 109,5 mm, un diámetro de tornillo de 5 mm en la parte superior y de 14 mm en la parte opuesta, volumen de 7 cm³, en modo co-rotación).

30 El prepolímero de PLA terminado en □□□-dihidroxilo, tal como se ha preparado en 1.1 ó 1.2, se alimento en un frasco en el que se mezcló en primer lugar el extendedor antes de poner en contacto la mezcla resultante con el diisocianato. La introducción de la mezcla en la extrusora se realizó con agitación a una velocidad de 30 rpm durante aproximadamente 2 minutos. La velocidad de agitación se aumentó entonces a 70 rpm. La polimerización en la extrusora tuvo lugar a 160°C durante 5 minutos en presencia del sistema catalítico en una cantidad como se ha definido en el punto 1. El compuesto de diisocianato se añadió en una cantidad tal que la relación molar entre los grupos isocianato del diisocianato y los grupos hidroxilo del prepolímero de polilactida más los grupos amino del extendedor fue de 1. El extendedor se añadió en una cantidad tal que la relación molar entre el prepolímero de dihidroxilo-PLA y el extendedor fue de 40:60.

35 2.1. Síntesis de los copolímeros de 1,4-butanodiol-polilactida-uretano

La síntesis de los copolímeros de 1,4-butanodiol-polilactida-uretano se produjo con las condiciones de operación descritas en el párrafo anterior. Como compuestos de diisocianato se ensayaron:

- diisocianato de 1,6-hexametileno (HMDI) y
- difenilisocianato de 4,4'-metileno (MDI).

40 Como extendedores se ensayaron:

- 1,6-hexanodiamina (HDA) y
- 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA).

Los resultados se recogen en la tabla 1.

Tabla 1

Copolímeros de PLA-uretano	Composición		Mn 10 ³ g/mol	Mp/Mn	DSC		DMTA	
	Diisocianato	Extendedor			Tg (°C) 1 ^{er} ciclo	Tg (°C) 2º ciclo	Tg (°C)	Módulo de almacenamiento (MPa)

ES 2 727 010 T3

IBBA103a (comp.)	HMDI	HDA	58.9	2,7	52	58	60	2.890
IBBA113	HMDI	MDA	52,50	3,30	60	60	69	2.965
IBBA106	MDI	HDA	20,20	1,90	53	60	68	3.888
IBBA114	MDI	MDA	n. m.	n. m.	n. d.	63	76	3.590
PLA 106K (comp.)	Ninguno	Ninguno	106	1,98	n. d.	62	65	3.353

n. m.: no medible, porque los polímeros son insolubles en tetrahidrofurano.

n. d.: no detectado

5 Se puede observar que la temperatura de transición vítrea de los copolímeros de polilactida-uretano según la invención aumenta al usar un extendedor de tipo orgánico (MDA). Además, usando un compuesto de diisocianato de tipo orgánico (MDI) y un extendedor de tipo orgánico (MDA), la temperatura de transición vítrea aumenta todavía más. La temperatura de transición vítrea de los copolímeros de polilactida-uretano según la invención es mayor que la de los homopolímeros de polilactida comparativos identificados como PLA 106K, proporcionado por la compañía "Galactic", caracterizado por un Mn de 106.000 g/mol y una Mp/Mn de 1,98.

2.2. Síntesis de los copolímeros de 4,4'-diaminodifenilmetano-polilactida-uretano

10 La síntesis de los copolímeros de 4,4'-diaminodifenilmetano-polilactida-uretano se produjo con las condiciones de operación como se han descrito en el punto 2.

Como compuestos de diisocianato se ensayaron:

- diisocianato de 1,6-hexametileno (HMDI) y
- difenilisocianato de 4,4'-metileno (MDI).

Como extendedores se ensayaron:

- 15
- 1,6-hexanodiamina (HDA),
 - 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA) y
 - p-xilenoglicol (Ardiol).

Los resultados se recogen en las tablas 2 y 3.

Tabla 2

Copolímeros de PLA-uretano	Composición	DSC (1 ^{er} ciclo)			DSC (2 ^o ciclo)			DMTA	
		Tg °C	Tc °C (□H J/g)	Tf °C (□H J/g)	Tg °C	Tc °C (□H J/g)	Tf °C (□H J/g)	Tg °C	Módulo de almacenamiento (MPa)
Cede68b	HMDI/HDA	n. d.	n. d.	145 (32)	64	124 (21)	145 (24)	77	3.500
Cede68a	HMDI/MDA	65	n. d.	139 (26)	64	n. d.	145 (1)	74	4.145
lba127a	HMDI/Ardiol	58	n. d.	145 (34)	60	n. d.	144 (1)	67	2.957
PLA 106K (comp.)	Ninguno	n. d.	n. d.	n. d.	62	n. d.	n. d.	65	3.353

20

Tabla 3

Copolímeros de PLA-uretano	Composición	DSC (2º ciclo)			DMTA	
		Tg °C	Tc °C (□H J/g)	Tf °C (□H J/g)	Tg °C	Módulo de almacenamiento (MPa)
Cede69c	MDI/HDA	68	n. d.	149 (2)	73	3.238
Cede69e	MDI/MDA	67	n. d.	144 (1)	69	3.345
Ibba127b	MDI/Ardiol	69	n. d.	146 (1)	73	3.573
PLA 106K (comp.)	Ninguno	62	n. d.	n. d.	65	3.353

5 Se realizaron ensayos de síntesis adicionales de copolímeros de 4,4'-diaminodifenilmetano-polilactida-uretano variando el peso molecular medio en número (Mn) del prepolímero de dihidroxilo-PLA. Las síntesis se realizaron con las condiciones de operación como se han descrito en el punto 2.

Como compuestos de diisocianato se ensayaron:

- diisocianato de 1,6-hexametileno (HMDI) y
- difenilisocianato de 4,4'-metileno (MDI).

Como extendedores se ensayaron:

- 10
- 1,6-hexanodiamina (HDA) y
 - 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA).

Los resultados se recogen en las tablas 4 a 7.

Tabla 4

Copolímeros de PLA-uretano	Composición	n, n' (PLA)	Mn (PLA)	DSC (2º ciclo)			DMTA	
				Tg °C	Tc °C (□H J/g)	Tf °C (□H J/g)	Tg °C	Módulo de almacenamiento (MPa)
Ceded69a	HMDI/HDA	46	6.700	65	n. d.	n. d.	71	3.422
Ibba115b	HMDI/HDA	68	9.900	65	n. d.	145 (1)	76	3.311
Ceded68b	HMDI/HDA	86	12.400	64	124 (21)	145 (24)	77	3.500
Ibba126a	HMDI/HDA	132	19.100	63	121 (25)	155 (30)	67	3.244
PLA 106K (comp.)	Ninguno	n. d.	106.000	62	n. d.	n. d.	65	3.353

15

Tabla 5

Copolímeros de PLA-uretano	Composición	n, n' (PLA)	Mn (PLA)	DSC (2º ciclo)			DMTA	
				Tg °C	Tc °C (□H J/g)	Tf °C (□H J/g)	Tg °C	Módulo de almacenamiento (MPa)
Ceded69b	HMDI/MDA	46	6.700	n. d.	n. d.	n. d.	69	3.047
Ibba115b	HMDI/MDA	68	9.900	66	132 (3)	146 (3)	71	3.120

ES 2 727 010 T3

Ceded68b	HMDI/MDA	86	12.400	64	n. d.	145 (1)	74	4.145
lbba126a	HMDI/MDA	132	19.100	64	119 (28)	154	72	3.829
PLA 106K (comp.)	Ninguno	n. d.	106.000	62	n. d.	n. d.	65	3.353

Tabla 6

Copolímeros de PLA-uretano	Composición	n, n' (PLA)	Mn (PLA)	DSC (2º ciclo)			DMTA	
				Tg °C	Tc °C (□H J/g)	Tf °C (□H J/g)	Tg °C	Módulo de almacenamiento (MPa)
lbba124b	MDI/HDA	46	6.700	75	n. d.	n. d.	76	2.934
IBBA116a	MDI/HDA	68	9.900	69	n. d.	n. d.	76	3.495
Ceded69c	MDI/HDA	86	12.400	68	n. d.	149 (2)	73	3.238
lbba126c	MDI/HDA	132	19.100	65	125 (33)	156	70	3.658
PLA 106K (comp.)	Ninguno	n. d.	106.000	62	n. d.	n. d.	65	3.353

Tabla 7

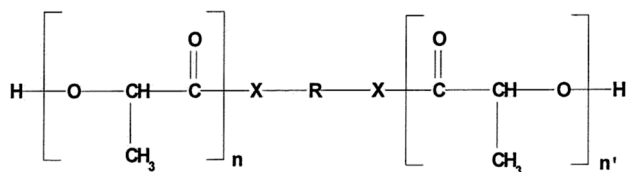
Copolímeros de PLA-uretano	Composición	n, n' (PLA)	Mn (PLA)	DSC (2º ciclo)			DMTA	
				Tg °C	Tc °C (□H J/g)	Tf °C (□H J/g)	Tg °C	Módulo de almacenamiento (MPa)
lbba124b	MDI/MDA	46	6.700	72	n. d.	n. d.	76	2.826
IBBA116a	MDI/MDA	68	9.900	69	n. d.	n. d.	74	2.670
Ceded69c	MDI/MDA	86	12.400	67	n. d.	144 (1)	69	3.345
lbba126c	MDI/MDA	132	19.100	66	125 (23)	150 (22)	84	3.951
PLA 106K (comp.)	Ninguno	n. d.	106.000	62	n. d.	n. d.	65	3.353

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de polilactida-uretano que se puede obtener mediante un procedimiento que comprende la etapa de poner en contacto:

- un prepolímero de α,ω -dihidroxi-poli-lactida de fórmula general I:

5



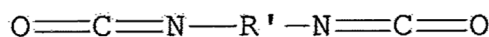
en la que:

X es NH u O,

R es un grupo arilo,

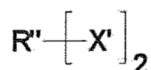
10 n y n' son números enteros que son esencialmente el mismo y que están comprendidos en el intervalo de 20 a 140

- un compuesto de diisocianato de fórmula general II:



15 en la que: R' es un grupo alquilo o arilo y

- una amina o un alcohol de fórmula general III:



en la que: R'' es un grupo arilo y X' es NH₂ u OH.

20 2. Un copolímero de polilactida-uretano que se puede obtener mediante un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

- 1) mezclar un prepolímero de α,ω -dihidroxi-poli-lactida de fórmula general I con una amina o un alcohol de fórmula general III,
- 2) poner en contacto la mezcla resultante obtenida en la etapa 1) con el compuesto de diisocianato de la fórmula general II.

25 3. Un copolímero de polilactida-uretano según la reivindicación 1 ó 2, en el que R' es un grupo alquilo y R y R'' son grupos arilo.

4. Un copolímero de polilactida-uretano según la reivindicación 1 ó 2, en el que R', R y R'' son grupos arilo.

5. Un copolímero de polilactida-uretano según las reivindicaciones 1 a 3, en el que n y n' están comprendidos en el intervalo de 35 a 125, más preferiblemente en el intervalo de 45 a 105.

30 6. Un copolímero de polilactida-uretano según la reivindicación 4, en el que n y n' están comprendidos en el intervalo de 35 a 140, más preferiblemente en el intervalo de 45 a 140, lo más preferiblemente en torno a 140.