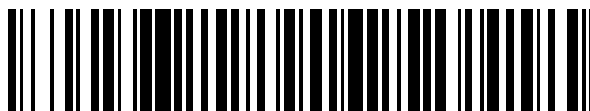


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 174**

51 Int. Cl.:

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/60 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2013** **PCT/EP2013/057839**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2013** **WO13156450**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2013** **E 13715716 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019** **EP 2838932**

54 Título: **Poliol de poliéster para su uso en poliuretano**

30 Prioridad:

16.04.2012 EP 12164256

16.04.2012 US 201261624411 P

19.02.2013 EP 13155775

19.02.2013 US 201361766147 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
25.03.2020

73 Titular/es:

PURAC BIOCHEM BV (100.0%)

Arkelsedijk 46

4206 AC Gorinchem, NL

72 Inventor/es:

HONCOOP, WILHELMUS, JACOBUS, ADRIANUS;

SCHAEKENS, CHRIS, FRANÇOIS, HUBERT;

MAAS, JURGEN, CORNELIS, HENRICUS y

GUMBS, MAURALINE, ALISON, MAXINE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 750 174 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

Poliol de poliéster para su uso en poliuretano

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un poliol de poliéster, adecuado para su uso en la fabricación de poliuretano, teniendo dicho poliol de poliéster una estructura ABA, en la que A representa un oligómero de lactida y en el que B representa un iniciador. La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de tal poliol de poliéster. La invención se refiere además a una composición de poliuretano que comprende el poliol de poliéster mencionado anteriormente y al uso de esta composición de poliuretano como un elastómero que tiene una alta tenacidad.

Antecedentes de la invención

- 10 Un poliol de poliéster mencionado en el párrafo inicial se conoce como tal a partir de la solicitud de patente internacional publicada como WO2008/037773-A1. Más en particular, esta publicación describe un poliol de poliéster con una estructura ABA, en la que la parte iniciadora B se origina a partir de una diamina como el 4,4'-diaminodifenilmetano o de un diol como el 1,4-butanodiol. La longitud de la parte A del oligómero de lactida en la estructura de poliol varía sustancialmente entre 20 y 140 unidades de lactato. Además, la longitud del oligómero en
15 ambos extremos de la estructura de poliol es sustancialmente la misma. El poliuretano obtenido con este poliol de poliéster parece mostrar un aumento de la temperatura del vidrio y propiedades mecánicas mejoradas.

El documento WO 94/19384 A1 divulga poliol de poliésteres para la fabricación de poliuretanos. Los polioles de poliéster tienen una estructura ABA, en la que A representa un oligómero de lactida y B representa un iniciador de poliéster.

- 20 El Solicitante ha experimentado que el poliuretano conocido muestra una tenacidad la cual es demasiado baja para un número de aplicaciones. La tenacidad de un material debe entenderse como la capacidad del material para absorber energía y deformarse plásticamente sin fracturarse. La tenacidad es una propiedad la cual puede determinarse sobre la base de la curva de tensión-deformación o la curva de carga-alargamiento de un material, y se expresa en MPa.

Sumario de la invención

- La invención tiene como objetivo proporcionar un poliol de poliéster que no tenga la desventaja del poliol conocido divulgado en la publicación de patente mencionada anteriormente. Más específicamente, la invención tiene el objeto de proporcionar una clase específica de polioles de poliéster que contienen lactida, la cual, cuando está comprendida en un poliuretano, le da a tal poliuretano una alta tenacidad. Esta tenacidad debería ser
30 preferiblemente superior a 50 MPa, más preferiblemente superior a 75 MPa y lo más preferiblemente superior a 100 MPa. La tenacidad del material inventado, así como su alargamiento hasta la rotura, debería ser estable con el tiempo. La invención pretende además proporcionar una clase de poliuretanos que comprende poliol de poliésteres que contienen lactida.

- Estos y otros objetos se logran con un poliol de poliéster, adecuado para su uso en la fabricación de un poliuretano, teniendo dicho poliol de poliéster una estructura ABA, en la cual A representa un oligómero de lactida y en la cual B representa un iniciador, que se caracteriza de acuerdo con la presente invención en que el iniciador comprende un producto de reacción que comprende un componente de ácido dicarboxílico de cadena larga que tiene 18 o más átomos de carbono, y en el que el poliol de poliéster de estructura ABA se caracteriza porque: la longitud total de
35 ambas partes A que constituyen la parte de oligómero de lactida del poliol comprende de 4 a 16 unidades de lactoilo; y la cantidad de lactida en el poliol de poliéster está entre 10 y 70 % en peso, en base al peso total de poliol.

- Los componentes de alcanos de cadena larga que comprenden al menos 18 átomos de carbono parecen contribuir en gran medida al carácter hidrófobo del producto de reacción. Este es especialmente el caso cuando la cadena de alcanos apenas está ramificada o no está ramificada en absoluto. Tales componentes de cadena larga tienden a ser no polares y, por lo tanto, prefieren moléculas neutrales y no polares similares. En tal componente alcano de cadena
45 larga, (casi) todos los átomos de carbono en la cadena están conectados a otros dos átomos de carbono. Los átomos de carbono al final de la cadena pueden estar conectados a solo otro átomo de carbono, mientras que una pequeña minoría de átomos de carbono en la cadena puede conectarse a tres o incluso a otros cuatro átomos de carbono. Los componentes de alcanos que cumplen estas propiedades exhiben un carácter hidrófobo.

- La presente invención se basa en la percepción adquirida por los inventores de que el uso de poliololes de poliéster que contienen lactida que tienen una estructura ABA con iniciadores B que tienen un carácter hidrófobo aumenta la tenacidad del poliuretano fabricado en base a tales polioles. Sin estar obligados por la teoría, los inventores creen que la combinación de partes hidrofílicas (basadas en lactida) e hidrófobas (basadas en iniciador) en un poliol de poliéster con una estructura ABA es esencial para las propiedades de tenacidad mejoradas del poliuretano en el que
50 está compuesto tal poliol.

Otra realización interesante del poliol de poliéster inventado tiene la característica especial de que el componente de ácido dicarboxílico de cadena larga consiste sustancialmente (es decir, más del 80 % en peso) de ácido dímero. Los polioles de poliéster que contienen tales ácidos dímeros son especialmente útiles en la implementación práctica de la presente invención. La expresión "ácidos dímeros" se refiere a una clase bien conocida de ácidos dicarboxílicos (o sus ésteres). En el estado reaccionado, estos ácidos dímeros contribuyen en gran medida al carácter hidrófobo del iniciador. Tales ácidos dímeros se fabrican usualmente dimerizando ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena larga insaturados que tienen una longitud en el intervalo de 16 a 24 átomos de carbono a dímeros. Se cree que la dimerización se realiza mediante posibles mecanismos los cuales incluyen Diels Alder, radicales libres y mecanismos de iones de carbono. El material ácido dímero usualmente contiene de 26 a 44 átomos de carbono.

Particularmente, los ejemplos incluyen ácidos dímeros (o sus ésteres) derivados de ácidos monocarboxílicos insaturados C18 y C22 (o sus ésteres) los cuales producirán, respectivamente, ácidos dímeros (o ésteres) C36 y C44. Los ácidos diméricos derivados de ácidos insaturados C18, los cuales incluyen ácidos tales como linoleico y linolénico, son particularmente bien conocidos (dando como resultado ácidos diméricos C36). Por ejemplo, los llamados ácidos linoleico DELTA 9,11 y DELTA 9,12 pueden dimerizarse en estructuras cíclicas insaturadas. Esta es solamente una estructura posible; también se pueden formar otras estructuras, incluyendo estructuras acíclicas. Los productos de ácido dímero también contendrán normalmente una proporción de ácidos trímeros (ácidos C54 cuando se usan ácidos de partida C18), posiblemente oligómeros incluso más altos y también pequeñas cantidades de los ácidos monoméricos.

Existen varios grados diferentes de ácidos dímeros disponibles de fuentes comerciales y estos difieren entre sí principalmente en la cantidad de fracciones de ácido monobásico y trímero y el grado de insaturación. Los ácidos grasos dímeros C36 están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial Pripol™ de Croda Ltd. Tales composiciones de Pripol contienen ácidos grasos dimerizados C36 ramificados los cuales son particularmente útiles como partes hidrófobas del iniciador en la implementación de esta invención. Los grados Pripol más comunes tienen un contenido de dímero de aproximadamente el 80 % en peso. Se prefieren los grados que tienen un contenido de dímero del 95 % en peso o más, ya que dichos tales contienen menos productos ramificados.

También es interesante la realización de la presente invención la cual se caracteriza porque el producto de reacción comprende adicionalmente un componente de ácido dicarboxílico de cadena corta. Tal componente más generalmente tiene un peso molecular de menos de 500 g/mol. Los ácidos dicarboxílicos adecuados para tal componente incluyen, por ejemplo, ácido succínico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido decandioico, ácido dodecandioico y ácido azélico o mezclas de los mismos. De todos los posibles ácidos dicarboxílicos, se prefiere el ácido adípico compuesto. También se pueden usar dialquilésteres o anhídridos de estos ácidos dicarboxílicos. La relación a/b de la cantidad de componente de ácido dicarboxílico de cadena corta (a) y los componentes de ácido dicarboxílico de cadena larga (todos en peso) está preferiblemente entre 5 y 70, más preferiblemente entre 10 y 60 y lo más preferiblemente entre 30 y 55. Dentro de estos intervalos, el valor de tenacidad puede optimizarse al valor más alto.

Otra realización de interés se refiere a un poliol de poliéster, el cual se caracteriza porque el producto de reacción también incluye un alcano diol lineal. Alcoholes adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol o 1, 12 dodecanodiol. o mezclas de los mismos. De todos los alcanodiolos lineales, se prefiere el compuesto 1,6-hexanodiol. Los alcanodiolos lineales pueden estar presentes preferiblemente en el poliol de poliéster en una cantidad de 5 - 70 % en peso de los componentes totales, más preferiblemente entre 30 - 55 % en peso y lo más preferiblemente 20 - 35 % en peso. Dentro de estos intervalos, las propiedades relacionadas con los cristales pueden optimizarse.

El presente poliol de poliéster inventado se caracteriza porque la parte lactida-oligómero del poliol comprende de 4 a 16 unidades de lactoilo. Esto significa que cada unidad de poliol tiene una unidad iniciadora que está conectada a dos unidades de oligómero de lactoilo relativamente cortas, que comprenden cada una al menos dos unidades de lactoilo. Debido a la polimerización de apertura de anillo durante la producción del poliol de poliéster, la lactida cíclica se abre de anillo y, por lo tanto, se convierte en una molécula lineal que comprende dos unidades de lactoilo. Por lo tanto, las condiciones de reacción se seleccionan de tal manera que dos cadenas relativamente cortas de unidades de lactoilo están unidas al iniciador. Las cadenas más cortas posibles consisten en dos unidades de lactoilo, que se corresponden con una sola unidad de lactida después de la apertura del anillo. En la práctica, ambos oligómeros de lactoilo unidos a un solo iniciador no necesitan tener un número idéntico de unidades de lactoilo. Sin embargo, la longitud total de ambos oligómeros generalmente será inferior a 16 unidades de lactoilo. En la práctica, esto significa que la cantidad de lactida en el poliol de poliéster varía entre 10 y 70 % en peso, en base al peso total del poliol. Preferiblemente, este intervalo está entre 15 y 50 % en peso.

La lactida utilizada se puede obtener comercialmente. Generalmente, tales lactidas se preparan por despolimerización de oligómeros de PLA. La lactida puede existir en tres estructuras geométricas diferentes, las cuales tienen una relación diastereomérica. Estas diferentes estructuras se pueden distinguir como R, R-lactida (o D-lactida), S, S-lactida (o L-lactida) y R, S-lactida (o meso-lactida). Las mezclas de cantidades iguales de D- y L-lactida a menudo se denominan lactida racémica o rac-lactida. Dentro del ámbito de la presente invención, se pueden usar las tres lactidas puras (que están compuestas de solamente un diastereómero) así como las mezclas de dos o más de las lactidas puras.

Una realización adicional de especial interés se refiere a un poliol de poliéster de acuerdo con la presente invención, que se caracteriza porque el poliol de poliéster tiene un peso molar entre 800 y 4000 g/mol. En caso de que el peso molecular alcance valores por debajo del límite inferior de 800, los polioles preparados tienen la desventaja de que la flexibilidad de los poliuretanos en los que se usan estos polioles se vuelve bastante baja, lo que no es deseado. En caso de que el peso molar del poliol de poliéster alcance valores por encima al límite superior de 4000, los prepolímeros preparados tienen la desventaja de que la dureza de los poliuretanos en los que se usan estos polioles es baja, lo que tampoco es deseable. Con el fin de evitar ambas desventajas con alta certeza, se prefieren los poliol de poliésteres que tienen un peso molar en el intervalo entre 1000 y 3500.

La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de un poliol de poliéster. Este procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque las cantidades de un ácido dicarboxílico de cadena larga que tiene 18 o más átomos de carbono y un diol se combinan en una mezcla de reacción, en la que la cantidad de diol es superior a la cantidad de ácido dicarboxílico de cadena larga, después de lo cual la temperatura de la mezcla se eleva a más de 200 °C para iniciar la reacción, y esa lactida y un catalizador se agregan a la mezcla de reacción después de que se completa la reacción entre el ácido y el diol.

Agregar la lactida y el catalizador después de completar la reacción entre el ácido y el diol es esencial para la implementación del procedimiento de acuerdo con la presente invención. Si se añaden lactida y el catalizador desde el comienzo de la reacción, se forma un denominado poliol de poliéster aleatorio. Los poliuretanos que incluyen tal poliol no exhiben un efecto de tenacidad interesante. Con el fin de garantizar que el iniciador formado en la reacción del ácido y el diol tenga grupos terminales hidroxilo, la cantidad de diol debe agregarse en acceso (ligero) a la mezcla de reacción. Para optimizar las propiedades deseadas del último poliuretano, la mezcla de reacción también puede contener otros ácidos y alcoholes, tales como monoácidos y triácidos, así como monoalcoholes y trialcoholes.

Como catalizador, se pueden usar catalizadores habituales para la polimerización de lactida, como los compuestos Sn(II). El compuesto Sn(II)-octoato ha demostrado ser un excelente catalizador en el curso de la fabricación de los polioles de poliéster de acuerdo con la presente invención.

Una realización interesante del procedimiento inventado se caracteriza porque la mezcla de reacción también comprende un ácido dicarboxílico de cadena corta, preferiblemente ácido adípico. La adición de tal ácido puede mejorar la cristalinidad del poliuretano definitivo.

Otra realización interesante del procedimiento inventado tiene la característica de que el diol es 1,6-hexanodiol. La presencia de este diol en el poliol de acuerdo con la presente invención proporciona al poliuretano final la ventaja de la cristalinidad adicional.

Una composición de poliuretano interesante de la presente invención se caracteriza porque el polímero de composición también comprende carbodiimida. La adición de tal carbodiimida aumenta significativamente la resistencia del copolímero de polilactida-uretano, sin pérdida de alargamiento. Además, el alargamiento a la rotura se mejora en copolímeros de polilactida-uretano que comprenden carbodiimida. La cantidad de carbodiimida en el copolímero varía entre el 0,1 y el 5 % en peso del copolímero de polilactida-uretano. Cantidades superiores al 5 % en peso de carbodiimida añadida pueden dar como resultado una disminución no deseada de las propiedades ventajosas del copolímero mencionadas anteriormente. Cantidades inferiores al 0,1 % en peso de carbodiimida añadida pueden causar que el efecto de los compuestos añadidos sea demasiado bajo. Se alcanza un compromiso óptimo entre ambas situaciones en caso de que la cantidad de carbodiimida en el copolímero varíe entre 0,2 y 2 % en peso.

La invención también se refiere a una composición de poliuretano que comprende el poliol de poliéster como se describe en lo anterior. Tal composición de poliuretano se puede usar con gran ventaja como un elastómero que tiene una tenacidad de al menos 50 MPa, preferiblemente 75 MPa y lo más preferiblemente 100 MPa.

Breve descripción de los dibujos

La invención se explicará con más detalles mediante varios experimentos y el dibujo, en el que

La figura 1 muestra una curva de tensión-deformación de tres poliuretanos que comprenden polioles de poliéster, estando uno de ellos de acuerdo con la presente invención.

La figura 2 muestra una tabla con datos mecánicos de los tres poliuretanos que comprenden polioles de poliéster.

La Figura 3 muestra un gráfico en el que la resistencia del copolímero de polilactida-uretano (modificado con carbodiimida) se representa en función del tiempo, y

La figura 4 muestra un gráfico en el que el alargamiento a la rotura del copolímero de polilactida-uretano (modificado con carbodiimida) se representa en función del tiempo.

Descripción de realizaciones preferentes

A continuación se describe la fabricación de dos polioles de poliéster que contienen lactida, estando uno de ellos de acuerdo con la presente invención mientras que el otro no es de acuerdo con la presente invención.

El poliol de poliéster A, un poliol de poliéster no de acuerdo con la presente invención se preparó como sigue. En un reactor equipado con un agitador, un termómetro, una entrada de gas y un condensador, se cargaron 50 partes de PRIPOL 1006, 50 partes de ácido adípico, 62,3 partes de 1,6-hexanodiol, 52,45 partes de L-lactida (Puralact® B3) y 0,05 partes de octoato de estaño como catalizador de polimerización. La temperatura se elevó hasta 220-230 °C bajo presión normal en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se dejó reaccionar y el agua formada se eliminó del sistema. La reacción de esterificación se realizó hasta obtener los valores deseados de ácido e hidroxilo. Los resultados de la evaluación del poliol de poliéster obtenido dieron un valor de ácido <1 mg de KOH/g y un valor de hidroxilo de 55 mg de KOH/g. Como todos los componentes se mezclaron y reaccionaron inicialmente, se obtuvo un poliol de poliéster aleatorio.

El poliol de poliéster B, un poliol de poliéster de acuerdo con la presente invención, se preparó como sigue. En un reactor equipado con un agitador, un termómetro, una entrada de gas y un condensador, se cargaron 50 partes de PRIPOL 1006, 50 partes de ácido adípico, 62,3 partes de 1,6-hexanodiol. La temperatura se elevó hasta 220-230 °C bajo presión normal en una atmósfera de nitrógeno. Se dejó reaccionar la mezcla y se eliminó el agua del sistema. La reacción de esterificación se realizó hasta obtener los valores deseados de ácido e hidroxilo. Los resultados de la evaluación del poliol de poliéster obtenido dieron un valor de ácido <1 mg de KOH/g y un valor de hidroxilo de 75 mg de KOH/g. La temperatura se redujo subsecuentemente hasta 160 °C, después de lo cual se cargaron 52,45 partes de L-lactida (Puralact® B3) y 0,05 partes de octoato de estaño como catalizador de polimerización. La reacción se realizó hasta que se obtuvieron los valores de ácido e hidroxilo deseados. Los resultados de la evaluación del poliol de poliéster obtenido dieron un valor de ácido <1 mg de KOH/g y un valor de hidroxilo de 55 mg de KOH/g. Como se añadió la lactida después de que la reacción de los otros componentes se completó sustancialmente para formar un iniciador hidrófilo, el producto de reacción final obtenido fue un poliol de poliéster del tipo ABA, en el que A representa un lactoil-oligómero y B representa el iniciador.

Tanto del poliol de poliéster A como del poliol de poliéster B, se preparó una composición de elastómero de poliuretano como sigue. En una taza, se mezclaron 100 partes del poliol, 11,2 partes de 1,4-butanodiol y 46,5 partes de diisocianato de difenilmetano (MDI). La mezcla así obtenida se desaireó, se vertió lentamente en un molde y se curó a 110 °C durante 20 horas para formar pesas de resistencia a la tracción. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, las pesas curadas se retiraron del molde y se evaluaron sus propiedades físicas y químicas. Con fines comparativos, se obtuvo una composición de poliuretano (C) obtenible comercialmente. Esta composición de poliuretano comprende un poliol de poliéster que tiene una estructura semicristalina.

La Figura 1 muestra un espectro que representa las curvas de tensión-deformación medidas de las pesas de los tres poliuretanos, descritas en el párrafo anterior. Estas curvas medidas se registraron en un aparato Instron 3366 bajo condiciones definidas por la Norma ISO 527-2. En estas curvas, la carga L (Newton) se mide en función de la extensión E de las tiras con pesas (porcentaje).

A partir de la Figura 1, se puede determinar que la tenacidad (en MPa) es mayor con diferencia para la composición de poliuretano inventada (tipo B) que comprende el poliol de poliéster que contiene lactida con la estructura ABA. La tenacidad de la composición de poliuretano que comprende lactida en la que los componentes iniciadores y los componentes de lactida (o lactoil) se distribuyen aleatoriamente en el poliol muestra una tenacidad menor (tipo B). Los valores más bajos se obtienen con la composición de poliuretano que comprende un poliol de poliéster semicristalino (tipo C).

La Figura 2 muestra una tabla en la que se resumen diversas propiedades mecánicas de los poliuretanos basados en tres polioles de poliéster diferentes. De esta tabla se puede concluir que el poliol de poliéster inventado actualmente con la estructura ABA es el mejor en todas las propiedades representadas en comparación con los otros dos poliuretanos que no son de acuerdo con la invención. Por lo tanto, el Shore A (medido de acuerdo con la norma ISO 868), la resistencia a la tracción (en N), el módulo de Young (en MPA, medido de acuerdo con la norma ISO 527-2) y la tenacidad son más altas.

Del poliol de poliéster B inventado, tanto un elastómero de composición de poliuretano no modificado como un elastómero de composición de poliuretano modificado con carbodiimida se hicieron de la siguiente manera. En una taza, 100 partes del poliol y 11,2 partes de 1,4-butanodiol (BDO, extensor de cadena) se mezclaron completamente y se desairearon. Subsecuentemente, se añadieron 46,5 partes de diisocianato de difenilmetano (MDI, Lupranat MIP) a la mezcla para obtener el elastómero no modificado. Para obtener el elastómero modificado con carbodiimida, se añadieron 2 partes de Bioadimida 100 (una carbodiimida) a la mezcla junto con 46,5 partes de MDI. Las mezclas así obtenidas se desairearon nuevamente, se vertieron lentamente en un molde y se curaron a 110 °C durante 20 horas para formar pesas de resistencia a la tracción. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, las pesas curadas se retiraron del molde, se colocaron durante un cierto período de tiempo en agua y subsecuentemente se evaluaron sus propiedades físicas y químicas.

Para las pruebas de tracción de los elastómeros producidos, dos series de pesas (modificadas, respectivamente no modificadas) producidas como se describe en el párrafo anterior se colocaron en agua a 40 °C durante un período

de 50 días. Durante este período, se retiraron varias pesas de cada serie cada día, se secaron durante 7 días a 23 °C y subsecuentemente se midieron varias propiedades de tracción.

La Figura 3 muestra un gráfico en el que la carga máxima (N en MPa) de las pesas secas se representa en función del tiempo (t en días). La carga máxima se define como la carga a la que se rompen las pesas. La línea discontinua representa la serie de pesas hechas de material elastómero no modificado. La línea continua representa la serie de pesas hechas de material elastómero modificado con carbodiimida. La Figura 3 indica claramente que la modificación del material de copolímero de polilactida-uretano con carbodiimida da como resultado un aumento significativo en la resistencia. Por lo tanto, la carga máxima que se puede aplicar sobre tal elastómero modificado es considerablemente mayor que la carga que se puede aplicar sobre el elastómero no modificado.

La figura 4 muestra un gráfico en el que la carga de alargamiento máximo relativo (%) de las pesas secas se representan en función del tiempo (t en días). La carga de alargamiento máximo relativo se define como el porcentaje de aumento de longitud máxima que se puede obtener con el material antes de que se rompan las pesas. La línea discontinua representa la serie de pesas hechas de material elastómero no modificado. La línea continua representa la serie de pesas hechas de material modificado con carbodiimida. La Figura 4 indica claramente que la modificación del material de copolímero de polilactida-uretano con carbodiimida da como resultado que la carga de alargamiento máximo relativo permanezca estable durante el tiempo de al menos 30 días. Sin embargo, la carga de elongación máxima relativa del elastómero no modificado disminuye con el tiempo de al menos 30 días.

Los materiales adhesivos de composición de poliuretano se han preparado como sigue. Tanto del poliol de poliéster A (aleatorio) como del poliol de poliéster B (estructura ABA), se preparó un adhesivo de poliuretano de 2 componentes. Para ese fin, 100 partes del poliol y 46,5 partes de diisocianato de difenilmetano (MDI, Lupranat MIP, BASF) se mezclaron en una taza. Justo antes de la aplicación del adhesivo, se añadió un catalizador de estaño (dilaurato de dibutil estaño, DBTL) a la mezcla durante la agitación intensa. El adhesivo así obtenido se aplicó como una capa delgada sobre las superficies de dos sustratos de material idéntico, cuyos sustratos se presionaron posteriormente en conjunto y se curaron durante 8 horas a una temperatura de 110 °C. Subsecuentemente, se midió la adherencia por contacto al cizallamiento en diversos sustratos de aluminio y polipropileno. Con fines comparativos, se usaron poliuretanos C y D obtenibles comercialmente. El poliuretano C (Pripplast™ 3192, Croda Ltd.) comprende un poliol de poliéster comercialmente obtenible que tiene una estructura semicristalina. El poliuretano D (PTMEG, MW 2000, Invista) comprende un poliol de poliéster comercialmente obtenible que tiene una estructura amorfa.

En sumario, se observa que la presente invención se refiere a un poliol de poliéster, adecuado para su uso en la fabricación de un poliuretano, teniendo dicho poliol de poliéster una estructura ABA, en la que A representa un oligómero de lactida y en el que B representa un iniciador. La característica inventiva es que el iniciador comprende un producto de reacción que comprende componentes de ácido dicarboxílico de cadena larga que tienen 18 o más átomos de carbono, preferiblemente ácidos dímeros. Tales compuestos muestran un carácter hidrófobo. La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de tal poliol de poliéster. La invención se refiere además a poliuretanos que comprenden el poliol de poliéster mencionado anteriormente, así como al uso de estos poliuretanos como un elastómero que tienen una alta tenacidad. Se cree que dicha tenacidad se origina en la combinación del carácter hidrófobo del iniciador y el carácter hidrófilo de las partes de lactida en la estructura de poliol. La carga máxima, así como la carga de alargamiento máximo relativo de los elastómeros de polilactida-poliuretano inventados, puede mejorarse además incorporando una carbodiimida en el material elastómero.

La persona con experiencia en la técnica se dará cuenta de que la presente invención no se limita en modo alguno a las realizaciones preferentes. Los expertos en la técnica pueden entender y realizar otras variaciones de las realizaciones divulgadas al practicar la invención reivindicada, a partir de un estudio de los dibujos, la divulgación y las reivindicaciones adjuntas. En las reivindicaciones, la expresión "que comprende" no excluye otros elementos o etapas, y el artículo indefinido "un" o "uno, una" no excluye una pluralidad. El mero hecho de que ciertas medidas se mencionen en reivindicaciones dependientes mutuamente diferentes no indica que una combinación de estas medidas no pueda usarse con ventaja.

REIVINDICACIONES

1. Poliol de poliéster, adecuado para su uso en la fabricación de un poliuretano, teniendo dicho poliol de poliéster una estructura ABA, en la que A representa un oligómero de lactida y en la que B representa un iniciador, en la que el iniciador comprende un producto de reacción que comprende un ácido dicarboxílico de cadena larga que tiene 18 o más átomos de carbono, y en la que el poliol de poliéster de estructura ABA se **caracteriza porque**:
5 la longitud total de ambas partes A, que constituyen la parte oligomérica de lactida del poliol, comprende de 4 a 16 unidades de lactoilo; y
 la cantidad de lactida en el poliol de poliéster está entre 10 y 70 % en peso, en base al peso total del poliol.
2. Poliol de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente de ácido dicarboxílico de cadena larga consiste sustancialmente en ácido dímero.
10
3. Poliol de poliéster de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el producto de reacción comprende adicionalmente un componente de ácido dicarboxílico de cadena corta con un peso molecular de menos de 500 g/mol, preferiblemente un componente de ácido adípico.
4. Poliol de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el iniciador comprende un producto de reacción de un componente de ácido dicarboxílico de cadena larga que tiene 18 o más átomos de carbono y un alcano diol lineal.
15
5. Poliol de poliéster de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el alcano diol lineal se selecciona del grupo que consiste en: etilenglicol; propilenglicol; 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; neopentilglicol; 1,9-nonanodiol; 1,10-decanodiol; 1,12-dodecanodiol; y mezclas de los mismos.
6. Poliol de poliéster de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el alcano diol lineal es 1,6-hexanodiol.
20
7. Procedimiento de fabricación de un poliol de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las cantidades de un ácido dicarboxílico de cadena larga que tiene 18 o más átomos de carbono y un diol y se combinan en una mezcla de reacción, en el que la cantidad de diol está en exceso de la cantidad de ácido dicarboxílico de cadena larga, después de lo cual la temperatura de la mezcla se eleva por encima de 200 °C para iniciar la reacción, y que la lactida y un catalizador se agregan a la mezcla de reacción después de que la reacción entre el ácido y el diol se completa para formar un poliol de poliéster.
25
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la mezcla de reacción también comprende un ácido dicarboxílico de cadena corta con un peso molecular de menos de 500 g/mol, preferiblemente ácido adípico.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8, **caracterizado porque** el diol es 1,6-hexanodiol.
30
10. Composición de poliuretano que comprende el poliol de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
11. Composición de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada porque** la composición también comprende carbodiimida.
35

FIGURA 1

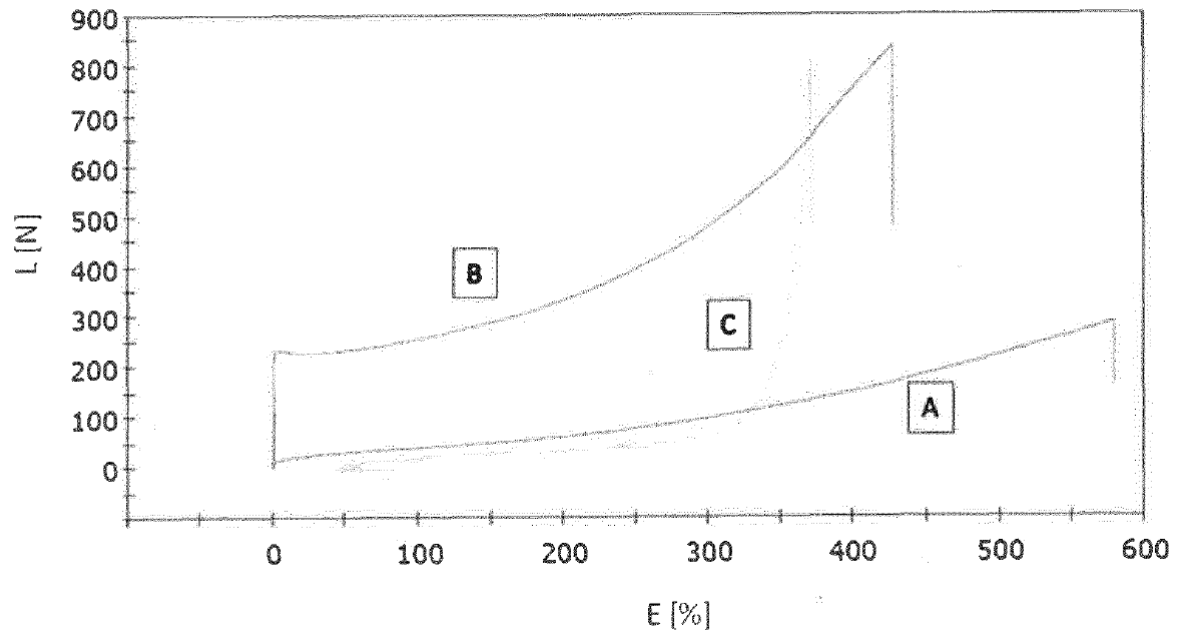


FIGURA 2

Elastómero PU en base a	Tipo	Shore A	Resistencia a la tracción (N)	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (MPa)
		ISO 868	ISO 527-2		
Poliol de poliéster	A	75	287	4	33
Poliol de poliéster	B	90	838	800	102
Poliol de poliéster Comercial semicristalino	C	75	812	249	13

FIGURA 3

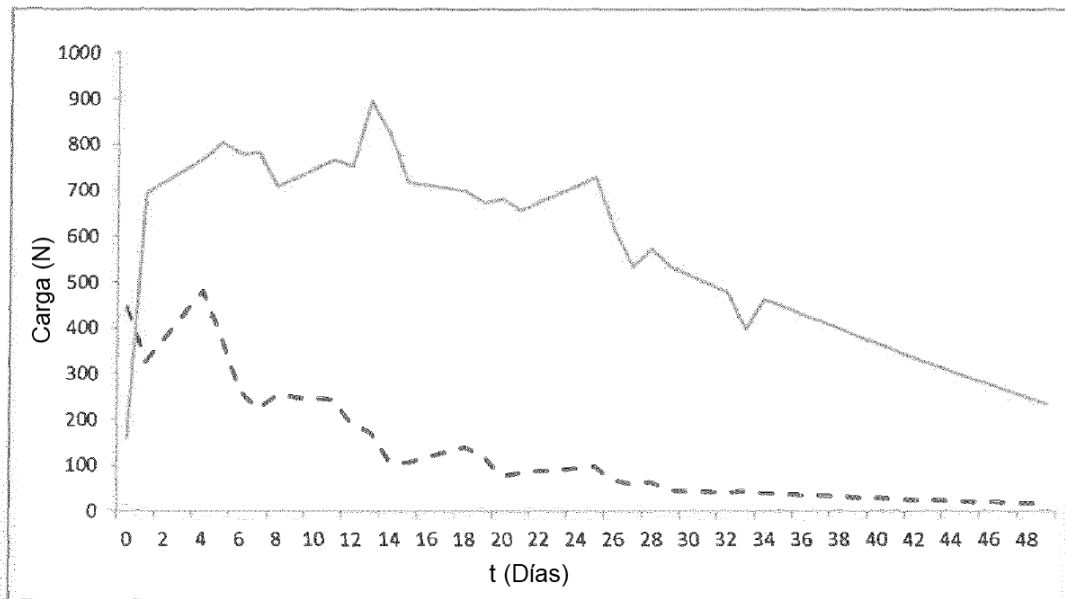


FIGURA 4

