

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 638**

51 Int. Cl.:

C08G 63/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2021 PCT/EP2021/082466**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2022 WO22106679**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2021 E 21811081 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024 EP 4247871**

54 Título: **Material polimérico elastomérico con propiedades de memoria de forma y procedimiento para la preparación de dicho material**

30 Prioridad:

23.11.2020 FR 2012018

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

03.01.2025

73 Titular/es:

**INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE POUR
L'AGRICULTURE, L'ALIMENTATION ET
L'ENVIRONNEMENT (20.00%)**

**147 rue de l'Université
75007 Paris, FR;**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (20.00%);**

NANTES UNIVERSITÉ (20.00%);

ECOLE NATIONALE VÉTÉRINAIRE,

**AGROALIMENTAIRE ET DEL'ALIMENTATION
(20.00%) y**

UNIVERSITÉ DE RENNES (20.00%)

72 Inventor/es:

BAKAN, BÉNÉDICTE;

MARION, DIDIER;

LOURDIN, DENIS;

MARC, MATHILDE;

LOPEZ, CHRISTELLE;

LEROY, ERIC y

ARTZNER, FRANCK

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 993 638 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

Material polimérico elastomérico con propiedades de memoria de forma y procedimiento para la preparación de dicho material

5

La presente invención se inscribe en el campo de los materiales poliméricos, y más particularmente de tipo elastómeros, es decir, dotados de propiedades de elasticidad gomosa.

10

Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar dicho material polimérico elastomérico, de tipo poliéster, que también está provisto de propiedades de memoria de forma, así como a un material polimérico obtenido mediante dicho procedimiento, y su uso, en particular para la fabricación de un dispositivo médico.

15

Por material polimérico con propiedades de memoria de forma se entiende en la presente descripción, en general, un material capaz de cambiar de forma bajo el efecto de una estimulación, en particular térmica, siendo este cambio de forma reversible, también bajo el efecto de un estímulo externo tal como un estímulo térmico.

20

Los materiales poliméricos con memoria de forma pueden presentar así varias formas: una forma básica, denominada permanente, y formas denominadas temporales, que se obtienen exponiendo el material a un estímulo externo, generalmente al calor y/o a una tensión. En particular, la deformación bajo el efecto de una tensión del material mientras al menos uno de sus componentes se encuentra en estado gomoso o fundido, seguida de un enfriamiento por debajo de su temperatura de transición vítrea o de fusión, siempre bajo tensión, permite obtener y fijar una forma temporal del material, por vitrificación o cristalización, de este

25

componente en estado gomoso o fundido. La exposición posterior a un estímulo externo, normalmente también térmico, hace que el material vuelva a su forma original permanente.

30

Dichos materiales son particularmente útiles en muchos campos industriales, particularmente para la fabricación de dispositivos médicos.

35

Los materiales poliméricos con memoria de forma utilizados en la actualidad son generalmente copolímeros, cuya preparación requiere numerosos pasos específicos, que requieren mucho tiempo de implementación y consumen mucho disolvente orgánico, lo que resulta en un alto coste de fabricación. Estos materiales también se obtienen generalmente a partir de materias primas derivadas de recursos fósiles.

40

La presente invención tiene como objetivo remediar los inconvenientes de los procedimientos de preparación de materiales poliméricos con memoria de forma propuestos por la técnica anterior, en particular los inconvenientes expuestos anteriormente, proponiendo un procedimiento que permita obtener un material polimérico con propiedades elastoméricas y de memoria de forma utilizando materias primas renovables, derivadas de la biomasa, biodegradables y no tóxicas, promoviendo así los recursos agrícolas y minimizando el impacto negativo de dichos materiales poliméricos en el medio ambiente.

45

Un objetivo adicional de la invención es que este procedimiento sea sencillo y económico de implementar.

50

La invención también pretende conseguir que este procedimiento permita modular fácilmente la temperatura de recuperación de la forma del material polimérico, es decir la temperatura a la que debe ser sometido para recuperar su forma permanente inicial a partir de la forma temporal en la que estaba conformado. Para este efecto, los presentes inventores se interesaron más particularmente en compuestos de origen vegetal que son ácidos grasos del tipo ω -hidroxilados. Estos ácidos grasos, de larga cadena carbonada, están presentes en cantidades importantes en la naturaleza. Estos pueden extraerse en particular de las plantas, en particular de las cutículas de frutas y verduras, y más particularmente de la cutina que forma parte de la constitución de estas cutículas.

55

Un ácido graso ω -hidroxilado se define en la presente descripción, de manera en sí clásica, como un ácido graso que contiene al menos un grupo hidroxilo OH en posición ω , es decir portado por el último átomo de carbono de la cadena del ácido graso, el primer átomo de carbono de la cadena es el átomo de carbono del grupo carboxilo de la molécula.

60

Por ácido graso polihidroxilado se designa además, también convencionalmente, un ácido graso que comprende una pluralidad de grupos hidroxilo, al menos uno de los cuales se encuentra en la posición ω . Así, un ácido graso dihidroxilado comprende dos grupos hidroxilo de los cuales al menos uno está situado en la posición ω , un ácido graso trihidroxilado comprende tres grupos hidroxilo de los cuales al menos uno está situado en la posición ω , etc.

65

En la técnica anterior se han propuesto procedimientos para preparar polímeros a partir de ácidos grasos ω -hidroxilados. El documento WO 2011/144792 describe un procedimiento para sintetizar un poliéster a partir

de ácido aleurítico. La publicación de Benítez y oros, dans Materials, 2018, 11: 2211 describe un procedimiento para producir poliésteres a partir de monómeros extraídos de cutina de tomate. La publicación de Benítez y oros, dans Frontiers in Materials, 2015, 2(59): 1-10, describe un procedimiento para preparar películas de polihidroxiéster mediante policondensación de polihidroxiácidos grasos naturales. Ninguno de estos procedimientos permite obtener un material polimérico con propiedades elastoméricas y de memoria de forma.

En trabajos anteriores, descritos en particular en la solicitud internacional de patente PCT/EP2020/067548 publicada bajo el número WO 2020/260312, los presentes inventores han utilizado dichos ácidos grasos ω -hidroxilados, en particular en forma de extractos obtenidos por despolimerización de la cutina, para la fabricación de polímeros con capacidad de deformación elástica. Estos destacaron que estos extractos, obtenidos por despolimerización de la cutina, contenían una cierta cantidad de compuestos fenólicos y carotenoides, cantidad evaluada mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC-MS/FID, y comparándola con un rango estándar externo específicamente adaptado a la cuantificación de los ácidos grasos contenidos en el extracto analizado, más precisamente el ácido heptadecanoico. La cantidad total de compuestos fenólicos contenidos en estos extractos, determinada mediante este método de dosificación, se describió allí a título puramente indicativo y se subestimó en gran medida. Los inventores han determinado ahora, aplicando a estos extractos, un método de dosificación de los compuestos fenólicos totales lo más cuantitativo y menos específico posible, a saber, una dosificación espectrofotométrica después de la reacción con el reactivo de Folin-Ciocalteu, determinándose la concentración en comparación con un rango estándar externo de ácido gálico, que el contenido total de compuestos fenólicos en estos extractos fue de aproximadamente 45 mg equivalente de ácido gálico por gramo de extracto, lo que equivale a un contenido total de 4,5 % en peso de compuestos fenólicos, con respecto al peso total del extracto.

Los presentes inventores han descubierto ahora que, de manera bastante sorprendente, al reducir el contenido de compuestos fenólicos totales en tal extracto derivado de cutina, en particular de cutina de tomate, a un rango específico inferior de valores, el material polimérico obtenido mediante reacción de polimerización/reticulación de dicho extracto presenta, además de sus propiedades elastoméricas, propiedades de memoria de forma, que lo hacen particularmente ventajoso para un gran número de aplicaciones.

Así, según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material polimérico de tipo poliéster, ventajosamente elastómero, en forma de red tridimensional termoestable, y con memoria de forma, este procedimiento que comprende, sucesivamente, los pasos de:

- preparación de un medio de reacción que comprende una mezcla de:
 - al menos un monómero seleccionado entre los ácidos grasos ω -hidroxilados, en particular los ácidos grasos polihidroxilados, y los ésteres de un ácido graso ω -hidroxilado, en particular polihidroxilado, y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente sustituida, comprendiendo dicha cadena alifática de 1 a 18 átomos de carbono;
 - y al menos un compuesto fenólico, estando incluido el contenido total de compuesto(s) fenólico(s), determinado mediante dosificación espectrofotométrica después de la reacción con el reactivo de Folin-Ciocalteu, con respecto a un rango estándar de ácido gálico, en un rango de valores de 0,3 a 42 mg equivalentes de ácido gálico por gramo de dicha mezcla, lo que equivale a 0,03 a 4,2 % en peso con respecto al peso total de la mezcla;
- y calentamiento de ese medio de reacción para llevar a cabo la polimerización del monómero y del compuesto fenólico y la reticulación del polímero así formado.

El método de dosificación de los compuestos fenólicos presentes en una composición mediante dosificación espectrofotométrica después de la reacción con el reactivo de Folin-Ciocalteu, en relación con un rango estándar de ácido gálico, es bien conocido por los expertos en la técnica, y en particular se describe en la publicación de Cabone y oros, 2011, Food Chem, 127, 493-500. En particular, el reactivo de Folin-Ciocalteu, una mezcla de fosfomolibdato y fosfotungstato, está ampliamente disponible comercialmente.

A modo de ejemplo, este método de dosificación puede realizarse disolviendo la composición que contiene el o los compuestos fenólicos a dosificar, a una concentración dada, por ejemplo 5 g/l, en una mezcla de etanol y agua, en particular en las respectivas proporciones de volumen de 70/30. Después de añadir agua, por ejemplo 1 ml, luego reactivo de Folin-Ciocalteu, por ejemplo 1 ml, se deja que se produzca la reacción durante algunos minutos, en particular de 3 a 5 minutos. A continuación se añade una solución de carbonato de sodio y de agua, por ejemplo concentrada al 10 %, en particular en una cantidad de 20 ml, después se incuba la composición obtenida a temperatura ambiente, protegida contra la luz, por ejemplo durante 1 h 30 min. A continuación se lee la absorbancia de la composición a 760 nm utilizando un espectrofotómetro, preferiblemente frente a un blanco. El contenido de compuestos fenólicos totales en la composición inicial se determina con respecto a una curva de calibración externa de ácido gálico.

Cuando el medio de reacción según la invención se prepara mezclando monómero(s) puro(s) y compuesto(s) fenólico(s), el experto en la técnica podrá, en particular, para cada conjunto de monómero(s) y compuesto(s) fenólico(s) dado(s) determinar por el método anterior las cantidades en peso de compuesto(s) fenólico(s) correspondientes respectivamente a un contenido de 0,3 y de 42 mg equivalentes de ácido gálico por gramo de mezcla, y utilizar cualquier cantidad en peso de compuesto(s) fenólico(s) situada entre los dos valores así obtenidos.

El procedimiento según la invención, sencillo, rápido y económico de implementar, permite ventajosamente formar, mediante una reacción de esterificación y luego reticulación, un material de tipo poliéster termoestable, con propiedades elastoméricas, de origen biológico, biodegradable y reciclable. Este material polimérico hidrófobo y semicristalino tiene, sorprendentemente, propiedades de memoria de forma, que en particular no se encuentran en materiales poliméricos obtenidos a partir de mezclas similares, pero que contienen más o menos compuestos fenólicos que el contenido recomendado por la invención. En particular, el uso de un contenido total de compuesto(s) fenólico(s) inferior a 0,3 mg equivalentes de ácido gálico por gramo de mezcla no permite formar un material que tenga propiedades de memoria de forma, ni siquiera un material de poliéster reticulado. La utilización de un contenido total en compuesto(s) fenólico(s) superior a 42 mg equivalentes de ácido gálico por gramo de mezcla tampoco permite obtener un material polimérico elastomérico que tenga propiedades de memoria de forma.

No prejuzgaremos aquí las características del material polimérico obtenido según la invención que subyacen a sus propiedades particularmente ventajosas. Se puede, sin embargo, suponer que están unidos a una estructura cristalina particular de este material polimérico, que se obtendría sólo en el rango de contenido total de compuesto(s) fenólico(s) recomendado(s) por la invención, y que estaría constituida por una red amorfa que contiene apilamientos de fases cristalinas de tipo hexagonal, siendo estas fases cristalinas fusibles a una temperatura superior a la temperatura ambiente. Se demostró además mediante un análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry) que estas fases cristalinas serían dos y tendrían temperaturas de fusión similares.

El material polimérico con memoria de forma obtenido según la invención se caracteriza en particular por una transición termomecánica única, que permite ventajosamente tanto su programación en caliente, a una temperatura superior a la temperatura de fusión de sus fases cristalinas, como su programación "en frío", es decir que es posible deformarlo y darle una forma temporal a temperatura ambiente, típicamente entre 18 y 25 °C. Su estimulación mediante un aumento de temperatura por encima de la temperatura de fusión de sus fases cristalinas permite desencadenar la recuperación de la forma.

El comportamiento mecánico del material polimérico obtenido según la invención, que se puede suponer que es la base de estas propiedades, presenta más precisamente las siguientes características:

- para temperaturas inferiores a la temperatura de fusión de sus fases cristalinas, el material tiene un comportamiento elastoplástico. Más particularmente, para deformaciones inferiores al veinte %, su comportamiento es de tipo elástico. De hecho, observamos que la tensión aumenta linealmente con la deformación hasta alcanzar un umbral de fluencia de 8 MPa para aproximadamente un 20 % de deformación uniaxial. Más allá del 20 % de deformación, el comportamiento del material se vuelve plástico, se observa un fenómeno de estrechamiento en tracción uniaxial y la deformación se vuelve permanente, siempre y cuando la temperatura se mantenga por debajo de la temperatura de fusión de las fases cristalinas;
- para temperaturas superiores a la temperatura de fusión de las fases cristalinas, el material tiene un comportamiento hiperelástico, con una elasticidad gomosa típica de un elastómero. Cuando se deforma en caliente, el material puede estirarse varios cientos de %, y vuelve a su forma inicial cuando se elimina la tensión.

La transición termomecánica entre estos dos comportamientos, es decir elastoplástico en frío e hiperelástico en caliente, es la característica clave del material polimérico obtenido según la invención, que permite programar y activar su memoria de forma. Deformado plásticamente en caliente o en frío para alcanzar una forma temporal programada, luego calentado, el material polimérico obtenido según la invención recupera su forma inicial. En particular, para programar este material, es posible deformarlo a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de sus fases cristalinas. Entonces es necesario aplicar una tensión mayor que la tensión en el umbral de fluencia observado durante los ensayos de tracción uniaxial, que es de aproximadamente 8 MPa. De este modo se puede obtener una deformación plástica, cuyo alargamiento debe ser superior al 20 % y eventualmente superior al 100 %. Por supuesto, esto debe conseguirse sin alcanzar la deformación por rotura del material, comprendida entre el 200 y el 400 %.

Además, las propiedades de memoria de forma del material polimérico elastomérico formado mediante el procedimiento según la invención son ventajosamente de tipo reversible, es decir que este material, después de haber sido deformado desde una forma inicial A hasta una forma B, mediante calentamiento bajo tensión mecánica y luego enfriado bajo esta misma tensión, puede luego cambiar de esta forma B a una forma A',

- más cercana a la forma inicial A, cuando se somete a una temperatura específica, llamada de recuperación reversible de forma, y que, a partir de esta forma A', vuelve espontáneamente a la forma B cuando se enfría por debajo de esta temperatura de recuperación reversible de forma, esto sin que haya sido necesario aplicarle una tensión mecánica. Una vez más, sin prejuzgar los mecanismos subyacentes a tal propiedad,
- 5 podemos pensar que podría estar relacionada, al menos en parte, con la existencia dentro del material polimérico de dos formas cristalinas distintas, que se funden a temperaturas similares. Para un material polimérico dado, la temperatura de recuperación de la forma reversible se puede determinar experimentalmente, mediante análisis DSC, realizando termogramas después del tratamiento térmico del material polimérico durante 5 minutos a diferentes temperaturas de calentamiento, cercanas a las
- 10 temperaturas de fusión de las formas cristalinas del material polimérico. La temperatura de recuperación de la forma reversible corresponde entonces a la temperatura de calentamiento para la cual los picos de fusión de estas dos formas cristalinas se separan mejor en el termograma obtenido, correspondiente a la temperatura a la que sólo se encuentra una de las dos formas cristalinas del material en estado fundido.
- 15 Para obtener esta naturaleza reversible de la memoria de forma, el material polimérico debe deformarse inicialmente, desde la forma inicial A hasta la forma B, a una temperatura superior a su temperatura de fusión (definida aquí como la temperatura correspondiente al final del último pico de fusión observado en el termograma mediante análisis del material polimérico por DSC), y menor que la temperatura de degradación del material polimérico, luego enfriarse a temperatura ambiente manteniendo la tensión mecánica. Cuando el
- 20 material polimérico se lleva posteriormente a la temperatura de recuperación reversible de forma, sin tensión, cubre parcialmente la forma inicial A (forma A'). Enfriado nuevamente, este recupera la forma B, y así sucesivamente.
- El procedimiento según la invención también permite modular fácilmente, en particular variando el contenido total de compuesto(s) fenólico(s) en la mezcla y, en consecuencia, la cantidad de compuesto(s) fenólico(s) implicado(s) en la red polimérica, tanto la temperatura de recuperación irreversible como la temperatura de recuperación reversible del material polimérico.
- 25
- Todas estas propiedades hacen que el material polimérico obtenido según la invención sea utilizable en un gran número de campos y situaciones, adaptando su temperatura de recuperación de forma a la aplicación particular prevista.
- 30
- En la presente descripción, de manera convencional en sí misma, el término compuesto fenólico significa un compuesto que comprende un grupo fenol. Esta definición incluye los ácidos fenólicos, compuestos que comprenden al menos una función ácido carboxílico y al menos una función hidroxilo fenólica, la función ácido carboxílico puede estar situada o no en el ciclo aromático que lleva la función hidroxilo fenólica.
- 35
- Preferentemente, el monómero utilizado según la invención es elegido entre los ácidos grasos polihidroxilados y los ésteres de un ácido graso polihidroxilado y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente sustituida, dicha cadena alifática que comprende de 1 a 18 átomos de carbono. Este puede utilizarse en particular en forma de una composición que contiene una pluralidad de ácidos grasos hidroxilados y/o ésteres de un ácido graso hidroxilado y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, eventualmente sustituida, dicha cadena alifática que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, conteniendo esta composición al menos un 20 % en peso del monómero con respecto al peso total de la composición.
- 40
- 45
- El procedimiento según la invención también puede cumplir una o más de las características descritas a continuación, implementadas individualmente o en cada una de sus combinaciones técnicamente efectivas.
- 50 Estas características son en particular tales que el medio de reacción según la invención y el material polimérico que éste permite formar sean preferentemente de origen completamente biológico.
- En realizaciones especialmente preferidas de la invención, el medio de reacción está exento de catalizador, es decir, de promotor/acelerador de reacción. El medio de reacción también está preferentemente libre de disolvente y preferentemente también libre de bloqueador de cadena.
- 55
- El medio de reacción según la invención puede contener uno o más polioles, por ejemplo glicerol. Es preferible que esté desprovisto de ellos.
- 60 Preferiblemente, también está desprovisto de productos de degradación de compuestos fenólicos, resultantes en particular de su degradación mediante una reacción de oxidación, en particular mediante tratamiento con peróxido de hidrógeno.
- 65 También está preferentemente exento de polisacáridos, monoglicéridos y/u oligómeros de ácidos grasos hidroxilados, los ácidos grasos hidroxilados están presentes allí preferentemente sólo en forma de monómeros.

Sin embargo, el medio de reacción puede contener sustancias distintas de los monómeros y los compuestos fenólicos, por ejemplo otros ácidos grasos y otros compuestos aromáticos.

5 Preferiblemente, el medio de reacción contiene menos de 10 % en peso de componentes distintos de los compuestos fenólicos o de los monómeros elegidos entre los ácidos grasos ω -hidroxilados y los ésteres de un ácido graso ω -hidroxilado y un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente sustituida, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono. Así, la mezcla de los compuestos fenólicos y de los monómeros representa preferiblemente al menos 90 % en peso del medio de reacción.

10 La etapa de preparación del medio de reacción del procedimiento según la invención se realiza preferentemente a una temperatura superior o igual a 50 °C.

15 La etapa de calentamiento del procedimiento según la invención se lleva a cabo en condiciones que permiten realizar la esterificación de uno o varios grupos hidroxilo de los compuestos fenólicos por la función ácida de los monómeros, y de manera que permita la reticulación del polímero para formar una red tridimensional termoendurecida. Corresponde a las competencias de un experto en la materia determinar las condiciones de tiempo y temperatura a aplicar para obtener dicha red tridimensional termoendurecida, en función, principalmente, de los monómeros específicos utilizados y del grado de reticulación deseado para el material polimérico.

20 En modos de implementación particulares de la invención, la etapa de calentamiento se lleva a cabo en un rango de temperatura de entre 120 y 200 °C, en particular a una temperatura de aproximadamente 150 °C.

25 Además, esta se lleva a cabo preferentemente durante un periodo de al menos 4 horas, preferiblemente entre 4 y 60 horas y, con mayor preferencia, entre 5 y 28 horas, por ejemplo, entre 22 y 28 horas.

30 En realizaciones particulares de la invención, al menos una fase inicial de la etapa de calentamiento se lleva a cabo bajo presión reducida. Con esto se entiende que se aplica una presión reducida al menos al inicio de la etapa de calentamiento, en los primeros momentos de esta etapa.

35 En realizaciones preferidas de la invención, al menos la fase inicial de la etapa de calentamiento se lleva a cabo a una presión entre 0 y 900 mbar, y preferiblemente entre 400 y 800 mbar. La aplicación de una presión en tales intervalos de valores, al menos durante la fase inicial de la etapa de calentamiento, permite en particular aumentar la velocidad de la reacción de polimerización del monómero.

40 Preferiblemente, la duración de la fase inicial de la etapa de calentamiento, durante la cual se aplica presión reducida, está entre 30 minutos y 5 horas, preferiblemente entre 1 hora y 3 horas, en particular aproximadamente 90 minutos.

45 La temperatura aplicada durante la fase inicial del paso de calentamiento puede ser igual, o diferente, de la temperatura aplicada durante la segunda fase del paso de calentamiento, que se define como la fase que ocurre después de la fase inicial, hasta el final de la etapa de calentamiento.

50 La segunda fase de la etapa de calentamiento puede llevarse a cabo durante un tiempo adecuado para obtener el grado de reticulación deseado para el material polimérico formado. Esta duración es preferiblemente de al menos 4 horas, y preferiblemente de entre 4 y 48 horas, por ejemplo de aproximadamente 24 horas.

55 Preferiblemente, no se añade ningún reactivo u otra sustancia al medio de reacción antes o durante la segunda fase de la etapa de calentamiento.

60 En modalidades de implementación particulares de la invención, el procedimiento según la invención comprende, durante la etapa de calentamiento y antes de que se alcance el punto de gel del polímero, una etapa de eliminación de las burbujas presentes en el medio de reacción. Esta etapa se puede llevar a cabo por cualquier medio, por ejemplo mediante agitación manual o automática del medio de reacción. Esta puede realizarse de forma continua, en particular durante toda la duración de la fase inicial de la etapa de calentamiento, o también realizarse puntualmente en una o más ocasiones durante la etapa de calentamiento, y en este caso preferiblemente al menos una vez justo antes, por ejemplo, 1 a 5 minutos antes se haya alcanzado el punto de gelificación del polímero. En una realización particular de la invención, la etapa de eliminar las burbujas presentes en el medio de reacción comprende al menos una fase de agitación del medio de reacción justo antes de que el polímero presente en el medio de reacción haya alcanzado su punto de gelificación, por ejemplo cuando se alcanza el tiempo de reacción más largo durante el cual el medio de reacción permanece completamente soluble en presencia del disolvente en la prueba de solubilidad descrita anteriormente. El calentamiento del medio de reacción puede interrumpirse opcionalmente durante una fase de agitación puntual del medio de reacción destinada a eliminar las burbujas que allí se han formado.

Convencionalmente en sí mismo, como para cualquier procedimiento que conduzca a la formación de una red polimérica químicamente reticulada, el punto de gelificación se define aquí como el momento en que aparece una red tridimensional sólida en el medio de reacción líquido. El tiempo de gelificación corresponde al intervalo de tiempo entre el inicio de la reacción y el momento en que se alcanza el punto de gelificación en el medio de reacción. La aparición de esta red sólida conduce a una divergencia de la viscosidad del flujo, que tiende hacia el infinito en el momento de la gelificación. Además, esta red sólida es por naturaleza insoluble en disolventes. Por tanto, es posible detectar su aparición, es decir la aparición del punto de gelificación, mediante una prueba de solubilidad en un disolvente capaz de solubilizar los componentes del medio de reacción inicial.

Es responsabilidad del experto en la técnica determinar, para cada conjunto de condiciones de operación específicas del procedimiento según la invención, el tiempo de gelificación necesario para alcanzar este punto de gelificación. Para ello, el experto en la técnica podrá proceder en particular de forma empírica, por ejemplo mediante ensayos de solubilización del medio de reacción después de diferentes tiempos de reacción, en un disolvente capaz de solubilizar el medio de reacción inicial. El tiempo de gelificación estará entonces comprendido entre el tiempo de reacción más corto que lleva a la observación de una fracción insoluble en el disolvente utilizado para la prueba de solubilidad y el tiempo de reacción más largo durante el cual el medio de reacción permanece completamente soluble en presencia de este disolvente. Por ejemplo, después de diferentes tiempos de reacción, se puede incorporar una muestra de 10 mg de medio de reacción en 1 ml de disolvente, por ejemplo etanol. Después de 5 minutos de agitación se observa la aparición eventual de una fracción insoluble en la mezcla, lo que indica que se ha alcanzado el punto de gelificación y se ha superado el tiempo de gelificación. Una prueba de solubilidad de este tipo puede realizarse a intervalos muy cortos, por ejemplo cada 10 segundos, para determinar con la mayor precisión posible el tiempo de gelificación. Esta prueba de solubilidad puede realizarse en un medio de reacción de control, en particular de pequeño volumen, para determinar el tiempo de gelificación del polímero en las condiciones operativas que luego se aplicarán para la realización del propio procedimiento según la invención.

Todas las etapas del procedimiento según la invención se llevan a cabo preferiblemente en un único recipiente, preferiblemente en un molde que tiene una forma adecuada para la aplicación prevista del material polimérico obtenido al final del procedimiento. Preferiblemente también se llevan a cabo todas las fases de la etapa de calentamiento utilizando el mismo dispositivo de calentamiento.

El dispositivo de calentamiento en el que se realiza el procedimiento según la invención es clásico en sí mismo. Se trata en particular de un horno, que puede tener una o más zonas de temperatura, equipadas con medios para establecer una presión reducida allí, así como, preferiblemente, medios de agitación de un recipiente/molde colocado en su interior.

El procedimiento según la invención puede utilizar un único compuesto fenólico o varios de dichos compuestos.

Preferiblemente, la mezcla de al menos un monómero y al menos un compuesto fenólico contiene al menos un compuesto fenólico elegido entre los ácidos hidroxibenzoicos, los ácidos hidroxicinámicos y los flavonoides, o cualquier combinación de dichos compuestos fenólicos. Esta mezcla contiene preferentemente al menos uno, o al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, al menos cinco, al menos seis, al menos siete, al menos ocho, al menos nueve, o todos los compuestos fenólicos siguientes, o sus derivados: ácido 2-hidroxibenzoico, ácido p-cumárico, ácido cis-p-cumárico, ácido ferúlico, miricetina, naringenina, ácido 2-metilcumárico, quercetina ramnósido, quercetina-desoxihexosa, desoxihexosil-dihidrokaempferol.

En modos de implementación particularmente ventajosos de la invención, la mezcla contiene al menos ácido p-cumárico y/o naringenina.

El contenido total de compuestos fenólicos, determinado mediante dosificación espectrofotométrica después de la reacción con el reactivo de Folin-Ciocalteu, con respecto a un rango estándar de ácido gálico, está preferentemente dentro de un intervalo de valores de 0,3 a 25 mg equivalentes de ácido gálico por gramo de mezcla, lo que equivale a 0,3 a 2,5 % en peso con respecto al peso total de la mezcla.

El procedimiento según la invención puede utilizar también un único monómero elegido entre los ácidos grasos ω -hidroxilados y los ésteres de un ácido graso ω -hidroxilado y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente sustituida, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, o una pluralidad de tales monómeros.

El ácido graso ω -hidroxilado utilizado en el procedimiento según la invención puede ser lineal o ramificado, es decir, consistir en un ácido carboxílico con una cadena alifática lineal o ramificada que lleva una o más funciones hidroxilo, de las cuales al menos una está situada en la posición terminal de dicha cadena. El ácido graso ω -hidroxilado utilizado según la invención puede corresponder en particular a la fórmula general (I):



en la que:

- 5 n es un número entero entre 7 y 21, preferiblemente entre 12 y 20, más preferiblemente entre 13 y 19, preferiblemente entre 15 y 17,
 m es un número entero mayor o igual a 0, preferiblemente entre 1 y 3, y preferiblemente igual a 1,
 p representa el número de insaturaciones contenidas en dicho ácido graso y es un número entero entre 0
 10 y 3, preferiblemente igual a 0.

Los ésteres de ácidos grasos ω-hidroxilados que pueden utilizarse según la invención pueden corresponder en particular a la fórmula general (II):



15 en la que:

- n, m y p son como se definieron anteriormente,
 y R representa una cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, eventualmente sustituida,
 20 que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un radical metilo o un radical etilo.

En la presente descripción, el término cadena alifática significa una cadena de carbono abierta no aromática.

- 25 En realizaciones particulares de la invención, el monómero es un éster metílico o etílico de un ácido graso ω-hidroxilado, preferiblemente polihidroxilado, y en particular dihidroxilado.

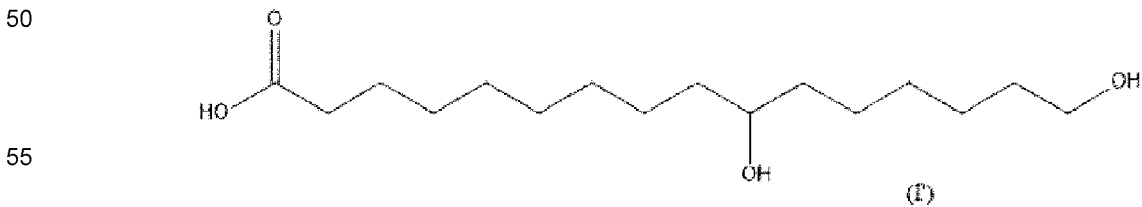
Las características preferenciales de los ácidos grasos ω-hidroxilados que pueden usarse en el procedimiento según la invención se exponen en detalle a continuación. Las mismas características son
 30 transponibles de manera idéntica a los ésteres de un ácido graso ω-hidroxilado y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono.

35 Preferentemente, al menos un monómero utilizado en el procedimiento según la invención es un ácido graso polihidroxilado, preferentemente dihidroxilado, es decir cuya cadena carbonada porta dos grupos hidroxilo, uno de los cuales está situado al final de la cadena. El ácido graso ω-hidroxilado porta además preferiblemente una única función ácida.

40 Así, en modos de implementación particulares de la invención, un monómero usado es un ácido graso dihidroxilado, preferiblemente con una única función ácida.

Ejemplos de ácidos grasos ω-hidroxilados que se pueden usar como monómero en el procedimiento según la invención son, sin limitación, ácido 16-hidroxihexadecanoico, ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, ácido 16-
 45 hidroxio-10-oxo-hexadecanoico, ácido 10-hidroxihexadecanoico, ácido 18-hidroxioctadec-9-enoico, ácido 18-hidroxio-9,10-epoxioctadecanoico o ácido 9,10,18-trihidroxioctadecanoico.

La mezcla utilizada según la invención contiene preferentemente, como monómero, al menos ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, de fórmula (I') siguiente:



60 Los ésteres especialmente adecuados para la realización del procedimiento según la invención son los ésteres metílicos y etílicos del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico.

El o los ácidos grasos ω-hidroxilados utilizados como monómeros en el procedimiento según la invención, así como el o los compuestos fenólicos, pueden sintetizarse químicamente.

65 Ambos pueden extraerse de otro modo de las plantas, más particularmente de la cutícula de las plantas, y aún más precisamente de la cutina, mediante despolimerización de la cutina por método enzimático o

mediante hidrólisis ácida o básica, y separación, del medio de despolimerización, del extracto de monómeros resultante de la despolimerización.

5 La cutina es una red polimérica de ácidos grasos polihidroxiados, en su mayoría de C16 y C18, reticulados por enlaces éster, que interviene en la impermeabilización de las hojas y frutos de las plantas superiores. Es el componente principal de la cutícula de la planta, la membrana lipídica extracelular continua que recubre las partes aéreas de las hojas y frutos de las plantas.

10 En modos de implementación particularmente preferidos, la invención aprovecha ventajosamente el hecho de que los extractos de monómeros resultantes de la despolimerización de la cutina, que contienen predominantemente al menos un ácido graso ω -hidroxilado, contienen también compuestos fenólicos, en cantidades mayores en el contenido recomendado por la invención en la mezcla de al menos un monómero y al menos un compuesto fenólico.

15 Así, en modos de implementación preferidos de la invención, la mezcla de monómeros y compuestos fenólicos utilizados en el procedimiento según la invención se obtiene mediante despolimerización de la cutina, recuperación del extracto de monómeros obtenido, es decir separación de este extracto del medio de despolimerización, y purificación de este extracto para eliminar parcialmente los compuestos fenólicos contenidos en el mismo, de manera que se obtenga un contenido de compuestos fenólicos incluido en el rango de valores recomendados por la presente invención.

La cutina a partir de la cual se obtiene el extracto de monómeros según la invención es preferentemente cutina de tomate.

25 De manera más general, preferentemente, el o los ácidos grasos ω -hidroxilados utilizados como monómeros en el procedimiento según la invención, y/o el o los compuestos fenólicos, se extraen del tomate, lo que tiene la ventaja de una gran homogeneidad de constitución de la cutina de una especie a otra, teniendo también esta cutina un monómero constitutivo en cantidad mayoritaria: ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, que está presente en más del 80 % en peso.

30 Los residuos de transformación del tomate, llamados bagazos de tomate, contienen una cantidad significativa de cutina, más precisamente entre 60 y 70 % de cutina. Se estima que cada año se producen en todo el mundo entre 4 y 5 millones de toneladas de bagazo de tomate. Así, el procedimiento según la invención puede permitir de forma muy ventajosa recuperar los residuos agrícolas e industriales que constituyen los bagazos de tomate, lo que resulta de gran interés tanto desde el punto de vista medioambiental como económico.

35 De otra manera, la mezcla utilizada en el procedimiento según la invención, o uno o varios de sus componentes, pueden obtenerse a partir de otros vegetales, tales como la manzana (*Malus pumila*), el naranjo amargo (*Citrus aurantium*), las habas (*Vicia faba*), el cerezo silvestre (*Prunus avium*), el arándano rojo (*Vaccinium macrocarpon*), el fruto de la vid (*Vitis vinifera*), la semilla de guisante (*Pisum sativum*), los frutos de grosellero espinoso (*Ribes grossularia*), la papaya (*Malabar papaiarnarum*), las hojas de agave (*Agave americana*), las semillas de pomelo (*Citrus paradisi*), el limón (*Citrus limon*), la lima (*Citrus aurantifolia*), los frutos del papayo (*Carica papaya*), la cebolla (*Allium cepa*), los arándanos (*Vaccinium vitis idaea*), las hojas del cafeto (*Rubiaceae coffea*), los frutos de escaramujo (*Rosa canina*), las calabazas (*Cucurbita pepo*), etc. Luego, el extracto derivado de estos vegetales es sometido a un proceso de purificación para eliminar parte de los compuestos fenólicos, con el fin de obtener el rango de valores recomendado en esta invención para el contenido en compuestos fenólicos.

40 50 Cualquier procedimiento para extraer cutina de plantas, en particular la fragmentación de los restos de tomate o de la piel de tomate, y cualquier procedimiento para despolimerizar esta cutina, con el fin de obtener una mezcla de los ácidos grasos ω -hidroxilados utilizados como monómeros según la invención y compuestos fenólicos, pueden usarse según la invención según la invención. Esquemáticamente, estos métodos incluyen la fragmentación de los restos de tomate u otros elementos vegetales, como la manzana, para extraer la cutina, y luego la hidrólisis de la cutina para obtener los monómeros constituyentes. Después del aislamiento, mediante métodos de separación física o mediante extracción líquido-líquido, la cutina se hidroliza químicamente, en particular por vía alcalina en un medio orgánico, o utilizando enzimas específicas, en particular cutinasas.

60 La recuperación del extracto de monómeros obtenido por despolimerización de la cutina, es decir la separación de este extracto del medio de despolimerización, puede realizarse de cualquier manera conocida por el experto en la técnica, por ejemplo mediante filtración y después precipitación en un medio ácido o básico, y separación por filtración, centrifugación, etc.

65 En realizaciones particulares de la invención, el extracto resultante de la despolimerización de la cutina, recuperado por su separación del medio de despolimerización, contiene preferentemente al menos un 20 %,

preferentemente al menos un 80 %, en peso del monómero con respecto al peso total del extracto.

Un ejemplo de método que puede implementarse para la formación y recuperación de un extracto de monómeros resultante de la despolimerización de cutina se describe en el documento WO 2015/028299. Este método comprende, esquemáticamente, el tratamiento térmico de las pieles de tomate, seguido de su introducción en una solución alcalina, por ejemplo de hidróxido de potasio a una concentración entre 0,5 M y 6 M, a una temperatura entre 20 °C y 130 °C, por ejemplo entre 65 °C y 130 °C. A continuación se puede filtrar la solución, por ejemplo, y luego acidificarla, en particular con ácido clorhídrico a una concentración entre 12 M y 6 M. Después de la centrifugación, por ejemplo a 10 000 a 14 000 rpm durante 15 a 20 minutos, se lava el sedimento, por ejemplo con agua desmineralizada y, si es necesario, se seca. Un método preferido según la invención consiste, después de una etapa de decantación del bagazo de tomate para recuperar las pieles, y de secado, trituración y deslipidación de las pieles así recuperadas, en hidrolizarlas en un medio alcalino en un disolvente alcohólico. A modo de ejemplo, dicha hidrólisis puede llevarse a cabo sumergiendo las pieles deslipidadas y deshidratadas en potasa alcohólica (por ejemplo formada a partir de potasa al 5 % en etanol anhidro), a 50 °C, durante 6 horas a 5 días, preferiblemente durante 2 días. Después, la mezcla se puede filtrar al vacío y el etanol se elimina usando un evaporador rotatorio. Los ácidos grasos contenidos en la composición obtenida pueden precipitarse, en particular en agua a pH entre 2 y 3, por ejemplo en una solución de ácido clorhídrico al 37 %, y luego recuperarse, en particular por centrifugación, por ejemplo a 9000 rpm durante 20 minutos. Después de enjuagar el residuo obtenido con agua desmineralizada y liofilizar, se obtiene, con un rendimiento de entre 60 y 70 %, una composición oleosa que contiene esencialmente ácidos grasos, donde la gran mayoría es ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico. Más precisamente, esta composición oleosa obtenida al final de las operaciones de despolimerización de la cutina contiene al menos 85 % en peso de ácidos grasos. El ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico representa preferiblemente al menos 88 % en peso de estos ácidos grasos. Este contiene también compuestos fenólicos, en particular ácido p-cumárico y naringenina en cantidades mayoritarias, siendo el contenido total en compuestos fenólicos, medido según el método recomendado por la invención, de aproximadamente 45 mg equivalentes de ácido gálico por gramo de composición.

Por su parte, el éster de ácido graso polihidroxiado utilizable según la invención puede prepararse mediante esterificación del ácido graso correspondiente según cualquier método convencional en sí mismo para el experto en la técnica, sin catálisis o preferiblemente con catálisis ácida. Puede obtenerse también por transesterificación de los ácidos grasos polihidroxiados contenidos en las cutinas vegetales, preferiblemente mediante catálisis ácida o mediante catálisis básica, utilizando una base fuerte o alcoholatos tales como metanolato de sodio o etanolato de sodio. El alcohol utilizado para llevar a cabo la reacción de esterificación o transesterificación del ácido graso contiene preferiblemente de 1 a 18 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono. Se elige preferiblemente entre metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol y sus isómeros incluyendo 2-etil-butanol, heptanol y sus isómeros como 2-heptanol, octanol y sus isómeros como 2-etil-hexanol, así como isopropanol, 2-metil-propanol, 2-metil-propan-2-ol, butan-2-ol, alcoholes amílicos, 2-metil-butanol, 3-metil-butanol, 2,2 dimetilpropanol, pentan-3-ol, pentan-2-ol, 3-metilbutan-2-ol, 2-metilbutan-2-ol, alcoholes de Guerbet tales como 2-propil-heptanol, 2-butil-octanol.

A modo de ejemplo, un éster de ácido graso polihidroxiado utilizable en el procedimiento según la invención se puede producir directamente a partir de pieles de tomate, poniendo en contacto estas pieles con alcohol, en particular metanol o etanol, en presencia de un ácido, por ejemplo de 2 a 5 % de ácido sulfúrico concentrado, a una temperatura entre 50 y 70 °C durante al menos 6 horas. Los ésteres de ácidos grasos obtenidos al final de la reacción de transesterificación se pueden recuperar añadiendo agua al medio de reacción y luego centrifugando. También en este caso, el extracto así recuperado los contiene mezclados con compuestos fenólicos, estando estos últimos presentes en un contenido total superior al recomendado por la invención. El contenido de compuestos fenólicos recomendado por la invención se alcanza entonces mediante una etapa de purificación de los ésteres de ácidos grasos efectuada de manera que se eliminen parcialmente los compuestos fenólicos presentes.

En modos de implementación particulares de la invención, la mezcla de los monómeros, ya sean en forma de ácidos o de ésteres, y de los compuestos fenólicos, está constituida así por un extracto resultante de la despolimerización de la cutina, preferentemente cutina de tomate, previa purificación de los ácidos grasos hidroxiados contenidos en este extracto para eliminar parcialmente los compuestos fenólicos, hasta alcanzar el contenido recomendado por la invención. Este extracto, preferentemente rico en ácidos grasos dihidroxilados, contiene preferentemente al menos un 20 %, preferentemente al menos un 80 % en peso del monómero con respecto al peso total de los ácidos grasos hidroxiados contenidos en la composición. El monómero puede estar presente en forma de ácido o en forma de éster, según el procedimiento utilizado para realizar la despolimerización de la cutina.

Preferiblemente, el medio de reacción según la invención consiste en un extracto de este tipo después de su purificación.

La etapa de purificación del extracto de monómeros recuperados después de la despolimerización de la

cutina, en particular de la cutina de tomate, puede realizarse mediante cualquier método convencional en sí mismo para el experto en la técnica, en particular mediante cromatografía, por ejemplo mediante cromatografía en columna de sílice, o cromatografía de partición centrífuga.

5 Por ejemplo, el extracto se puede purificar mediante cromatografía en una columna de sílice de tipo aminopropilo. La elución puede realizarse, por ejemplo, con una mezcla de cloroformo e isopropanol, después con una mezcla de cloroformo y ácido acético.

10 Por ejemplo, la etapa de purificación se puede llevar a cabo solubilizando el extracto de ácido graso en una mezcla de cloroformo e isopropanol (2:1 v:v) y depositándolo sobre una columna de aminosílice acondicionada en esta mezcla de disolventes, por ejemplo a razón de 8 g de extracto por 100 g de sílice. Después de una primera elución con esta misma mezcla de disolventes, entre 5 y 10 volúmenes de columna, los ácidos grasos se eluyen con una mezcla de cloroformo y ácido acético glacial (98:2 v:v, 10 a 15 volúmenes de columna). Después de la evaporación de los disolventes al vacío, se obtiene el extracto purificado.

15 Para optimizar la purificación, una variante de esta técnica puede utilizar en primer lugar una columna de sílice no injertada, es decir no aminada, con elución con una mezcla de cloroformo y metanol (93:7 v:v). Después de la evaporación de los disolventes, el extracto parcialmente purificado obtenido se somete a una nueva etapa de purificación en columna de sílice aminada según el protocolo descrito anteriormente. Esta purificación por cromatografía en dos pasos permite obtener extractos con un mayor grado de purificación.

20 El procedimiento según la invención puede comprender una etapa previa de purificación previa, por ejemplo haciendo pasar el extracto monomérico a través de una masa filtrante de caolín. Una etapa previa de este tipo, realizada en particular antes de una etapa de purificación por cromatografía sobre columna de sílice aminada, permite de manera especialmente ventajosa reducir el coste global de la purificación.

25 Según un segundo aspecto, la invención se refiere a un material polimérico de tipo poliéster, hidrófobo, susceptible de ser obtenido mediante un procedimiento según la invención. Este material polimérico tiene ventajosamente propiedades elastoméricas y propiedades de memoria de forma.

30 Como unidades monoméricas constituyentes comprende al menos un ácido graso ω -hidroxilado y al menos un compuesto fenólico. También tiene una estructura semicristalina que comprende pilas de fases cristalinas hexagonales. Este contiene una cantidad de 0,03 a 4,2 % en peso de unidades de compuesto(s) fenólico(s), con respecto al peso total de dicho material polimérico, determinándose esta cantidad por dosificación del contenido total de compuesto(s) fenólico(s) en la mezcla utilizada para la preparación del material polimérico, mediante dosificación espectrofotométrica previa reacción con el reactivo de Folin-Ciocalteu, con respecto a un rango estándar de ácido gálico, estando comprendido este contenido total en un rango de valor de 0,3 a 42 mg equivalentes de ácido gálico por gramo de la mezcla.

35 El material polimérico según la invención se deriva preferentemente de materias primas recicladas, en particular de cutina, en particular de cutina de tomate, y preferentemente es en sí mismo reciclable.

40 Una unidad monomérica de este material polimérico es preferentemente un ácido graso polihidroxilado, en particular un ácido graso dihidroxilado, por ejemplo ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico.

Un compuesto fenólico incluido en su constitución es preferentemente ácido p-cumárico y/o naringenina.

45 Este material polimérico puede cumplir una o más de las características expuestas anteriormente con referencia al procedimiento de preparación de un material polimérico según la invención, en todo lo que concierne al material polimérico en sí.

50 En realizaciones particulares de la invención, el material polimérico es tal que la temperatura de fusión de sus fases cristalinas, correspondiente sustancialmente a la temperatura de recuperación de forma del material polimérico, es superior a 30 °C, preferiblemente entre 30 y 70 °C, por ejemplo entre 40 y 60 °C.

55 Una temperatura de recuperación de 37 °C resulta particularmente ventajosa para una aplicación del material polimérico para la fabricación de dispositivos médicos destinados a ser implantados en el cuerpo de un individuo humano.

60 El material polimérico según la invención tiene un carácter elastoplástico a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión de sus fases cristalinas y un carácter hiperelástico a temperaturas superiores a esta temperatura de fusión. El carácter elastoplástico presenta preferentemente un umbral de plasticidad para una deformación de aproximadamente el 20 % de deformación uniaxial y una tensión en el límite elástico de 8 MPa.

65

El material según la invención puede tener una tasa de cristalinidad de entre 20 y 50 %.

En la Figura 1 se muestra un ejemplo de la estructura química de dicho material polimérico, correspondiente al caso en el que consta de unidades monoméricas constituyentes de ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico y ácido p-cumárico. Las propiedades de elasticidad y memoria de forma del material polimérico según la invención pueden aprovecharse para la fabricación de diversos productos, para aplicaciones en sectores tan variados como el sector médico, el sector automovilístico, el sector aeronáutico, etc.

Así, otro aspecto de la invención se refiere al uso de un material polimérico según la invención para la fabricación de un dispositivo médico, en particular: un dispositivo de tipo implantable, tal como un dispositivo para ingeniería de tejidos, sutura, un stent vascular, etc., en particular cuando el material polimérico tiene una temperatura de recuperación de forma de aproximadamente 37 °C; o incluso un dispositivo externo, como un apósito, una órtesis de compresión, un colchón con memoria de forma antiescaras, etc.

El material polimérico según la invención también se puede utilizar ventajosamente para la fabricación de:

- un recubrimiento de producto fitosanitario, o más generalmente una formulación galénica que permite la difusión controlada de moléculas activas, por ejemplo destinada al biocontrol y/o a la bioestimulación de las plantas,
- un artículo de embalaje, en particular productos cosméticos,
- incluso equipamiento deportivo dentro del cual es deseable que determinados componentes puedan fabricarse a medida.

El material polimérico según la invención, debido a la naturaleza reversible de su propiedad de memoria de forma, también puede usarse para la fabricación de un actuador, en cualquier campo industrial, por ejemplo un sensor de temperatura.

Las características y ventajas de la invención aparecerán más claramente a la luz de los ejemplos de realización siguientes, proporcionados simplemente a título ilustrativo y de ningún modo limitativo de la invención, con el apoyo de las Figuras 1 a 15, en las que:

La Figura 1 representa la estructura química de un material polimérico según la invención, que consta de unidades monoméricas de ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico y ácido p-cumárico.

La Figura 2 muestra los espectros obtenidos mediante espectroscopía infrarroja para, respectivamente, un extracto de ácidos grasos obtenido de cutina de tomate antes de la purificación (E0) y después de la purificación destinada a eliminar parcialmente los compuestos fenólicos (extractos que comprenden un contenido de compuestos fenólicos según la invención E1 y E2, y extracto con un contenido en compuestos fenólicos inferior al contenido recomendado por la invención E3).

La Figura 3 muestra los espectros obtenidos mediante espectroscopia UV-visible para, respectivamente, un extracto de ácidos grasos obtenido de cutina de tomate antes de la purificación (E0) y después de la purificación destinada a eliminar parcialmente los compuestos fenólicos (extractos que comprenden un contenido en compuestos fenólicos según la invención E1 y E2).

La Figura 4 muestra los espectros obtenidos mediante análisis por cromatografía líquida acoplada con espectrometría de masas en tándem (LC-MS-MS) de, respectivamente, un extracto de ácido graso obtenido de cutina de tomate antes de la purificación (E0) y después de la purificación destinada a eliminar parcialmente los compuestos fenólicos (extracto que comprende un contenido de compuestos fenólicos según la invención E1).

La Figura 5 muestra los espectros obtenidos mediante espectroscopia infrarroja para materiales poliméricos obtenidos a partir, respectivamente, de un extracto de ácido graso obtenido de cutina de tomate antes de la purificación, y después de la purificación destinada a eliminar parcialmente los compuestos fenólicos (extractos que comprenden un contenido de compuestos fenólicos de acuerdo con la invención).

La Figura 6 representa un gráfico de barras que muestra, para materiales poliméricos obtenidos respectivamente a partir de un extracto de ácido graso obtenido de cutina de tomate antes de la purificación (E0) y después de la purificación destinada a eliminar parcialmente los compuestos fenólicos (extractos que comprenden un contenido de compuestos fenólicos de acuerdo con la invención E1 y E2), las proporciones relativas de los fragmentos derivados del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico completamente esterificado ("Totalmente"), esterificado solo en la función hidroxilo primaria ("-OH primario") y esterificado solo en la función hidroxilo secundaria ("-OH secundario").

La Figura 7 muestra difractogramas obtenidos por cristalografía de rayos X para materiales poliméricos obtenidos respectivamente a partir de un extracto de ácido graso obtenido de cutina de tomate antes de la purificación (E0) y después de la purificación destinada a eliminar parcialmente los compuestos fenólicos (extractos que comprenden un contenido de compuestos fenólicos según la invención E1 y E2).

La Figura 8 muestra un gráfico que representa el módulo de almacenamiento E', medido mediante análisis mecánico dinámico, en función de la temperatura, para materiales poliméricos obtenidos respectivamente a partir de un extracto de ácidos grasos obtenido de cutina de tomate antes de la purificación (E0) y

después de la purificación destinada a eliminar parcialmente los compuestos fenólicos (extractos que comprenden un contenido en compuestos fenólicos según la invención E1 y E2, y extracto con un contenido en compuestos fenólicos inferior al contenido recomendado por la invención E3).

La Figura 9 muestra una representación estructural esquemática de un material polimérico según la invención. En este diagrama, los puntos sólidos grandes representan unidades de monómero de ácido graso ω -hidroxilado, los puntos sólidos pequeños representan grupos hidroxilo, las estrellas vacías representan unidades de compuestos fenólicos, en forma de monómeros, dímeros o trímeros.

La Figura 10 muestra fotografías de una muestra de material polimérico de acuerdo con la invención, en a/ en su forma permanente inicial, en b/ en su forma temporal después de calentar por encima de la temperatura de fusión de sus fases cristalinas, deformación uniaxial y enfriamiento, y en c/ nuevamente en su forma permanente después de calentar por encima de la temperatura de fusión de sus fases cristalinas y enfriar sin tensión.

La Figura 11 representa las curvas tensión/deformación en tensión a 20 °C para diferentes muestras de un material polimérico según la invención.

La Figura 12 muestra un gráfico que representa el flujo de calor, medido mediante análisis de entalpía diferencial, en función de la temperatura, para diferentes tiempos de envejecimiento (0 h, 7 h, 22 h, 48 h, 75 d) de un material polimérico según la invención.

La Figura 13 muestra un gráfico que representa el módulo de almacenamiento, medido mediante análisis mecánico dinámico, en función de la temperatura, para un material polimérico según la invención en diferentes tiempos de envejecimiento (0 h, 22 h, 48 h, 75 d).

La Figura 14 muestra termogramas obtenidos mediante análisis de calorimetría diferencial de barrido de un material polimérico según la invención después de haber sido sometido a calentamiento durante 5 min respectivamente a diferentes temperaturas entre 45 °C y 61 °C.

La figura 15 muestra un gráfico obtenido mediante análisis mecánico dinámico realizado sobre una muestra de material polimérico según la invención después de haber sido sometida inicialmente a un calentamiento a una temperatura superior a las temperaturas de fusión de sus fases cristalinas, bajo estiramiento, luego enfriamiento bajo este mismo estiramiento, comprendiendo el análisis mecánico dinámico la exposición de la muestra del material polimérico a una variación cíclica de temperatura y siendo monitorizada la variación de la longitud (ΔL) de esta muestra a lo largo del tiempo.

A/ Obtención de un extracto de cutina de tomate E0

A continuación se lleva a cabo un procedimiento para extraer ácidos grasos hidroxilados de la cutina de tomate.

Las pieles de tomate se aíslan por decantación a partir del bagazo de tomate. Estas pieles se secan, se trituran y se deslipidan mediante reflujo en un extractor Soxhlet utilizando una mezcla de acetona:etanol (1:1) durante 2 días. Luego se deshidratan.

200 g de pieles de tomate así previamente desparafinadas y deshidratadas se suspenden en 1 litro de una solución de hidróxido potásico KOH al 5 % preparada en etanol anhidro. La mezcla se calienta a 50 °C durante 16 h. Luego la suspensión se filtra al vacío haciéndola pasar a través de una frita de tamaño A0 (160-250 μ m), se reduce el volumen de etanol por evaporación, y después el filtrado se diluye con agua y se acidifica a pH 3-4 utilizando una solución de ácido clorhídrico HCl al 37 %. La suspensión así formada se centrifuga a 8000 rpm durante 15 minutos a 20 °C, y luego se recupera el residuo de centrifugación, se lava con agua y luego se seca al vacío. Se obtienen así 150 g de un extracto oleoso constituido principalmente por ácidos grasos (más del 85 % en peso).

Este extracto, de color marrón rojizo, se denomina aquí "E0".

B/ Caracterización del extracto de cutina de tomate E0

La pureza de los monómeros extraídos de los restos de tomate se evalúa realizando un reparto de fases en cloroformo-metanol-agua (8/4/3, v/v); la fase inferior que contiene los ácidos grasos (y colorantes) se recoge, se evapora y se pesa. Este método proporciona una pureza global integrando el contenido de agua residual, proteínas y polisacáridos. El contenido de moléculas hidrófobas (ácidos grasos y compuestos fenólicos) es del $97,3 \pm 0,9$ %.

B.1/ Análisis de la composición de ácidos grasos del extracto

Un análisis del extracto E0 mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC-MS/FID, en comparación con un rango estándar externo de C17, muestra que la fracción de ácidos grasos de este extracto oleoso contiene un contenido de ácidos grasos ω -hidroxilados de más del 90 %. La composición centesimal másica de la fracción de ácidos grasos de este extracto oleoso así obtenido se indica en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Constituyente	Contenido en el extracto (%)
Ácido hexadecanoico:	2,04
Ácido linoleico	0,46
Ácido oleico	0,28
Ácido esteárico	0,05
Ácido 16-hidroxihexadecanoico	3,6
Ácido 1,16-hexadecanodioico	0,61
Ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico	89,66
Ácido hidroxihexadecan-1,16-dioico	2,12
Ácido dihidroxiocetanoico	0,28

El ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico es el constituyente mayoritario de este extracto oleoso, del que representa casi el 90 % del peso de la fracción mayoritaria.

B.2/ Análisis de la composición de compuestos fenólicos en el extracto

La composición de compuestos fenólicos totales del extracto E0 se determina mediante espectrofotometría utilizando ácido gálico como estándar y el método descrito en la publicación de Cabone y oros, 2011, Food Chem, 127, 493-500. La muestra de monómeros de cutina de tomate se disuelve en EtOH/H₂O (70:30) a una concentración de 5 g/l. Después de añadir 1 ml de agua y luego 1 ml de reactivo de Folin-Ciocalteu (9001.0100, Merck), la reacción tiene lugar durante 3 a 5 minutos. Después de agregar una solución de Na₂CO₃ (1.06398.1000, Merck) al 10 % y agua csp 20 ml, las muestras se incuban durante 1 hora 30 minutos a temperatura ambiente lejos de la luz. La absorbancia se lee a 760 nm con un espectrofotómetro (Shimadzu, UV-1800) frente a un blanco (sustitución de la muestra por agua de ósmosis en la preparación del tubo). La composición de compuestos fenólicos totales se expresa en mg/g (equivalentes de ácido gálico por gramo de ácido graso). El resultado se calcula mediante una curva de calibración de ácido gálico realizada entre concentraciones de 0,015 g/l y 0,0015 g/l.

Se determina así una cantidad de compuestos fenólicos totales igual a 44,622 +/- 2,23 mg equivalentes de ácido gálico por g de extracto, lo que equivale a un 4,5 % en peso con respecto al peso total del extracto.

C/ Purificación del extracto de cutina de tomate E0

La purificación del extracto E0 se realiza mediante cromatografía de adsorción en una columna de aminopropil sílice. Una columna de vidrio (5 x 45 cm terminada en su base sucesivamente por una frita y un grifo) se llena con 100 g de aminopropil sílice dispersados en 300 ml de cloroformo-isopropanol 2:1 (v:v).

Protocolo 1

Se colocan en la columna 11 g del extracto E0 diluidos en 150 ml de mezcla cloroformo-isopropanol 2:1 (v:v). Después de la adsorción de los ácidos grasos, se realiza una primera elución con 1 l de este disolvente. A continuación, los ácidos grasos se eluyen con 1,5 l de una mezcla de CHCl₃-ácido acético glacial 98:2 (v:v). Después de la evaporación de los disolventes al vacío, se obtiene un extracto amarillo purificado, denominado E1.

Protocolo 2

Se aplica el protocolo 1, con la diferencia que durante la segunda elución se eliminan los primeros 200 mililitros; el resto de la elución (1,3 l) se recoge y se evapora al vacío para obtener un extracto purificado de color amarillo muy pálido, denominado E2, cuyo grado de purificación es superior al de E1.

Otra alternativa para la obtención del extracto E2 consiste en recristalizar los ácidos grasos contenidos en el extracto E1 en cloroformo a -20 °C. Para ello, se disuelven 5 g de extracto E1 en cloroformo a una temperatura de 55 °C, luego se colocan a -20 °C durante 12 h. A continuación, los ácidos grasos precipitados (cristalizados) se filtran a través de un embudo Büchner cubierto con papel Joseph y se lavan con cloroformo a -20 °C. A continuación se seca el extracto obtenido bajo campana a temperatura ambiente.

Protocolo 3

El extracto E1 obtenido según el protocolo 1 se somete a un paso adicional de cromatografía sobre gel de sílice aminopropílico realizado en las mismas condiciones descritas en el protocolo 2, con las diferencias que: i) la carga de la columna con el extracto E1 es 8 g por 100 g de aminopropil sílice; ii) los primeros 150 ml de la segunda elución se eliminan con cloroformo-ácido acético glacial 98:2 (v:v).

Se obtiene un extracto purificado de color blanco, denominado E3, cuyo grado de purificación es mayor que los de E1 y E2.

5 Otra alternativa para obtener el extracto E3 es realizar una triple recristalización del extracto E1 en cloroformo a -20 °C.

D/ Caracterización de los extractos parcialmente purificados E1, E2 y E3.

10 D.1/ Análisis de la composición de compuestos fenólicos en los extractos

El contenido de compuestos fenólicos residuales se estima según el método descrito anteriormente en la parte B.2/ utilizando rangos estándar de ácido gálico. Obtenemos los siguientes valores:

- 15
- extracto E1: 7,525 +/- 0,28 mg equivalentes de ácido gálico por g de extracto, lo que equivale aproximadamente a 0,7 % en peso con respecto al peso total del extracto;
 - extracto E3: 0,221 +/- 0,63 mg equivalentes de ácido gálico por g de extracto, lo que equivale aproximadamente a un 0,02 % en peso con respecto al peso total del extracto.

20 Los extractos E1 y E2 tienen un contenido de compuestos fenólicos según la presente invención, y pueden usarse como tales en un procedimiento para preparar un material polimérico según la invención. El extracto E3 tiene un contenido total de compuestos fenólicos inferior al contenido recomendado por la presente invención.

25 D.2/ Análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

El análisis FTIR (30 escaneos) se realiza con una resolución de 4 cm⁻¹ en un espectrómetro Nicolet Magna IR 550 equipado con un detector de telururo de mercurio-cadmio y escaneo bajo aire seco. La adquisición de espectros se realiza en modo ATR sobre un cristal de diamante con un ángulo de incidencia de 45°. Todos los espectros se adquieren entre 4000 y 700 cm⁻¹.

30 El extracto no purificado E0 y los extractos con diferentes niveles de purificación E1, E2 y E3 se analizan mediante espectroscopia infrarroja. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 2. Observamos claramente, para cada uno de los 4 extractos, un espectro típico de ácidos grasos. Además, para los extractos purificados E1, E2 y E3, se observa la desaparición progresiva de las bandas a 2970, 1628, 1605, 1550, 1512, 835 cm⁻¹, indicado por flechas en la figura, que están presentes para el extracto no purificado E0. Esta desaparición atestigua la desaparición de los motivos fenólicos durante la purificación.

D.3/ Análisis por espectroscopia UV-visible

40 Para determinar el impacto del procedimiento de purificación en la composición de compuestos fenólicos de los extractos, se midió un perfil UV de 200 a 600 nm a una concentración de 0,1 g/l en extractos en etanol al 96 %.

45 La espectroscopia UV-Visible realizada a los extractos E0, E1 y E2 muestra la presencia de especies absorbentes a 380, 288 y 225 nm, como se observa en la Figura 3. Además, esta demuestra la eliminación de compuestos absorbentes en el UV-Visible, es decir compuestos fenólicos, durante la purificación del extracto E0.

50 D.4/ Identificación de compuestos fenólicos

La búsqueda de compuestos fenólicos se realiza mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS-MS), para el extracto no purificado E0 y el extracto parcialmente purificado E1.

55 Para ello, las muestras se disuelven en una mezcla de MeOH/H₂O/HCOOH (80/20/0,1, v/v/v) y analizado en una columna C18 y detección UV a 280 nm (detección de polifenoles), 330 nm (detección de ácidos hidroxicinámicos) y 360 nm (detección de flavanoles).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.

60 Los diferentes picos se identifican como se muestra en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Pico	Tiempo de retención (min)	Compuesto
1	3,7	Ácido 2-hidroxibenzoico
2	4,7	Ácido benzoico

65

3	5,8	Ácido p-cumárico
4	6,1	Ácido cis-p-cumárico
5	6,4	Ácido ferúlico
6	8	Forma quinona del ácido cumárico
7	10,4	Miricetina
8	10,9	Naringenina
9	12	Ácido 2-metilcumárico
10	15,2	Miricetina desoxihexosa
11	17,2	Ramnósido de quercetina
12	17,3	Quercetina 3-O-(6"-malonil-glucósido) 7-O-glucósido
13	17,6	Quercetina desoxihexosa
14	17,8	Desoxihexosil-dihidrokaempferol
15	18,1	Quercetina 3-O-(6"-malonil-glucósido) 7-O-glucósido

Entre los dos extractos E0 y E1 se observan diferencias cuantitativas, pero la composición de los compuestos fenólicos es generalmente comparable.

Sin embargo, no se encuentran dos compuestos en el extracto E1: miricetina desoxihexosa (pico 10, tiempo de retención 15,2 min) y la forma quinona del ácido cumárico (pico 6, tiempo de retención 8 min). Uno de los isómeros de quercetina 3-O-(6"-malonil-glucósido) 7-O-glucósido (pico 15, tiempo de retención 18,1 min) también está presente en cantidades muy pequeñas en el extracto E1.

E/ Formación de materiales poliméricos a partir de los extractos E0, E1, E2 y E3.

Para cada extracto se aplica el siguiente protocolo.

La cantidad deseada de extracto se introduce en un molde de acero inoxidable, de 4x4 cm de dimensiones, recubierto con teflón. El conjunto se precalienta en un horno (Thermo Scientific FB65500) a 60 °C durante 5 min.

En el medio de reacción, que se compone únicamente del extracto, no se introduce ningún compuesto, en particular ningún catalizador o disolvente.

El molde que contiene este medio de reacción así formado se introduce en una estufa a 60 °C y el medio de reacción se homogeneiza mediante agitación manual con una espátula durante 5 min. También se introduce en el horno un agente secante (óxido de fósforo P₂O₅).

A continuación se aplica en el horno una temperatura de 150 °C y una presión de 400 mbar, durante una fase inicial que dura 90 min. En el medio de reacción se produce la copolimerización de los ácidos grasos y los compuestos fenólicos contenidos en el extracto, así como el inicio de la reticulación del polímero así formado.

La presión en el horno se reduce a presión atmosférica al final de esta fase inicial.

A continuación se prosigue el calentamiento, durante la segunda fase de la etapa de calentamiento, durante 22 h a 150 °C, a presión atmosférica, para continuar la reticulación del polímero.

Al final de este paso de calentamiento, se retira el molde del horno y se enfría en un baño de hielo.

Para los extractos E0, E1 y E2 se obtiene un material polimérico sólido con propiedades de deformación elástica.

Para el extracto E3 no se obtiene ningún material de poliéster reticulado.

F/ Caracterización de materiales poliméricos

F.1/ Determinación del tiempo de gel

Durante esta fase inicial, el seguimiento del comportamiento reológico de los extractos en función del tiempo en condiciones isotérmicas a 150 °C permite demostrar la gelificación del material polimérico después de un determinado tiempo de reacción. Para ello se utiliza un reómetro rotacional con una geometría plano-plano (diámetro de 20 mm, entrehierro de 0,5 mm) en modo dinámico (frecuencia de 1 Hz, deformación del 0,1 %). Al inicio de la isoterma a 150 °C, el módulo de pérdida G'' medido es mayor que el módulo de conservación G', debido al comportamiento líquido de los ácidos grasos. Durante la reacción isotérmica, ambos módulos aumentan, luego el módulo G' se vuelve mayor que el módulo G'', indicando la formación de un sólido por gelificación. Como primera aproximación, el tiempo de gelificación puede estimarse mediante el tiempo en el

punto de cruce de los módulos $G' = G''$.

Obtenemos los siguientes tiempos de congelación: 2 h 15 min para el extracto E0, 7 h 30 min para el extracto E1, 8 h 50 min para el extracto E2. Esto demuestra la formación de una red tridimensional dentro de los materiales poliméricos obtenidos de estos extractos.

F.2/ Grado de reticulación y arquitectura de los materiales poliméricos

Los materiales poliméricos obtenidos de cada uno de los extractos E0, E1 y E2 se analizan mediante espectroscopia infrarroja, tal como se indicó anteriormente para estos extractos.

Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 5. En todos los espectros, la presencia de una banda característica de un carbonilo a 1730 cm^{-1} y la ausencia de una banda característica de un ácido a 1705 cm^{-1} demuestran la formación de un poliéster para todos los extractos, estando unidos los compuestos fenólicos a los ácidos grasos mediante enlaces éster.

Para determinar la arquitectura del material polimérico, se aplicó, para cada uno de los materiales poliméricos obtenidos de los extractos E0, E1 y E2, el método descrito en la publicación de Philippe y oros, Fisiología vegetal, 2016, 170, 807-820. Para ello se mezclan 5 mg de material polimérico en un tubo de vidrio tapado durante 24 h con 50 mg de triflato de 2-benciloxi-1-metilpiridinio (Sigma-Aldrich) y 6 mg de óxido de magnesio en 1 ml de trifluorotolueno a $90\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se aclara el material polimérico con diclorometano y se seca. Luego se despolimeriza el material polimérico marcado usando metanolato de sodio 0,5 M. Esta despolimerización se lleva a cabo durante 16 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Se toma una alícuota de esta fracción y se inyecta en cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas (GC-MS) después de la siliación. Se determinan así, para cada material polimérico obtenido, las proporciones en peso relativas de los fragmentos correspondientes a: el ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico esterificado al nivel de sus dos funciones hidroxilo; ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico esterificado únicamente al nivel de su función hidroxilo secundaria; Ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico esterificado únicamente al nivel de su función hidroxilo primaria.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6. Se observa que la purificación afecta el patrón de reticulación del polímero: cuanto más se han purificado los ácidos grasos antes de la polimerización, menos se reticula el material polimérico producido, aumentando el número de grupos hidroxilo libres de los ácidos grasos en el poliéster con el grado de purificación de los extractos.

F.3/ Organización cristalina de materiales poliméricos

Se realiza un análisis por cristalografía de rayos X (XRD) de los materiales poliméricos obtenidos a partir de los extractos E0, E1 y E2, a $25\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando un difractómetro de rayos X Bruker D8 equipado con un detector Vantée 500. La radiación de rayos X, Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 0,15406\text{ nm}$), producida en un tubo de cobre sellado a 40 kV y 40 mA, se selecciona y paraleliza mediante espejos de Goebel. La distancia entre la muestra y el detector es de 10 cm y los ángulos de Bragg son de 3 a 70 (2θ).

Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 7. Se observa que, a diferencia de los materiales poliméricos producidos a partir del extracto no purificado E0, los materiales obtenidos a partir de los extractos purificados E1 y E2 presentan un único pico, lo que indica un carácter cristalino. Este pico, de $4,15$ a $4,2\text{ \AA}$, es típico de una organización de fase hexagonal para cadenas de ácidos grasos.

F.4/ Propiedades termomecánicas

Se realiza un análisis mecánico dinámico de los materiales poliméricos obtenidos a partir de los extractos E0, E1, E2 y E3 mediante análisis mecánico dinámico (DMA), utilizando un dispositivo Rheometric Scientific MK3E que permite medir el módulo de almacenamiento en función de la temperatura. Se analizan muestras de cada material polimérico con un espesor de 1 mm, una altura de 15 mm y un ancho de 4 mm, de $-50\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de aumento de temperatura de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, con una frecuencia de oscilación de 1 Hz, una deformación de 0,1 % y una precarga de 0,5 N.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8, donde se muestra que estos materiales presentan caídas en los módulos de conservación correspondientes a la fusión de los cristales, modulando el grado de purificación de los extractos la temperatura de fusión de los materiales. Así, cuanto más purificados estén los extractos y contengan menos compuestos fenólicos, mayor será la temperatura de fusión de los materiales poliméricos resultantes de ellos. Además, el módulo de conservación en la placa de goma, alrededor de $90\text{ }^\circ\text{C}$, también varía con el grado de pureza de los extractos: cuanto más purificados son los extractos, más débil es el módulo de conservación de los materiales poliméricos formados en la placa de goma.

Los resultados obtenidos permiten proponer, para los materiales poliméricos obtenidos a partir de los extractos parcialmente purificados E1 y E2, el diagrama estructural mostrado en la Figura 9, correspondiente

a una estructura semicristalina que comprende apilamientos de fases cristalinas de tipo hexagonal (apilamientos de poliésteres lineales). Tal esquema no es aplicable a materiales poliméricos obtenidos a partir de los extractos E0 y E3 que comprenden respectivamente una cantidad demasiado grande o insuficiente de unidades fenólicas y, por lo tanto, carecen, respectivamente, de la tasa de cristalinidad o del comportamiento elastomérico necesarios para obtener propiedades de memoria de forma.

G/ Estudio del comportamiento termomecánico de materiales poliméricos a diferentes temperaturas.

G.1/ Experimento 1 - deformación a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la fase cristalina del material

Se analiza una muestra de material polimérico E1, en forma de varilla de sección cuadrada (4×1 mm²) y una longitud de 2 cm.

La temperatura de fusión de sus fases cristalinas se mide mediante análisis de entalpía diferencial (AED, o DSC por sus siglas en inglés, Differential Scanning Calorimetry), que comprende un barrido de temperatura de una muestra de material polimérico, a una temperatura de -50 °C hasta una temperatura de 80 °C con una rampa de aumento de temperatura de 3 °C/min. A este barrido le sigue una caída de temperatura de 3 °C/min y luego un segundo barrido ascendente, en las mismas condiciones. Este análisis se realiza sobre una cantidad de material polimérico de 2 mg, colocado en una cápsula de aluminio hermética.

De este modo se determina una temperatura de fusión entre 40 y 50 °C.

Esta muestra se somete a las siguientes operaciones. La muestra se muestra en cada etapa en la Figura 10.

En esta figura vemos en a/ la muestra en su forma permanente. Esta luego se sumerge en agua a una temperatura superior a 60 °C durante 5 segundos, luego se retira del baño y se estira cuando se enfría. Esta tiene entonces una forma alargada con respecto a su estado inicial, mostrado en b/ en la figura, quedando fijada permanentemente esta forma temporal. A continuación, la muestra se sumerge nuevamente en agua a una temperatura superior a 60 °C y luego se retira del baño, sin que se ejerza ninguna tensión sobre ella. Luego observamos, como se muestra en c/ en la figura, que ha recuperado su forma permanente inicial. Este comportamiento es característico de los materiales con memoria de forma. El mismo comportamiento se observa para el material polimérico obtenido a partir del extracto E2 parcialmente purificado.

Sin embargo, este comportamiento no se encuentra para los materiales poliméricos obtenidos a partir de los extractos no purificados E0 y los extractos completamente purificados E3. La muestra obtenida de E0 vuelve inmediatamente a su forma después de ser sumergida en agua y luego estirada al enfriarse, independientemente de la temperatura del agua. La muestra obtenida de E3, una vez deformada, nunca vuelve a su forma inicial, cualquiera que sea la temperatura a la que se someta posteriormente.

G.2/ Experimento 2 - deformación a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la fase cristalina del material

Se utiliza el material polimérico E2. La temperatura de fusión de sus fases cristalinas, medida mediante análisis de entalpía diferencial como se describió anteriormente, está entre 40 y 50 °C.

Se someten diferentes muestras de este material a un ensayo de tracción a 20 °C en un dispositivo MTS Synergie 100 (MTS Systems Corporation). Las pruebas se realizan a una velocidad de 10 mm/min.

Se observa que, a la temperatura de medición de 20 °C, que es inferior a la temperatura de fusión de las fases cristalinas del material polimérico, para deformaciones inferiores a aproximadamente el 20 %, el comportamiento del material es de tipo elástico. La tensión aumenta linealmente con la deformación hasta alcanzar un umbral de fluencia de 8 MPa para aproximadamente un 20 % de deformación uniaxial. Más allá del 20 % de deformación uniaxial, el comportamiento del material se vuelve plástico, se observa un fenómeno de estrechamiento y la deformación se vuelve permanente. Para programar el material polimérico según la invención, es necesario por tanto deformarlo al menos un 20 % para obtener una deformación plástica.

El material polimérico según la invención tiene por lo tanto una capacidad de memoria de forma: se deforma plásticamente en frío para alcanzar una forma temporal programada, luego se calienta y vuelve a su forma inicial. El mismo comportamiento se observa para el material polimérico obtenido a partir del extracto E1 parcialmente purificado. Este comportamiento no se encuentra para los materiales poliméricos obtenidos a partir de los extractos no purificados E0 y completamente purificado E3.

H/ Estudio del envejecimiento sobre las propiedades térmicas de un material polimérico según la invención

El efecto del envejecimiento sobre las propiedades térmicas del material polimérico obtenido del extracto E1

se mide mediante análisis de entalpía diferencial (AED, o DSC por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimetry), que comprende un barrido de temperatura de una muestra de material polimérico, a partir de una temperatura de -50 °C hasta una temperatura de 80 °C con una rampa de aumento de temperatura de 3 °C/min. A este barrido le sigue una caída de temperatura de 3 °C/min y luego un segundo barrido ascendente, en las mismas condiciones. Este análisis se realiza preferentemente sobre una cantidad de material polimérico del orden de 2 mg, colocado en una cápsula de aluminio hermética. El efecto del envejecimiento se anula durante el primer calentamiento a 80 °C. El termograma obtenido durante el segundo calentamiento corresponde al comportamiento del material polimérico sin ningún efecto de envejecimiento o "rejuvenecimiento". Se utiliza una misma muestra para el análisis en diferentes tiempos de envejecimiento, siendo el tiempo 0 el del análisis anterior.

Las curvas obtenidas para tiempos de envejecimiento de 0 h, 7 h, 22 h, 48 h y 75 días se muestran en la Figura 12. Observamos que la temperatura de inicio de fusión, denominada T_{comienzo} , determinada en la intersección de la línea de base y la caída de la señal al inicio del pico, aumenta de 34,7 °C durante 22 horas de envejecimiento a 39,5 °C durante 75 días. La entalpía de fusión aumenta de 21 a 51 julios/gramo cuando el tiempo de envejecimiento aumenta de 0 a 75 días, lo que significa que el material polimérico cristaliza con el tiempo.

El efecto del envejecimiento sobre las propiedades mecánicas del material polimérico se estudia mediante análisis mecánico dinámico (DMA), utilizando un dispositivo Rheometric Scientific MK3E. Se analizaron muestras de 1 mm de espesor, 15 mm de altura y 4 mm de ancho, de 30 °C a 80 °C, con una velocidad de aumento de temperatura de 3 °C/min, con una frecuencia de oscilación de 1 Hz, una deformación del 0,1 % y una precarga de 0,5 N. El módulo de almacenamiento E' se mide en la misma muestra en diferentes tiempos de envejecimiento. Observamos en particular en la Figura 13 que el módulo de almacenamiento a 30 °C aumenta de 59 a 193 MPa cuando la muestra de material polimérico envejece de 0 a 75 días.

I/ Demostración de la reversibilidad de la propiedad de memoria de forma de un material polimérico según la invención

Las muestras del material polimérico obtenido del extracto E2 se someten primero a análisis por DSC, después de un tratamiento térmico durante 5 minutos respectivamente a diferentes temperaturas entre 45 °C y 61 °C (más precisamente a 45 °C, 48 °C, 50 °C, 52 °C, 55 °C, 57 °C, 59 °C y 61 °C). Los termogramas obtenidos se muestran en la Figura 14.

Se determina que los dos picos de fusión de las dos formas cristalinas de este material polimérico se separan mejor a la temperatura de calentamiento de 52 °C, que se establece así como la temperatura de activación para la reversibilidad de la forma.

La relajación mecánica en función de la temperatura del material polimérico se determina mediante análisis mecánico dinámico (DMA), utilizando un dispositivo Rheometric Scientific MK3E que permite medir también el módulo de almacenamiento en la placa de goma.

Una muestra del material polimérico con un espesor de aproximadamente 0,5 a 1 mm, altura 10 mm, ancho 4 mm, se estira manualmente en un 90 % (19 mm de longitud final) a 70 °C (temperatura por encima de las temperaturas de fusión de las formas cristalinas del material polimérico, para el cual, en los termogramas obtenidos por DSC, la curva de flujo de calor volvió al nivel basal), luego se enfrió bajo esta misma tensión. Luego, la tensión se libera cuando la muestra está a temperatura ambiente. Luego se coloca la muestra en el dispositivo de análisis y se miden las variaciones en su longitud (así como en los módulos) cuando se somete a una variación cíclica de temperatura entre 10 °C y 68 °C (velocidad de referencia, correspondiente a una temperatura real de la muestra de 52 °C), con una velocidad de subida o bajada de temperatura de 3 °C/min, una frecuencia de oscilación de 1 Hz, una deformación del 0,1 % y una precarga de 0,5 N.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 15. La reversibilidad de la forma de la muestra en función de la temperatura aparece claramente, para cada uno de los ciclos de calentamiento aplicados.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Procedimiento de preparación de un material polimérico tipo poliéster, caracterizado porque comprende, sucesivamente, las etapas de:
- 10
- preparar un medio de reacción que comprende una mezcla de:
 - al menos un monómero seleccionado entre los ácidos grasos ω -hidroxilados y los ésteres de un ácido graso ω -hidroxilado y de un alcohol que tiene una cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente sustituida, comprendiendo dicha cadena alifática de 1 a 18 átomos de carbono;
 - y al menos un compuesto fenólico, el contenido total de compuesto(s) fenólico(s), determinado mediante dosificación espectrofotométrica después de la reacción con el reactivo de Folin-Ciocalteu, con respecto a un rango estándar de ácido gálico, está comprendido en un rango de valores de 0,3 a 42 mg equivalentes de ácido gálico por gramo de dicha mezcla,
 - y calentar este medio de reacción para llevar a cabo la polimerización de dicho monómero y dicho compuesto fenólico y la reticulación del polímero así formado.
- 20
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho medio de reacción está exento de catalizador.
3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde al menos una fase inicial de la etapa de calentamiento se realiza a presión reducida.
- 25
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en donde al menos una fase inicial de la etapa de calentamiento se realiza a una presión comprendida entre 0 y 900 mbar, preferentemente entre 400 y 800 mbar.
- 30
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicha etapa de calentamiento se lleva a cabo en un rango de temperatura entre 120 y 200 °C, durante un período de al menos 4 horas.
- 35
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicha mezcla contiene al menos un compuesto fenólico seleccionado entre los ácidos hidroxibenzoicos, los ácidos hidroxicinámicos y los flavonoides, o cualquier combinación de dichos compuestos fenólicos.
- 40
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicha mezcla contiene al menos ácido p-cumárico y/o naringenina.
- 45
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicho monómero es un ácido graso dihidroxilado o un éster de un ácido graso dihidroxilado y de un alcohol que tiene una cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente sustituida, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico o su éster metílico o etílico.
- 50
9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicha mezcla se obtiene por despolimerización de la cutina, preferentemente de cutina de tomate, recuperación del extracto de monómeros obtenido y purificación de dicho extracto para eliminar parcialmente los compuestos fenólicos contenidos en dicho extracto, para obtener un contenido de compuesto(s) fenólico(s) comprendido en dicho rango de valores.
- 55
10. Material polimérico de tipo poliéster obtenido mediante un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende como unidades monoméricas constituyentes al menos un ácido graso ω -hidroxilado y al menos un compuesto fenólico, que tiene una estructura semicristalina que comprende apilamientos de fases cristalinas de tipo hexagonal, y que contiene una cantidad de 0,03 a 4,2 % en peso de unidades de compuesto(s) fenólico(s), con respecto al peso total de dicho material polimérico, esta cantidad se determina mediante la dosificación del contenido total de compuesto(s) fenólico(s) en la mezcla utilizada para la preparación de dicho material polimérico, mediante dosificación espectrofotométrica previa reacción con el reactivo de Folin-Ciocalteu, con respecto a un rango estándar de ácido gálico, estando comprendido este contenido total en un rango de valores de 0,3 a 42 mg equivalentes de ácido gálico por gramo de mezcla.
- 60
11. Material polimérico de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la temperatura de fusión de dichas fases cristalinas es superior a 30 °C, preferentemente entre 30 y 70 °C, determinándose la temperatura de fusión de las fases cristalinas se determina mediante el procedimiento divulgado en la descripción.
- 65

12. Uso de un material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11 para la fabricación de un dispositivo médico, un revestimiento de un producto fitosanitario, un artículo de embalaje o un equipamiento deportivo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

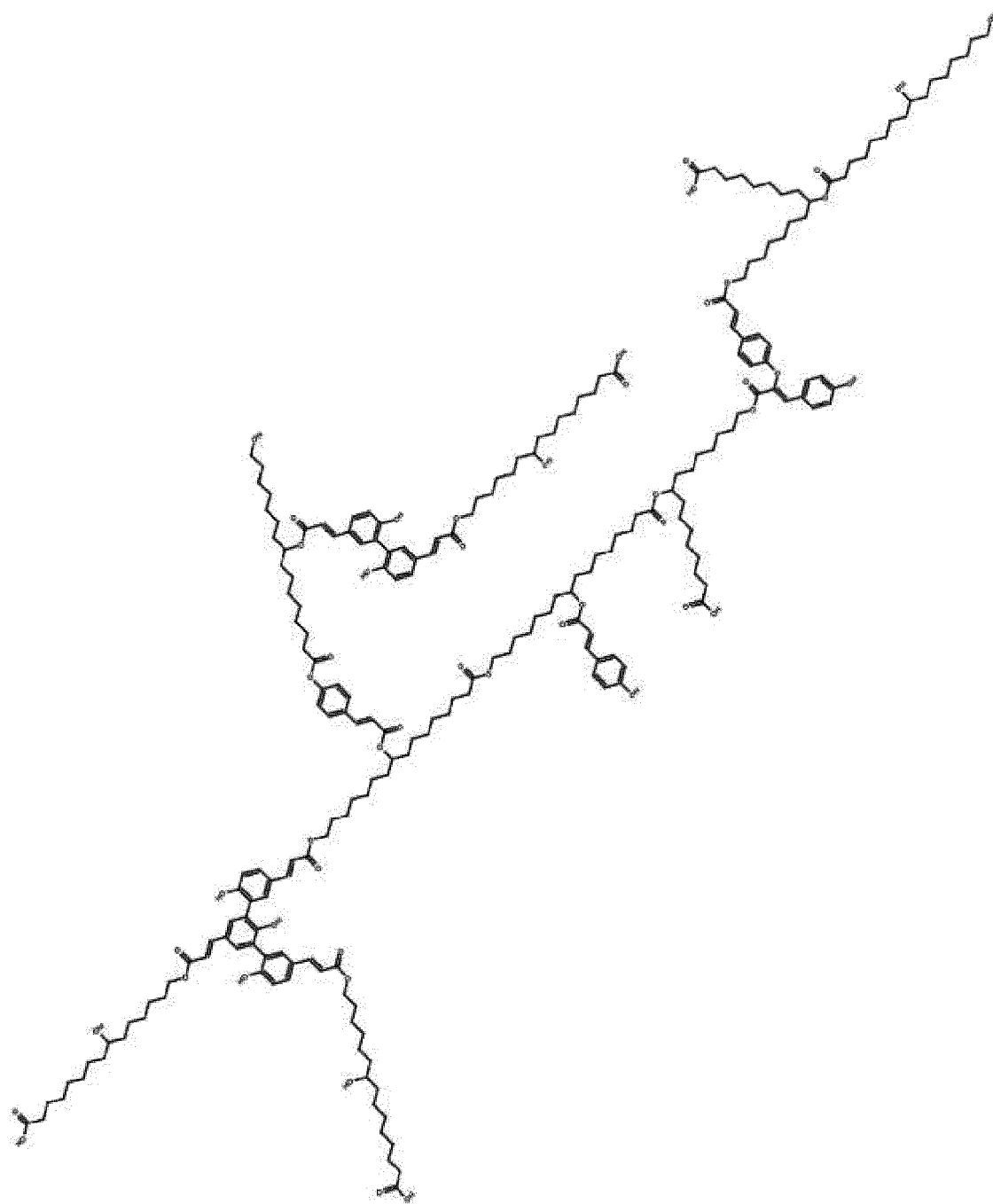


FIGURA 1

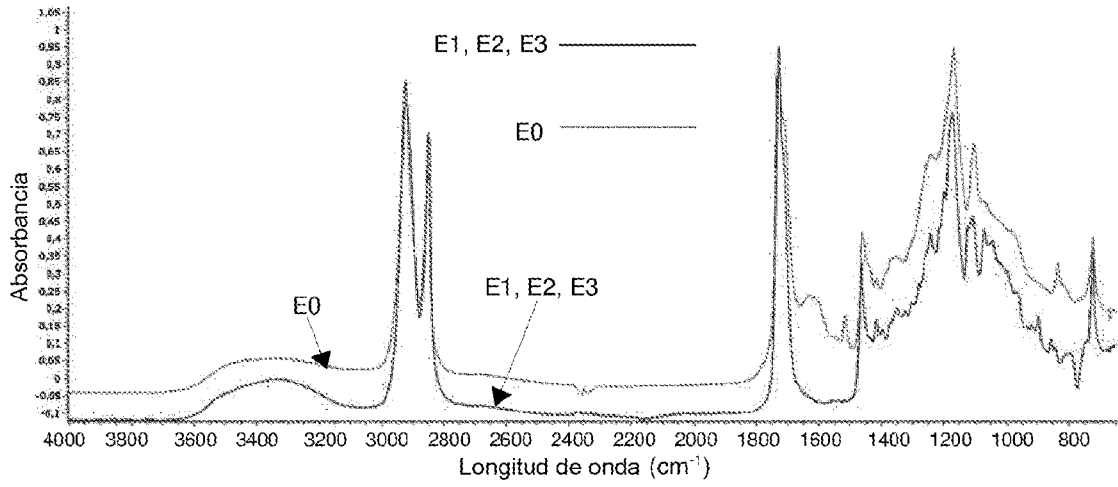


FIGURA 2

FIGURA 3

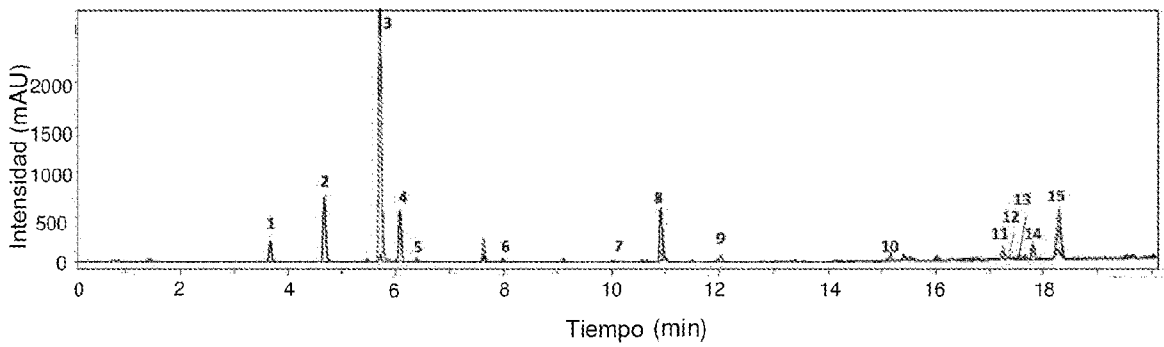
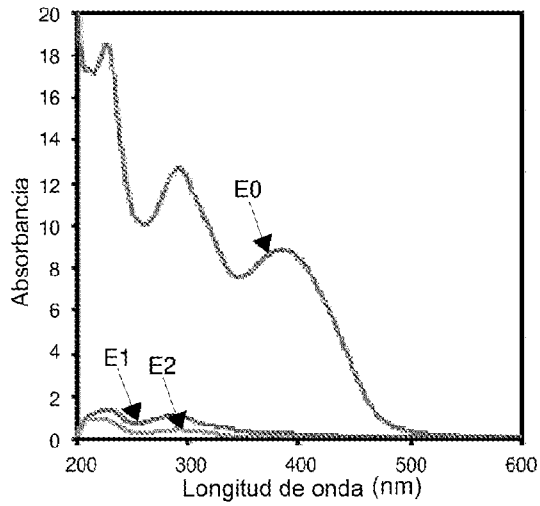


FIGURA 4

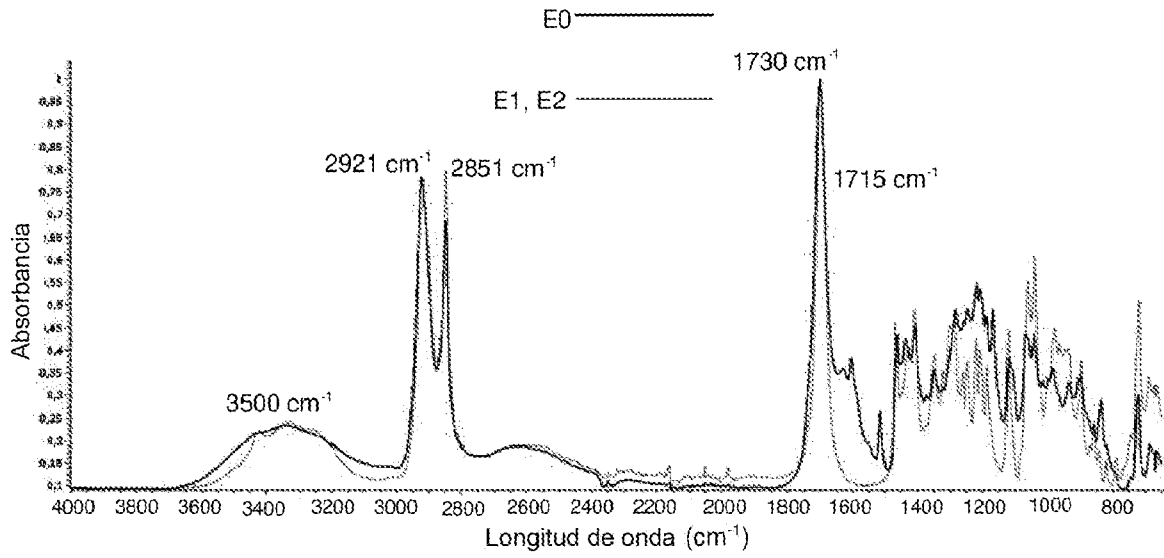


FIGURA 5

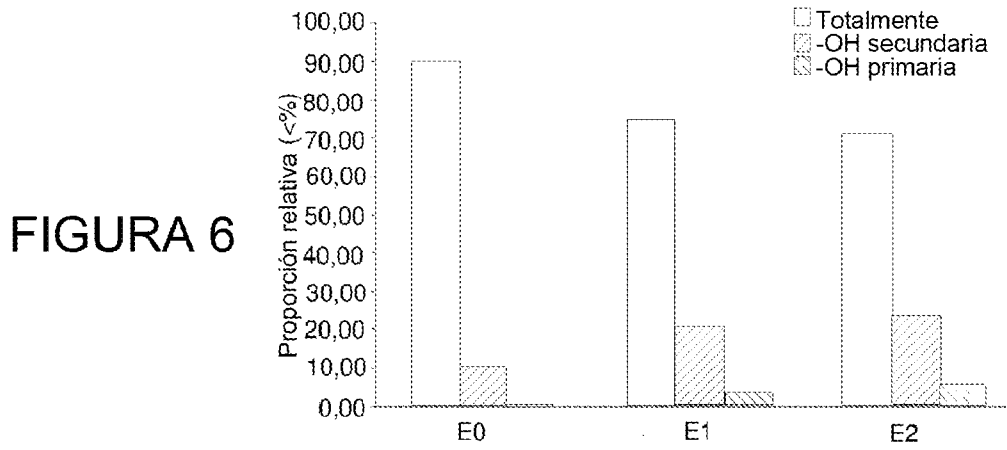


FIGURA 6

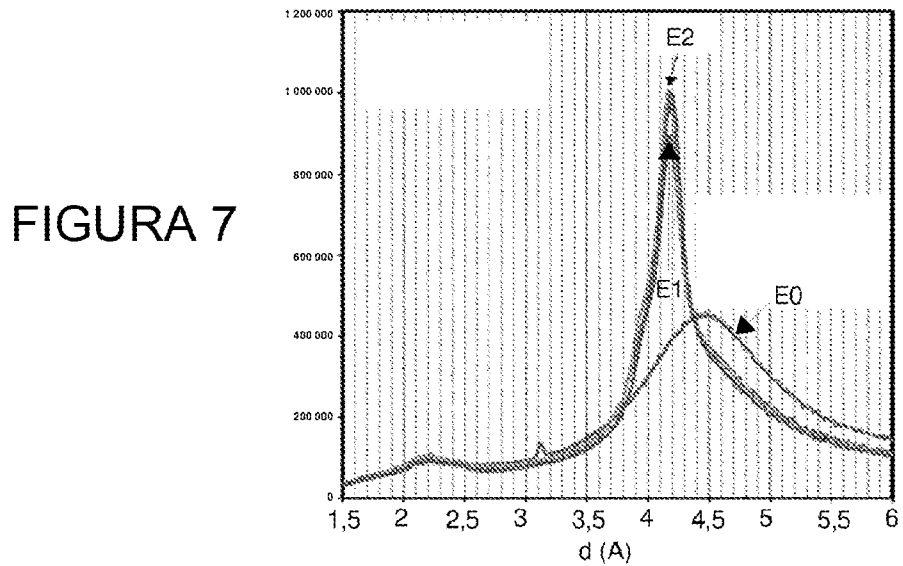


FIGURA 7

FIGURA 8

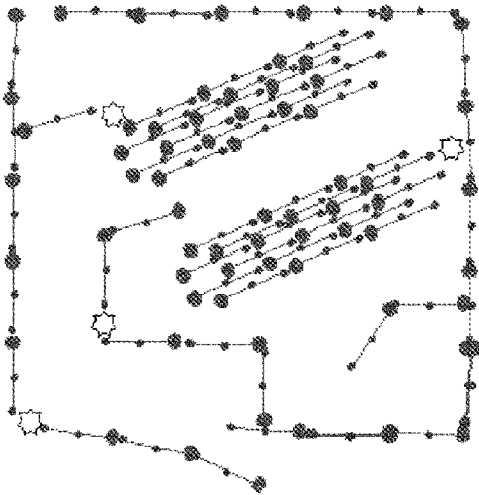
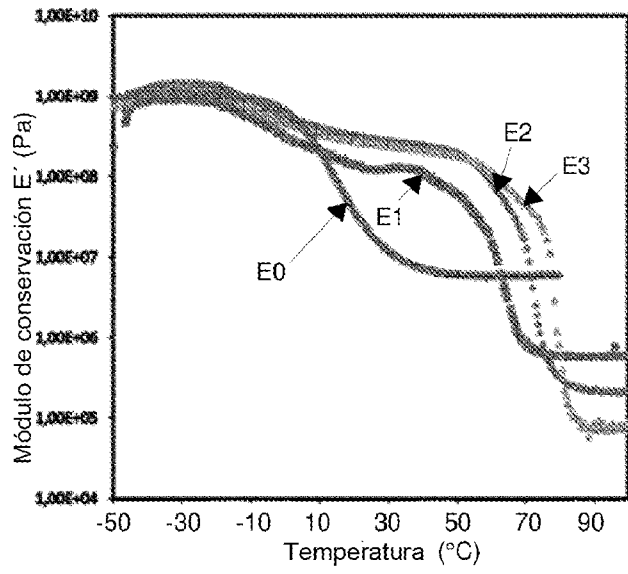


FIGURA 9

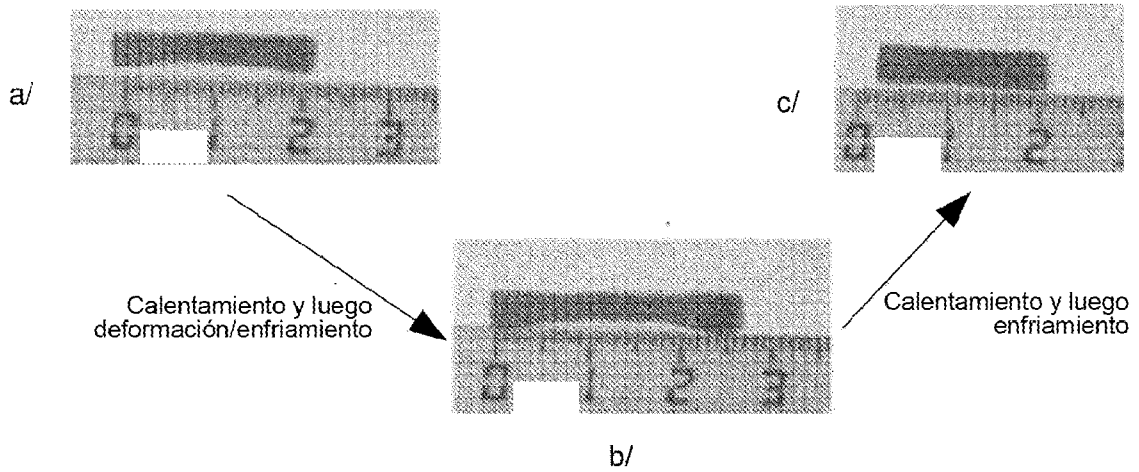


FIGURA 10

FIGURA 11

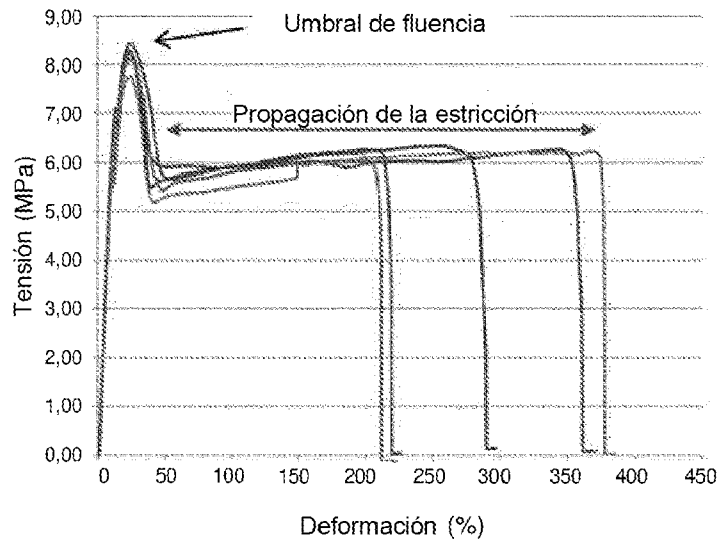


FIGURA 12

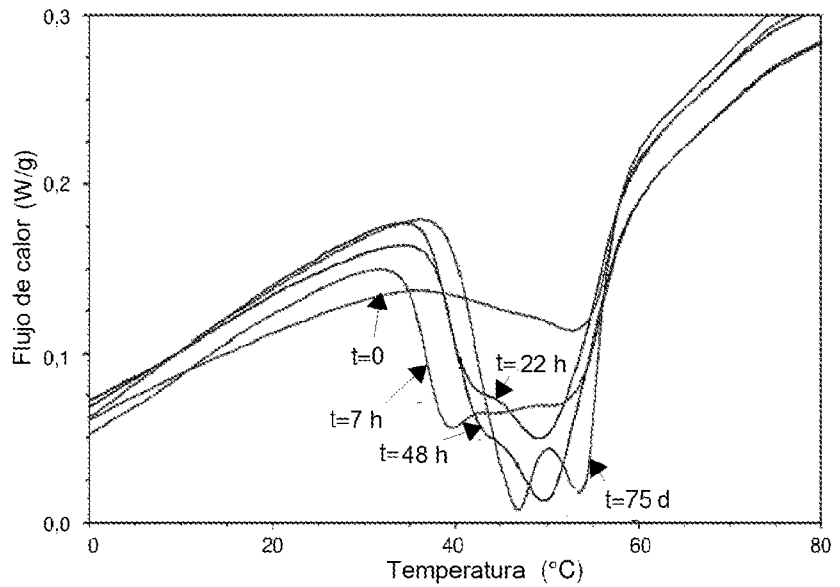
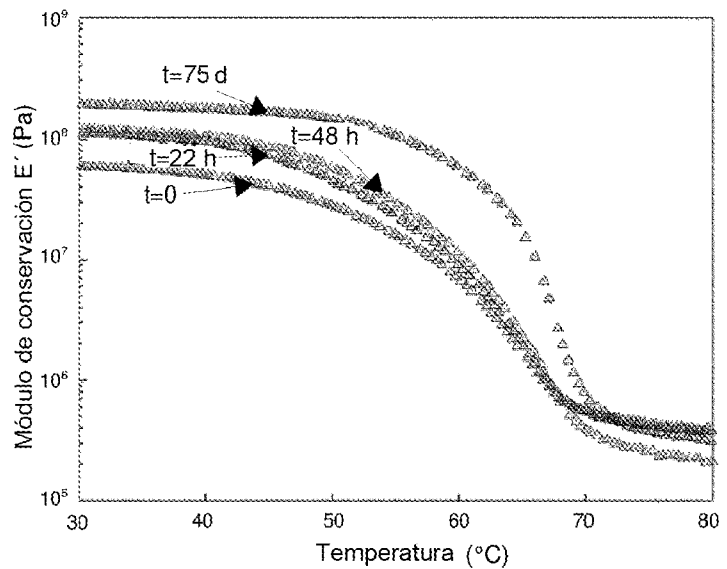


FIGURA 13



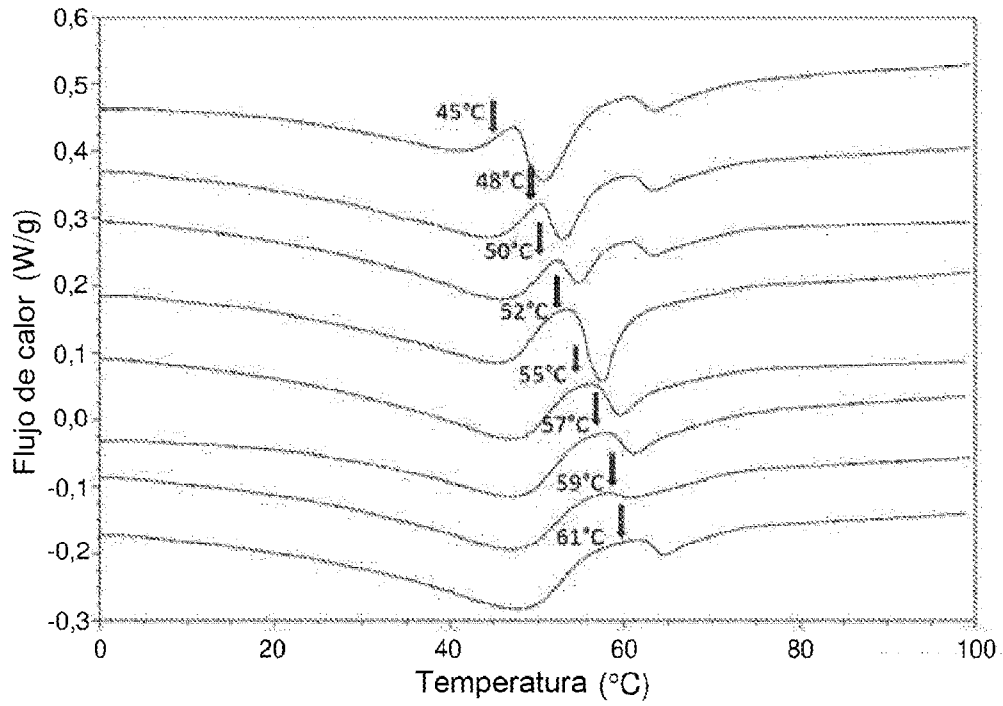


FIGURA 14

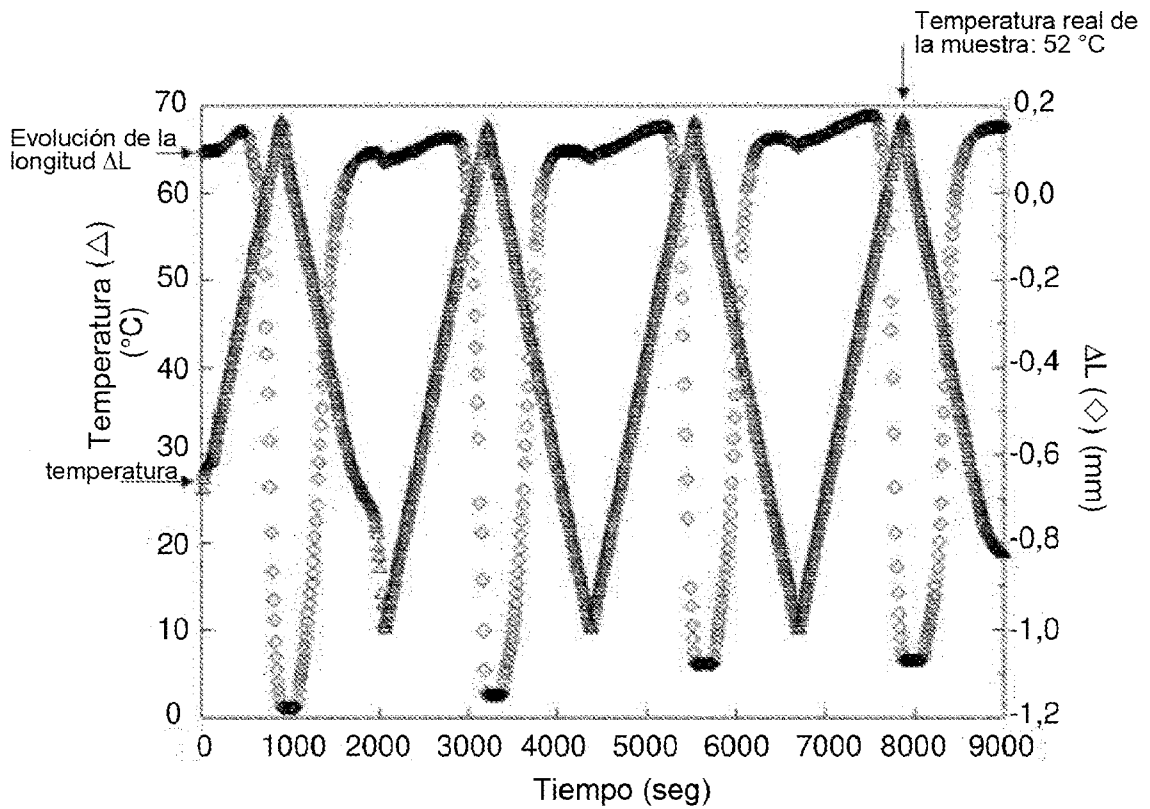


FIGURA 15