

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 168**

51 Int. Cl.:
C08G 63/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2020 PCT/EP2020/067548**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2020 WO20260312**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2020 E 20733489 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2024 EP 3990517**

54 Título: **Procedimiento para preparar un elastómero a partir de un ácido graso hidroxilado y elastómero obtenido mediante dicho procedimiento**

30 Prioridad:
25.06.2019 FR 1906915

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2024

73 Titular/es:
**INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE POUR L'AGRICULTURE, L'ALIMENTATION ET L'ENVIRONNEMENT (20.0%)
147 Rue de l'Université
75007 Paris, FR;
INSTITUTE NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE (20.0%);
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (20.0%);
NANTES UNIVERSITÉ (20.0%) y
ECOLE NATIONALE VÉTÉRINAIRE, AGROALIMENTAIRE ET DEL'ALIMENTATION (20.0%)**

72 Inventor/es:
**BAKAN, BÉNÉDICTE;
MARION, DIDIER;
LOURDIN, DENIS;
MARC, MATHILDE;
VALENTIN, ROMAIN;
MOULOUNGUI, ZÉPHIRIN;
LEROY, ERIC y
LOPEZ, CHRISTELLE**

74 Agente/Representante:
SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 991 168 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

Procedimiento para preparar un elastómero a partir de un ácido graso hidroxilado y elastómero obtenido mediante dicho procedimiento.

5

La presente invención se inscribe en el campo de los polímeros, y más particularmente de los elastómeros, es decir, de los polímeros dotados de propiedades elásticas como el caucho.

10

Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un polímero a base en un ácido graso polihidroxilado o de un éster de dicho ácido graso, así como a un polímero capaz de obtenerse mediante dicho procedimiento.

15

Un ácido graso ω -hidroxilado se define 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. Como norma, se designa generalmente, y en la presente descripción, por la expresión ácido graso ω -hidroxilado, un ácido graso que comprende un único grupo hidroxilo, situado en la posición ω . Por ácido graso polihidroxilado se designa, además, también convencionalmente, un ácido graso que comprende varios 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.

20

25

Los polímeros con propiedades de caucho, o elastómeros, encuentran aplicación en muchos campos, especialmente en el campo de la electrónica, los materiales compuestos, la protección de piezas contra la corrosión, etc., en los que se utilizan sus propiedades elásticas beneficiosas para la fabricación de diversos productos, para aplicaciones en sectores tan variados como el sector de la automoción, el sector aeronáutico, el sector médico, etc.

30

La valorización de los recursos agrícolas también constituye actualmente uno de los desafíos de la investigación en química verde. Un objetivo importante de la industria química es utilizar materias primas renovables, biodegradables y no tóxicas para la preparación de diversas sustancias y productos, y en particular para la preparación de materiales poliméricos.

35

La presente invención es parte de este objetivo. Los presentes inventores se interesaron más particularmente en compuestos de origen vegetal que son ácidos grasos del tipo ω -hidroxilados y polihidroxilados. Estos ácidos grasos, de larga cadena carbonada, pueden extraerse 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. Aunque están presentes en cantidades importantes en la naturaleza, actualmente están poco valorados.

40

La presente invención tiene como objetivo proponer una solución para valorizar dichos ácidos grasos hidroxilados, en el contexto particular de la preparación de polímeros con capacidad de deformación elástica.

45

Una solución de este tipo, para formar un biopolíéster, ha sido propuesta por la técnica anterior, ilustrada en particular por la publicación de Benitez y otros, en *Biochimica et Biophysica Acta*, 2004, 1674: 1-3. Este documento describe un procedimiento de preparación de un biopolíéster idéntico a la cutina natural, a partir de monómeros extraídos de la cutina de tomate, mediante una reacción de policondensación en presencia de un catalizador, el ácido dodecilbencenosulfónico, en tolueno. Más recientemente, la publicación de Benitez y otros, en *Materials*, 2018, 11, 2211, ha propuesto un procedimiento similar en el que la reacción de policondensación se lleva a cabo en ausencia de un catalizador.

50

El documento WO 2017/147708 describe un procedimiento para preparar un polímero a partir de ácido graso ω -hidroxilado y 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, usando un catalizador.

55

El documento WO 2011/144792 describe un procedimiento para preparar un poliéster a base de ácido aleurítico.

60

Ahora ha sido descubierto por los inventores que es posible fabricar, a partir de ácidos grasos polihidroxilados o de sus ésteres, polímeros que tengan propiedades elásticas gomosas, cuyas propiedades, en particular la elasticidad y las propiedades termomecánicas, pueden controlarse de forma precisa y sencilla, sin utilizar un catalizador, mediante una adecuada elección de los reactivos y del modo de funcionamiento utilizado.

65

La presente invención tiene por tanto como objetivo proporcionar un procedimiento para la preparación, a partir de un ácido graso polihidroxilado o un éster de un ácido graso polihidroxilado, de un elastómero cuyas propiedades gomosas puedan modularse de manera controlada.

Objetivos adicionales de la invención son que este procedimiento sea fácil de implementar, que no utilice ningún producto que sea tóxico para humanos y animales y/o nocivo para el medio ambiente, y que permita formar un elastómero reciclable, que es además de bajo coste.

Así, según un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un polímero de tipo poliéster, más particularmente un elastómero en forma de red tridimensional termoestable, a base de al menos un ácido graso polihidroxiado. Este procedimiento comprende las siguientes etapas sucesivas:

- la preparación de un medio de reacción, mezclando/en presencia de:

- un monómero seleccionado entre los ácidos grasos polihidroxiados y los ésteres de un ácido graso polihidroxiado y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, eventualmente sustituida, dicha cadena alifática comprende de 1 a 18 átomos de carbono; o una mezcla de ácidos grasos hidroxiados y/o ésteres de un ácido graso hidroxiado y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente sustituida, dicha cadena alifática comprende de 1 a 18 átomos de carbono, dicha mezcla contiene al menos 20 % en peso de dicho monómero con respecto al peso total de dicha mezcla de ácidos grasos y/o ésteres hidroxiados,
- con un poliol diferente de dicho monómero y en su caso diferente de dichos ácidos grasos hidroxiados y/o dichos ésteres de dicha mezcla (ésteres de un ácido graso hidroxiado y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente sustituidos, dicha cadena alifática comprende de 1 a 18 átomos de carbono),

este medio de reacción está libre de catalizador,

- y una etapa de calentamiento del medio de reacción para llevar a cabo la copolimerización del monómero y del poliol y la reticulación del polímero así formado. Al menos una fase inicial de esta etapa de calentamiento se realiza a presión reducida, a una presión entre 0 y 900 mbar.

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.

El polímero formado mediante dicho procedimiento, a partir de dicho monómero constituido por un ácido graso polihidroxiado o un éster de dicho ácido graso, implica ventajosamente no sólo enlaces éster lineales/primarios que involucran a los grupos hidroxilo en la posición ω del monómero, sino también enlaces ésteres secundarios que involucran a los otros grupos hidroxilo, contenidos en la cadena de carbono, del monómero. Esto da como resultado un patrón de reticulación con múltiples ramificaciones en la estructura del polímero obtenido, que es modulable, lo que permite controlar las propiedades del polímero, y que es mucho más ventajoso que el obtenido con ácidos grasos ω -hidroxiados, con una única función hidroxilo, propuesta por la técnica anterior. Todas estas etapas se llevan a cabo preferentemente en un único recipiente, preferentemente en un molde que tenga una forma adecuada para la aplicación prevista del polímero obtenido al final del proceso. 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.

Además de estar libre de catalizador, es decir promotor/acelerador de reacción, el medio de reacción también está preferiblemente libre de disolvente, y preferiblemente también libre de bloqueador de cadena.

La etapa de calentamiento del procedimiento según la invención se efectúa ventajosamente en condiciones que permitan realizar la esterificación de uno o varios grupos hidroxilo del poliol por la función ácida del monómero, para permitir la reticulación de un polímero para formar una red tridimensional termoestable. Se obtiene entonces un elastómero en forma sólida. Está dentro de la habilidad de los expertos en la técnica determinar las condiciones de tiempo y temperatura a aplicar para obtener una red tridimensional termoestable de este tipo, dependiendo del monómero y del poliol particular usado y del grado de reticulación deseado para el elastómero. Las propiedades elásticas y termomecánicas de este elastómero pueden modularse ventajosamente en función de la tasa inicial de poliol en el medio de reacción.

Además, la aplicación de una presión reducida durante al menos la fase inicial de la etapa de calentamiento asegura la eliminación del agua producida durante la reacción de polimerización, a medida que se forma, lo que permite ventajosamente desplazar el equilibrio termodinámico de esta reacción hacia la formación de un éster y aumentar la cinética de reacción. Los presentes inventores también han observado que, sorprendentemente, el nivel de presión aplicado durante la fase inicial de la etapa de calentamiento influye en el número y la naturaleza de las funciones hidroxilo del monómero y del poliol que se esterifican durante el curso de la reacción, y en consecuencia de las propiedades de elasticidad del caucho del elastómero formado

al final del procedimiento según la invención. Ajustando la presión aplicada durante la fase inicial de la etapa de calentamiento, es posible modular estas propiedades de forma controlada.

Según la invención, al menos la fase inicial de la etapa de calentamiento se realiza a una presión de entre 0 y 900 mbar.

La presión aplicada durante al menos la fase inicial de la etapa de calentamiento está preferiblemente entre 400 y 800 mbar. Los presentes inventores descubrieron, de forma bastante sorprendente, que las propiedades termomecánicas, en particular el módulo de almacenamiento (respuesta elástica del material en análisis mecánico dinámico (DMA)) y la densidad de reticulación aparente, de los polímeros obtenidos mediante aplicación de una presión en este rango de valores, son particularmente estables. Tal característica permite así un control muy bueno de la estructura y tamaño de malla del polímero, así como de su grado de cristalinidad, permitiendo en particular controlar el contenido de polioli esterificado dentro del polímero. La aplicación de presión en el rango de 400 a 800 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento no sólo aumenta la velocidad de la reacción de polimerización, sino que también minimiza la cantidad de polioli no reticulado.

La duración de la fase inicial de la etapa de calentamiento corresponde preferiblemente sustancialmente a la duración necesaria para, en las condiciones de operación utilizadas, alcanzar el punto de gelificación del polímero que se forma en el medio de reacción. Esta duración depende en particular de la temperatura de calentamiento y de la concentración de polioli en el medio de reacción, para una concentración de monómero dada.

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 de preparación de un polímero 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 de operación que se aplicarán posteriormente para la realización del propio procedimiento según la invención.

Preferiblemente, la duración de la fase inicial está entre 30 minutos y 5 horas, preferiblemente entre 1 hora y 3 horas.

El procedimiento según la invención puede utilizar también un único monómero elegido entre los ácidos grasos polihidroxiados y los ésteres de un ácido graso polihidroxiado 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.

También se incluye en la presente descripción, en el término "polioli", tanto un polioli único como una mezcla de polioli.

Preferiblemente, el medio de reacción contiene menos de 10 en peso de componentes distintos del polioli y del o de los monómeros elegidos entre los ácidos grasos polihidroxiados y los ésteres de un ácido graso polihidroxiado 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 del polioli y del o de los monómeros representa preferiblemente al menos 90 % en peso del medio de reacción.

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.

El poliol usado puede contener una o más funciones ácidas, o no contener una función ácida. Preferiblemente, no se trata de un ácido graso hidroxilado y, en particular, de un ácido graso polihidroxilado o de un ácido graso ω -hidroxilado.

5 En realizaciones particularmente preferidas de la invención, el poliol es un triol o comprende un triol. Preferiblemente se trata de glicerina, que puede usarse sola o mezclada con uno o más polioles diferentes, en particular uno o más trioles diferentes.

10 La glicerina presenta, en particular, las ventajas de un origen biológico y de una ausencia de toxicidad para los seres vivos. Además, la glicerina es el principal residuo de la producción de biocombustibles, por lo que el procedimiento según la invención puede formar parte entonces de la valorización de residuos de la agricultura y la industria.

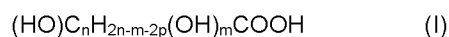
15 En realizaciones particulares de la invención, el medio de reacción contiene una concentración de entre 1 y 25 % en peso de poliol, con respecto al peso total del medio de reacción. Un intervalo de concentración de este tipo permite ventajosamente obtener, con una buena cinética de reacción, en un tiempo no superior a aproximadamente 50 horas, un polímero que presenta propiedades elásticas del caucho, cuyo grado es modulable en función de la concentración exacta de poliol en el medio de reacción, permitiendo así adaptar con precisión estas propiedades de la forma más adecuada posible a la aplicación prevista.

20 En este intervalo de concentración, más del 85 % en peso, e incluso en la mayoría de las configuraciones más del 90 % en peso del poliol presente en el polímero está implicado en la red de reticulación del polímero formado. Por esto se entiende que más del 85 % en peso, y más frecuentemente más del 90 % en peso, del poliol presente en el polímero está implicado en un enlace éster, a través de al menos una de sus funciones hidroxilo, dentro del polímero. Las otras moléculas de poliol, que no participan en enlaces covalentes dentro
25 del polímero, desempeñan un papel como plastificante para este último.

30 En realizaciones particulares de la invención, el medio de reacción contiene de 15 a 25 % en peso del poliol, con respecto al peso total del medio de reacción. Los presentes inventores descubrieron, de manera bastante sorprendente, que tal intervalo de concentración del poliol permite formar un polímero que tiene zonas cristalinas, donde el estado cristalino del polímero es aún más alto que la concentración inicial de poliol que es en sí misma alta. La presencia de tales zonas cristalinas hace que el polímero formado según el procedimiento según la invención sea especialmente interesante para numerosas aplicaciones.

35 Además, de manera bastante ventajosa, el módulo de almacenamiento (respuesta elástica en análisis mecánico dinámico (DMA)) de los polímeros formados mediante el procedimiento según la invención, medido a 50 °C, varía poco en el intervalo de 15 a 25 % en peso de poliol. Este módulo de almacenamiento corresponde entonces al módulo de elasticidad con una deformación baja de los materiales. A una temperatura de 50 °C, los materiales tienen un comportamiento similar al del caucho con un módulo de elasticidad del orden de un megapascal. La aplicación de la teoría de Flory sobre la elasticidad del caucho permite entonces estimar la
40 densidad de reticulación aparente de la red elastomérica, que es proporcional al módulo de elasticidad y que, por tanto, también es ventajosamente casi constante en el intervalo de 15 a 25 % en peso de poliol en el medio de reacción inicial.

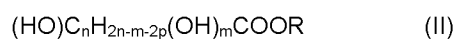
45 El ácido graso polihidroxilado utilizado en el procedimiento según la invención puede ser lineal o ramificado, es decir, estar compuesto de un ácido carboxílico con una cadena alifática lineal o ramificada que porta varias funciones hidroxilo, al menos una de las cuales se encuentra en la posición terminal de dicha cadena. El ácido graso polihidroxilado utilizado según la invención puede corresponder en particular a la fórmula general (I):



50 en la que:

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,
55 m es un número entero mayor que 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 y 3, preferiblemente igual a 0.

60 Los ésteres de ácido graso polihidroxilados que pueden usarse según la invención pueden responder en particular a la fórmula general (II):



65 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, 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.

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

Preferiblemente, el monómero es un éster metílico o etílico de un ácido graso polihidroxiado.

10 Las características preferentes de los ácidos grasos polihidroxiados que pueden usarse en el procedimiento según la invención se exponen en detalle a continuación. Las mismas características son transponibles de manera idéntica a los ésteres de un ácido graso polihidroxiado y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, eventualmente sustituida, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono.

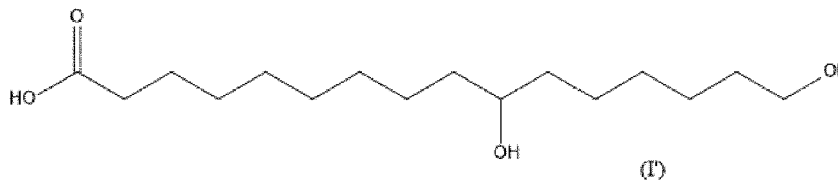
15 Preferiblemente, un ácido graso polihidroxiado utilizado como monómero en el procedimiento según la invención es un ácido graso dihidroxiado, es decir cuya cadena de carbono porta dos grupos hidroxilo, uno de los cuales está situado al final de la cadena. El ácido graso polihidroxiado porta preferiblemente una única función ácida.

20 Por lo tanto, en realizaciones particulares de la invención, un monómero usado en el procedimiento es un ácido graso dihidroxiado, preferiblemente con una única función ácida.

Los ejemplos de ácidos grasos polihidroxiados que pueden usarse como monómeros en el procedimiento según la invención son, sin limitación, el ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico o el ácido 9,10,18-trihidroxiocetadecanoico.

25

Preferiblemente es ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, de fórmula (I') siguiente:



35

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

40 El o los ácidos grasos polihidroxiados utilizados como monómeros en el procedimiento según la invención pueden sintetizarse químicamente. Estos pueden extraerse de otro modo de las plantas, más particularmente de la cutícula de las plantas, y aún más precisamente de la cutina, por método enzimático o por hidrólisis ácida o básica.

45 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.

50 Preferiblemente, el o los ácidos grasos polihidroxiados utilizados como monómeros en el procedimiento según la invención se extraen del tomate, lo que tiene la ventaja de una gran homogeneidad en la constitución de la cutina de una especie a otra, esta cutina tiene además un monómero constituyente en cantidad mayoritaria: el ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, que está presente en más de 80 % en peso.

55 Los residuos del procesamiento 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.

60 En realizaciones particulares de la invención, un monómero usado en el procedimiento según la invención se obtiene mediante despolimerización de cutina, preferiblemente cutina de tomate.

65 De otra manera, el o los ácidos grasos polihidroxiados utilizados como monómeros en el procedimiento según la invención pueden extraerse de otras plantas, como por ejemplo la manzana (*Malus pumila*), el naranjo amargo (*Citrus aurantium*), frijoles (*Vicia faba*), el cerezo (*Prunus avium*), arándano rojo grande (*Vaccinium macrocarpon*), el fruto de la vid (*Vitis vinifera*), la semilla de guisantes (*Pisum sativum*), frutos de grosella (*Ribes*

grosularia), papaya (*Malabar papaiarnarum*), hojas de agave (*Agave americana*), semillas de pomelo (*Citrus paradisi*), limón (*Citrus limon*), lima (*Citrus aurantifolia*), frutos del papayero (*Carica papaya*), cebolla (*Allium cepa*), arándano rojo europeo (*Vaccinium vitis idaea*), hojas de café (*Rubiaceae coffea*), los frutos de la rosa silvestre (*Rosa canina*), calabaza (*Cucurbita pepo*), etc.

5 Cualquier proceso para extraer cutina de las plantas, en particular la fragmentación del bagazo de tomate o de la piel del tomate, y cualquier proceso para despolimerizar esta cutina, para obtener el ácido graso polihidroxiado utilizado como monómero en el procesdimiento, se puede implementar según la invención. Esquemáticamente, estos métodos incluyen la fragmentación de los restos de tomate u otros elementos
10 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.

15 Un ejemplo de un método que se puede implementar para este propósito se describe en el documento WO 2015/028299. Este método comprende, esquemáticamente, el tratamiento térmico de la piel del 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. Luego se filtra la solución y después se acidifica, en particular con ácido clorhídrico a una concentración entre 12 M y 6 M.
20 Después de la centrifugación, por ejemplo, de 10 000 a 14 000 rpm durante 15 a 20 minutos, el residuo se lava, por ejemplo, con agua desmineralizada y luego, 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
25 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,
30 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.

35 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. Esta composición, que contiene también compuestos fenólicos y carotenoides que absorben a 380, 288 y 225 nm, así como otras sustancias en pequeñas cantidades, en particular compuestos fenólicos en una concentración de aproximadamente 0,5 a 3
40 % en peso, se puede usar ventajosamente directamente en el procedimiento según la invención.

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
45 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
50 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.

55 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 obtenidos al final de la reacción de transesterificación se pueden purificar añadiendo agua al medio de reacción y luego centrifugando.
60

En realizaciones particulares de la invención, la preparación del medio de reacción comprende mezclar un poliol con una composición resultante de la despolimerización de cutina, preferiblemente cutina de tomate o cutina de manzana. Esta composición, preferiblemente rica en ácidos grasos dihidroxilados, contiene preferiblemente al menos 20 %, preferiblemente al menos 80 % en peso del monómero con respecto al peso
65 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.

5 En realizaciones particulares de la invención, esta composición resultante de la despolimerización de la cutina contiene preferiblemente al menos 20 %, preferiblemente al menos 80 % en peso del monómero con respecto al peso total de la composición.

El monómero es preferiblemente un ácido graso dihidroxilado. Preferiblemente, el medio de reacción está constituido sustancialmente sólo de una composición de este tipo y del polioli.

10 Este medio de reacción, y el elastómero que permite formar, son preferiblemente de origen totalmente biológico.

En realizaciones particulares de la invención, la relación molar entre el polioli, en particular glicerina, y el o los monómeros o la composición resultante de la polimerización de la cutina en el medio de reacción, está entre 0,16 y 1,04. Cuando el monómero está contenido en una composición resultante de la despolimerización de la cutina, esta relación se aplica entre el polioli, en particular la glicerina, y esta composición, cuyo número de moles se determina entonces asimilando su masa molar a la del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico.

20 La etapa de preparación del medio de reacción del procedimiento según la invención se realiza preferiblemente a una temperatura superior o igual a 50 °C. Esta característica facilita ventajosamente una mezcla homogénea del monómero y del polioli, tanto más cuando el medio de reacción está libre de disolvente.

Las condiciones de operación implementadas durante la etapa de calentamiento se eligen preferiblemente de manera que no provoquen la evaporación del polioli presente en el medio de reacción.

25 En realizaciones particulares de la invención, la etapa de calentamiento se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de entre 120 y 200 °C, en particular a una temperatura de aproximadamente 150 °C. La temperatura aplicada durante la fase inicial de la etapa de calentamiento, definida preferiblemente como la fase que tiene lugar antes de que se alcance el punto de gelificación del polímero, puede ser idéntica o diferente en comparación con la temperatura aplicada durante la segunda fase de la etapa de calentamiento que se define como la fase que tiene lugar después de la fase inicial, hasta el final de la etapa de calentamiento.

35 La etapa de calentamiento se lleva a cabo preferiblemente durante una duración de al menos 4 horas, preferiblemente entre 4 y 60 horas y preferiblemente entre 5 y 28 horas, por ejemplo, entre 22 y 28 horas.

En particular, la fase inicial de la etapa de calentamiento se puede llevar a cabo durante una duración preferiblemente entre 30 y 5 horas, preferiblemente entre 1 y 3 horas, en particular una duración de aproximadamente 90 minutos.

40 Como se ha explicado antes, la fase inicial de la etapa de calentamiento se lleva a cabo a una presión entre 0 y 900 mbar, preferiblemente entre 100 y 900 mbar, y preferiblemente entre 400 y 800 mbar. Esta característica no sólo favorece la evaporación del agua formada fuera del medio de reacción y, por tanto, la cinética de la reacción de esterificación del polioli con el ácido graso ω -hidroxilado, sino que también permite, de forma bastante sorprendente, maximizar los porcentajes en peso de monómero y de polioli esterificados, es decir implicados en un enlace éster dentro del polímero formado, así como las propiedades elásticas de este polímero. En particular, el uso de una presión inferior a 100 mbar provoca la evaporación del polioli, en particular glicerina, fuera del medio de reacción, y da como resultado la formación de un polímero cuyas propiedades elásticas del caucho son menos satisfactorias que cuando la presión aplicada es superior o igual a 200 mbar; y el uso de una presión superior a 900 mbar reduce las tasas de esterificación del polioli y del monómero presente. En el intervalo de 0 a 900 mbar, en general, se observa que cuanto menor es la presión aplicada, menor es el grado de funciones hidroxilo libres en el polímero formado mediante el procedimiento según la invención, lo que se puede asegurar fácilmente mediante análisis del polímero formado por espectroscopia infrarroja, mediante observación de la banda correspondiente a los grupos hidroxilo libres, a 3500 cm^{-1} . Además, en cuanto a la naturaleza de estas funciones hidroxilo libres, cuando la presión reducida aplicada está dentro del rango de valores preferentes recomendados por la invención, en los casos en que el monómero sea un ácido graso dihidroxilado, la proporción relativa en el polímero de fragmentos del monómero en el que todas las funciones hidroxilo están esterificadas no supera el 80 %, y preferiblemente el 70 %. Los presentes inventores han descubierto que cuanto mayor es la proporción relativa en el polímero de fragmentos de ácidos grasos en los que todas las funciones hidroxilo están esterificadas, peores son las propiedades del caucho de estos últimos. Además, la proporción relativa de fragmentos del monómero en los que quedan funciones hidroxilo secundarias libres es inferior o igual a 40 %, lo que resulta ventajoso también desde el punto de vista de las propiedades elásticas del polímero.

65 Preferiblemente, el método según la invención comprende, durante la etapa de calentamiento, antes de alcanzar el punto de gelificación de dicho 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. 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 preconice 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.

La segunda fase de la etapa de calentamiento se puede llevar a cabo durante una duración adecuada para obtener el grado de reticulación deseado para el elastómero. Esta duración es preferiblemente de al menos 4 horas, y preferiblemente de entre 4 y 48 horas, por ejemplo, de aproximadamente 24 horas. Preferiblemente, no se añade ningún reactivo u otra sustancia al medio de reacción antes o durante la segunda fase de la etapa de calentamiento. Preferiblemente, las condiciones de operación implementadas durante la etapa de calentamiento se eligen para obtener una tasa de reticulación del polímero superior o igual a 50 %, en particular entre 50 y 90 %.

El procedimiento según la invención permite ventajosamente formar un elastómero cuyas propiedades, en particular la elasticidad y la temperatura de transición vítrea, pueden modularse en función, en particular, del nivel de polioliol utilizado, preferiblemente de glicerina, en particular la glicerina en este polímero juega tanto el papel de monómero constituyente del polímero como el de plastificante, y dependiendo del valor de la presión reducida aplicada durante la etapa de calentamiento y de la duración de la aplicación de esta presión reducida.

Según un segundo aspecto, la invención se refiere a un polímero de tipo poliéster, hidrófobo, susceptible de ser obtenido mediante un procedimiento según la invención.

Una unidad monomérica de este polímero es un ácido graso polihidroxilado.

Este polímero puede estar formado en particular a partir de al menos un polioliol y al menos un ácido graso polihidroxilado, o a partir de un éster de un ácido graso tal como se ha definido anteriormente, en particular a base de glicerina y de ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, y dado el caso, de otros monómeros.

Tiene una elasticidad gomosa que varía según la tasa de polioliol, particularmente de glicerina, que forma parte de su composición. Este polímero, que puede describirse como elastómero, es especialmente más elástico porque contiene más polioliol, en particular glicerina.

Su temperatura de transición vítrea puede variar entre -12,5 y -25 °C, dependiendo de su contenido de polioliol, particularmente de glicerina. Esta temperatura de transición vítrea se mide mediante análisis de entalpía diferencial (AED o calorimetría diferencial de barrido (DSC del inglés Differential Scanning Calorimetry)), que comprende la aplicación de un barrido de temperatura a una muestra de polímero, a una temperatura de -50 °C hasta una temperatura de 80 °C con una rampa de aumento de temperatura de 3 °C/min. Este análisis se realiza preferiblemente sobre una cantidad de polímero de 10 mg, colocada en una cápsula hermética de aluminio.

El polímero según la invención tiene un peso molecular muy elevado y una tasa de reticulación de entre 50 y 90 %. Esta tasa de reticulación, que se define como el grado de funciones hidroxilo del monómero que están comprometidas en un enlace éster dentro del polímero, puede determinarse de cualquier manera habitual en sí misma, en particular marcando las funciones hidroxilo libres del polímero. En otras palabras, el polímero según la invención es tal que el grado de funciones hidroxilo portadas por la unidad monomérica, que están libres, está entre 10 y 50 %. Este grado de funciones hidroxilo libres puede determinarse por sí mismo de cualquier manera convencional para los expertos en la técnica. Por ejemplo, se puede determinar mediante marcado químico de las funciones hidroxilo libres dentro del polímero, este marcado es resistente a procesos de despolimerización del polímero, por ejemplo mediante etificación bencílica, como se describe en la publicación de Philippe y otros, 2016, Plant Physiology, DOI:10.1104/pp.15.01620; luego despolimerización y medición de las proporciones respectivas, en los monómeros así liberados, de las funciones hidroxilo marcadas, que por lo tanto no estaban involucradas en enlaces covalentes en el polímero, y de las funciones hidroxilo no marcadas, que por lo tanto estaban involucradas en enlaces covalentes en el polímero.

Este polímero es insoluble en la mayoría de los disolventes, incluidos agua, etanol, metanol, isopropanol, cloroformo, diclorometano, dimetilsulfóxido y tetrahidrofurano, o cualquier mezcla de los mismos. En esto se diferencia de los polímeros dendríticos, que son solubles en muchos disolventes. En la presente descripción, el término "insoluble" significa el hecho de que el porcentaje en peso de polímero no solubilizado en un volumen

de disolvente en el que se sumerge, después de agitar durante 18 horas a temperatura ambiente, es superior a 85 %.

5 Un ejemplo de la arquitectura de este polímero se muestra en la Figura 1, para el caso en el que el monómero es ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico y el polioli es glicerina. Este polímero comprende fragmentos del ácido graso dihidroxilado en los que las funciones hidroxilo están ambas esterificadas, fragmentos en los que permanecen las funciones hidroxilo primarias libres y fragmentos en los que permanecen las funciones hidroxilo secundarias libres.

10 La proporción relativa de cada uno de estos fragmentos en el polímero puede determinarse por sí mismo de cualquier manera convencional. Por ejemplo, se puede aplicar el método descrito en la publicación de Philippe y otros, en *Plant Physiology*, 2016, 170, 807-820. Brevemente, este método consiste en marcar las funciones hidroxilo libres del polímero, realizar su despolimerización, separar los fragmentos de monómero obtenidos y analizarlos para evaluar la presencia y el tipo de funciones hidroxilo marcadas. Como ejemplo de protocolo experimental que se puede aplicar, se mezclan 5 mg de polímero en un tubo de vidrio tapado durante 24 h con 15 50 mg de triflato de 2-benciloxi-1-metilpiridinio y 6 mg de óxido de magnesio en 1 ml de tri-fluorotolueno a 90 °C. A continuación, se aclara el polímero con diclorometano y se seca. Luego, el polímero marcado se despolimeriza usando una base débil, como metanolato de sodio a 0,5 M, en metanol anhidro. Esta despolimerización se puede llevar a cabo durante 16 h a 60 °C. Se toma una alícuota de esta fracción y se 20 inyecta para su análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) después de la siliación.

Preferiblemente, la proporción relativa en el polímero de fragmentos de ácidos grasos en los que ambas funciones hidroxilo están esterificadas no excede el 80 %, y preferiblemente el 70 %. Los presentes inventores han descubierto que cuanto mayor es la proporción relativa de fragmentos del ácido graso en el que las 25 funciones hidroxilo están esterificadas en el polímero, peores son las propiedades de caucho de este último. Una proporción relativa superior al 80 %, que indica la presencia en el polímero de una cantidad significativa de cadenas ramificadas, está asociada a propiedades de caucho insuficientes y, en particular, a una capacidad de estiramiento muy baja del polímero.

30 El polímero según la invención procede preferiblemente de materias primas recicladas y es él mismo reciclable.

Este polímero debido, al modularidad de sus propiedades, puede utilizarse para múltiples y variadas 35 aplicaciones.

En realizaciones particulares de la invención, el polímero tiene al menos una, preferiblemente varias, de las siguientes características:

- presenta zonas cristalinas,
- 40 - tiene una temperatura de fusión superior o igual a 40 °C, más particularmente entre 40 °C y 42 °C,
- tiene un módulo de almacenamiento (respuesta elástica en análisis mecánico dinámico) a 50 °C de entre 1,4 y 1,6 MPa,
- tiene una temperatura de relajación mecánica inferior a 2 °C,
- tiene un módulo de Young de entre 1,10 y 1,20 MPa,
- 45 - tiene una tensión de rotura de entre 1,2 y 1,6 MPa.

El polímero también tiene un alargamiento de rotura superior al 100 %, e incluso superior al 150 %.

50 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 25, en las que:

La Figura 1 muestra un ejemplo de arquitectura de un polímero según la invención, obtenido a partir de 55 glicerina y ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico.

La Figura 2 representa una gráfica que muestra el porcentaje en peso, con respecto al peso inicial de glicerina en el medio de reacción, de glicerina esterificada al final de la implementación de un procedimiento según la invención para preparar un polímero a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de 60 cutina de tomate, dependiendo del contenido de masa inicial de la glicerina en el medio de reacción.

La Figura 3 representa una gráfica que muestra el porcentaje en peso, con respecto al peso inicial de ácidos grasos en el medio de reacción, de ácidos grasos esterificados al final de la ejecución de un procedimiento según la invención de preparación de un polímero a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de la cutina de tomate, dependiendo del contenido másico inicial de glicerina en el medio de reacción.

La Figura 4 muestra los espectros obtenidos mediante espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier, respectivamente, para un polímero preparado mediante un procedimiento según la invención, a 65 partir de glicerina y una composición oleosa extraída de cutina de tomate, con un contenido en masa inicial

de 25 % de glicerina ("PG25 %"), en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento; y para esta composición oleosa extraída de la cutina de tomate ("CH").

La Figura 5 muestra una ampliación de un área de los espectros de la Figura 4.

5 La Figura 6 muestra una ampliación de un área de los espectros obtenidos mediante espectroscopia infrarroja mediante transformada de Fourier, para polímeros preparados mediante procesos según la invención, a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de cutina de tomate, con un contenido másico inicial de glicerina de 15 %, en donde se aplicó presiones respectivas de 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

10 La Figura 7 representa un gráfico de barras que muestra, para un polímero comparativo sin glicerina ("PG0 %") y para polímeros preparados mediante procedimientos de acuerdo con la invención a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de cutina de tomate, con contenidos en masa iniciales de glicerina respectivamente de 5 a 25 % ("PG5 %" a "PG25 %"), en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento, las proporciones relativas en los polímeros de los fragmentos derivados del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico completamente esterificado (IIIa), esterificados únicamente en la función hidroxilo primaria (IIIc) y esterificados únicamente en la función hidroxilo secundaria (IIIb).

20 La Figura 8 representa un gráfico de barras que muestra, para polímeros preparados mediante procedimientos según la invención a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de cutina de tomate, con un contenido másico inicial de glicerina de 15 %, presiones respectivas de 0, 200, 400, 600, en donde se aplicaron 800 y 1000 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento, las proporciones relativas en los polímeros de los fragmentos derivados del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico (IIIa) completamente esterificado, esterificados únicamente en la función hidroxilo primaria (IIIc) y esterificados únicamente en la función hidroxilo secundaria (IIIb).

25 La Figura 9 representa un gráfico de barras que muestra, para polímeros preparados mediante procesos según la invención a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de cutina de tomate, con contenidos en masa iniciales de glicerina respectivamente de 5 a 25 % ("PG5 %" a "PG25 %"), en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento, las proporciones relativas en los polímeros de los fragmentos derivados del glicerina completamente esterificados (IVa), esterificados en las funciones hidroxilo en la posición 1 o 3 únicamente (IVb) y esterificados sobre la función hidroxilo en la posición 2 únicamente (IVc).

30 La Figura 10 representa una gráfica que muestra las temperaturas de transición vítrea, medidas por DSC, de polímeros preparados mediante procedimientos según la invención, a partir de glicerina y de una composición oleosa extraída de la cutina de tomate, en función del contenido en masa inicial de glicerina en el medio de reacción, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

35 La Figura 11 representa un gráfico que muestra las temperaturas de relajación mecánica, medidas por DMA, de polímeros preparados mediante procedimientos según la invención, a partir de glicerina y de una composición oleosa extraída de cutina de tomate, en función del contenido en masa inicial de glicerina en el medio de reacción, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

40 La Figura 12 muestra la forma y dimensiones de las probetas utilizadas para los ensayos de tracción destinados a determinar las propiedades mecánicas de los polímeros según la invención.

45 La Figura 13 muestra el módulo de Young medido para probetas formadas a partir de polímeros según la invención en función del contenido másico inicial de glicerina en el medio de reacción, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

La Figura 14 muestra la tensión de rotura máxima medida para probetas formadas a partir de polímeros según la invención en función del contenido másico inicial de glicerina en el medio de reacción, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

50 La Figura 15 muestra el porcentaje de deformación de rotura medido para probetas formadas a partir de polímeros según la invención en función del contenido másico inicial de glicerina en el medio de reacción, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

La Figura 16 muestra la curva obtenida por DSC para un polímero preparado a partir de una composición oleosa extraída de cutina de tomate, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

55 La Figura 17 muestra la curva obtenida por DSC para un polímero preparado mediante un procedimiento según la invención a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de cutina de tomate, con un contenido másico inicial de glicerina del 15 %, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

60 La Figura 18 muestra la curva obtenida por DSC para un polímero preparado mediante un procedimiento según la invención a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de cutina de tomate, con un contenido másico inicial de glicerina del 25 %, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

65 La Figura 19 muestra el espectro XRD de un polímero preparado a partir de una composición oleosa extraída de cutina de tomate, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

La Figura 20 muestra el espectro XRD de un polímero preparado mediante un procedimiento según la invención a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de cutina de tomate, con un contenido másico inicial de glicerina del 25 %, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

5 La Figura 21 muestra espectros XRD obtenidos para polímeros preparados a partir de una composición oleosa extraída de cutina de tomate y un contenido másico de glicerina en el medio de reacción del 15 %, aplicando una presión de 400 mbar de acuerdo con la invención, o 1000 mbar, durante la etapa de calentamiento.

10 La Figura 22 muestra los espectros XRD obtenidos para una composición oleosa extraída de cutina de tomate (en A/) y para el polímero obtenido de acuerdo con la invención a partir de esta composición oleosa y glicerina con un contenido másico del 20 %, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la etapa de calentamiento (en B/).

15 La Figura 23 muestra una gráfica que representa, por un lado, el módulo de almacenamiento a 50 °C, y, por otro lado, la densidad de reticulación aparente, en función del contenido másico inicial de glicerina en el medio de reacción, para polímeros preparados mediante un procedimiento según la invención a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de la cutina del tomate, en donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento.

20 La Figura 24 muestra un gráfico que representa la relación “módulo de almacenamiento/módulo de almacenamiento a presión atmosférica” (relación E'/E_{atm}), en función de la presión aplicada durante la etapa de calentamiento de un procedimiento según la invención que utiliza glicerina y una composición oleosa extraída de la cutina de tomate, con un contenido másico inicial de glicerina del 25 %.

25 La Figura 25 muestra los espectros obtenidos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, respectivamente para un polímero preparado mediante un procedimiento según la invención, a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de cutina de manzana, con un contenido másico inicial de 10 % de glicerina (“PPG10 %”) e donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la fase inicial de la etapa de calentamiento; y para esta composición oleosa extraída de cutina de manzana (“CHP”).

Experimento 1- Cutina de tomate

30 Preparación de una composición que contiene un ácido graso ω-hidroxilado a partir de bagazo de tomate.

Un procedimiento para preparar un elastómero de acuerdo con la invención se lleva a cabo de la siguiente manera, a partir de glicerina y una composición oleosa extraída de la cutina de tomate.

35 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.

40 200 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 μm), 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 una composición oleosa compuesta principalmente de ácidos grasos (más de 85 % en peso), así como de pequeñas cantidades de pigmentos no identificados, entre ellos sustancias colorantes que absorben a 300, 288 y 225 nm. Un análisis de esta composición mediante cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas GC-MS/FID muestra que la fracción de ácidos grasos de esta composición oleosa tiene un contenido de ácidos grasos ω-hidroxilados superior a 90 %. La composición centesimal másica de la fracción de ácidos grasos de la composición oleosa así obtenida se indica en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Constituyente	Contenido en el extracto (%)
Ácido p-cumárico	0,9
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 dihidroioctanoico	0,28

El ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico es el constituyente ampliamente mayoritario de esta composición oleosa, de la cual representa casi el 90 % del peso de la fracción mayoritaria.

Preparación de polímeros a base de la composición oleosa y glicerina.

5 La cantidad deseada de la composición oleosa obtenida se introduce en un molde de acero inoxidable, de dimensiones 4x4 cm, recubierto de teflón. El conjunto se precalienta en un horno (Thermo Scientific FB65500) a 60 °C durante 5 min. A continuación, se introduce en el molde la cantidad deseada de glicerina, esta cantidad varía entre 5 y 25 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de glicerina y de la composición oleosa, que en estos ejemplos se fija en 1,8 g.

Como ejemplo comparativo, se realiza un experimento con la composición oleosa sola, sin añadir glicerina.

Las diferentes cantidades de glicerina utilizadas se indican en la Tabla 2 a continuación.

15

Tabla 2- * el número de moles de ácidos grasos se determina considerando que la composición oleosa contiene sólo ácidos grasos, todos de la misma masa molar que el ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico. No se introduce ningún otro compuesto, en particular ningún catalizador o disolvente, en el medio de reacción.

20

Polímero	PG0 %	PG5 %	PG10 %	PG15 %	PG20 %	PG25 %
Porcentaje en masa de glicerina en el medio de reacción (%)	0	5	10	15	20	25
Relación molar de glicerina/ácidos grasos*	0	0,16	0,35	0,55	0,78	1,04
Moles de glicerina: moles de ácidos grasos*	/	1: 6,2	1: 2,9	1: 1,8	1: 1,3	1: 0,96

25

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

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

40 Se llevan a cabo diferentes experimentos con diferentes valores de presión: 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mbar. La presión en el horno se lleva a la presión atmosférica al final de esta fase inicial, justo antes de alcanzar el punto de gelificación del polímero, y las burbujas que se han formado en el medio de reacción se eliminan mediante agitación manual, cada 5 min durante 20 min.

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.

45 Al final de esta etapa de calentamiento, se retira el molde del horno y se enfría en un baño de hielo. Se obtiene un polímero sólido que, en los ejemplos con glicerina, tiene propiedades de deformación elástica. Este polímero tiene una arquitectura, un ejemplo de la cual se muestra en la Figura 1. Se formaron enlaces tipo éster entre grupos de ácido carboxílico de ácidos grasos y grupos hidroxilo de ácidos grasos hidroxilados y glicerina.

50 Análisis de la tasa de esterificación de los reactivos iniciales.

Para cada uno de los polímeros formados se determina el porcentaje de glicerina esterificada y el porcentaje de ácidos grasos esterificados. Se considera que un compuesto está esterificado cuando al menos una de sus funciones está involucrada en un enlace éster dentro del polímero.

55

60 Para ello se sumergen 5 mg de polímero en 1 ml de metanol durante 16 h, a temperatura ambiente y con agitación, para recuperar la glicerina y los ácidos grasos no esterificados. Se toma una alícuota de esta fracción de metanol que contiene glicerina y ácidos grasos libres y se inyecta en GC-MS después de la siliación. En segundo lugar, el polímero "lavado", es decir que contiene sólo glicerina y ácidos grasos esterificados, se despolimeriza utilizando una base débil (metanolato de sodio 0,5 M) en metanol anhidro. Esta despolimerización se lleva a cabo durante 16 h, con agitación a temperatura ambiente. Para completar la despolimerización, la mezcla se calienta durante 2 h a 60 °C. Se toma una alícuota de esta fracción y se inyecta en GC-MS después de la siliación. Los diferentes contenidos de glicerina y ácidos grasos se determinan mediante estándares internos.

65

Los resultados obtenidos, en términos de % de producto esterificado en función del contenido en peso del medio de reacción inicial en glicerina, se muestran en la Figura 2 para la glicerina y en la Figura 3 para los ácidos grasos. Se observa que, tanto para la glicerina como para los ácidos grasos, el contenido en peso de los compuestos implicados en un enlace éster dentro del polímero es superior al 85 %.

5

Análisis de polímeros por espectroscopia infrarroja.

Los polímeros obtenidos, así como la composición oleosa inicial, se analizan mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Para ello se utiliza un espectrómetro Nicolet MAGNA-IR 550 comercializado por Thermo Scientific, controlado por el software OMNIC®. La resolución se fija en 2 cm^{-1} y se realizan 30 adquisiciones por cada espectro.

10

Los espectros obtenidos, para la composición oleosa inicial (CH) y, a modo de ejemplo, el polímero PG25 % (contenido inicial en glicerina de 25 %) obtenido a una presión reducida de 400 mbar, se muestran en la Figura 4. La Figura 5 muestra una ampliación de un área de estos espectros.

15

Estos espectros muestran claramente la naturaleza de poliéster del polímero PG25 % formado de acuerdo con la invención. Como podemos observar, la composición oleosa inicial presenta claramente una intensa banda carbonilo monomodal centrada alrededor de 1705 cm^{-1} , característica de los ácidos. Para el elastómero PG25 %, se observa claramente el desplazamiento de esta banda a una longitud de onda característica de los ésteres, de 1731 cm^{-1} . La banda de éster carbonílico está dividida con un hombro a 1715 cm^{-1} lo que refleja la formación de enlaces de hidrógeno con grupos hidroxilo no esterificados (ácidos grasos hidroxilados y/o glicerina). La disminución de la banda característica de los hidroxilos, a 3500 cm^{-1} , entre el espectro de la composición oleosa inicial y el del elastómero PG25 %, confirma además la esterificación de los grupos hidroxilo de los ácidos grasos hidroxilados.

20

25

Se obtienen espectros similares para todos los polímeros preparados, cualquiera que sea el nivel inicial de glicerina utilizado y cualquiera que sea la presión aplicada.

Estos resultados demuestran en particular que es posible evaluar y controlar en tiempo real durante la cinética tiempo-temperatura el nivel de polimerización siguiendo la intensidad de la banda de éster carbonílico a 1731 cm^{-1} , en relación con la intensidad de la banda de carbonilo no esterificado (carboxilato) a 1705 cm^{-1} .

30

La Figura 6 muestra una ampliación de un área de estos espectros, centrada en la banda característica de las funciones hidroxilo, para el ejemplo particular del polímero PG15 % (contenido inicial de glicerina de 15 %), en todos los valores de presión ensayados. Se observa que la intensidad de la banda característica de los grupos hidroxilo disminuye con el valor de la presión aplicada durante la etapa de calentamiento. Esto demuestra que cuanto menor es la presión aplicada en el dispositivo, menor es el número de funciones hidroxilo libres en el polímero. La presión de 1000 mbar da un grado de funciones hidroxilo no esterificadas insatisfactorio.

35

40

Se obtienen resultados comparables con todos los demás contenidos iniciales de glicerina probados.

Análisis de la naturaleza de los grupos hidroxilo esterificados.

Para cada polímero formado se determina también la proporción relativa de los grupos hidroxilo del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico que han sido esterificados.

45

Para este propósito, como se explicó anteriormente, se aplica el método descrito en la publicación de Philippe y otros, en Plant Physiology, 2016, 170, 807-820. Se mezclan 5 mg de polímero 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, el polímero se enjuaga con diclorometano y se seca. Luego el polímero marcado se despolimeriza 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 en fase gaseosa acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS) después de la siliación.

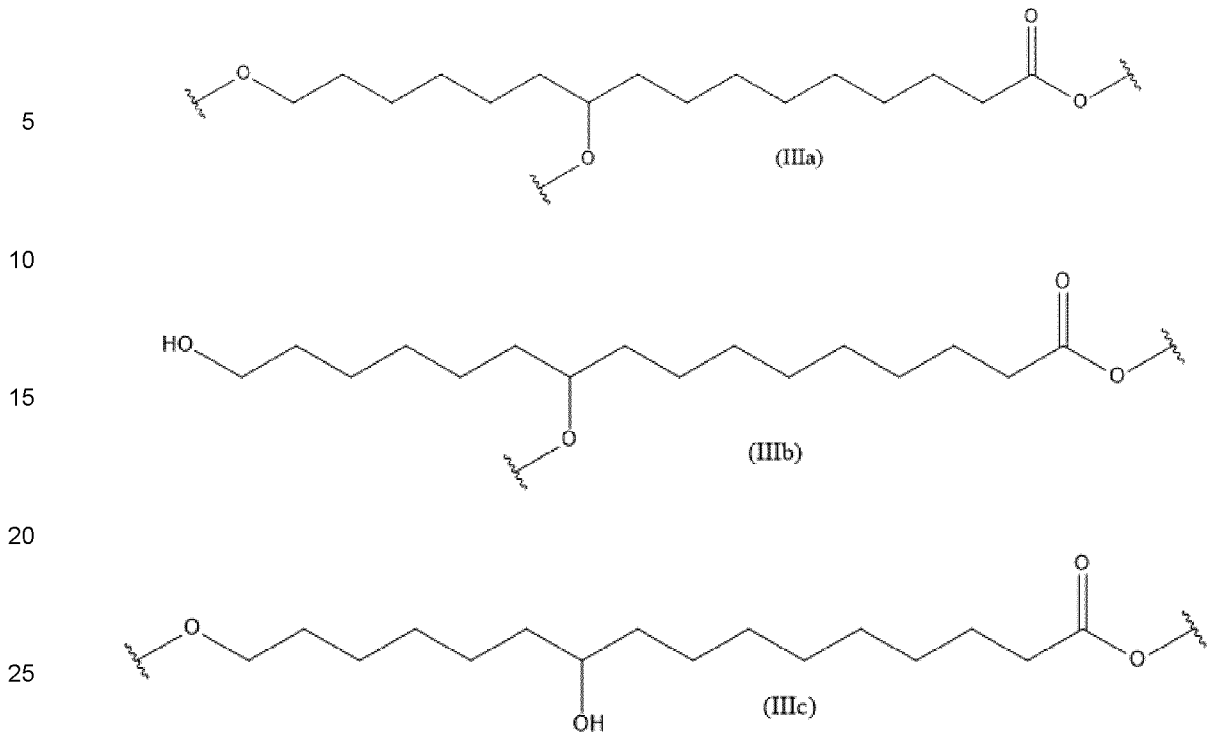
50

55

Se determinan así, para cada polímero obtenido, las proporciones en peso relativas de los fragmentos correspondientes al: ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico esterificado al nivel de sus dos funciones hidroxilo, de fórmula (IIIa) siguiente; ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico esterificado únicamente al nivel de su función hidroxilo secundaria, de fórmula (IIIb) siguiente; ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico esterificado únicamente al nivel de su función hidroxilo primaria, de fórmula (IIIc) siguiente.

60

65



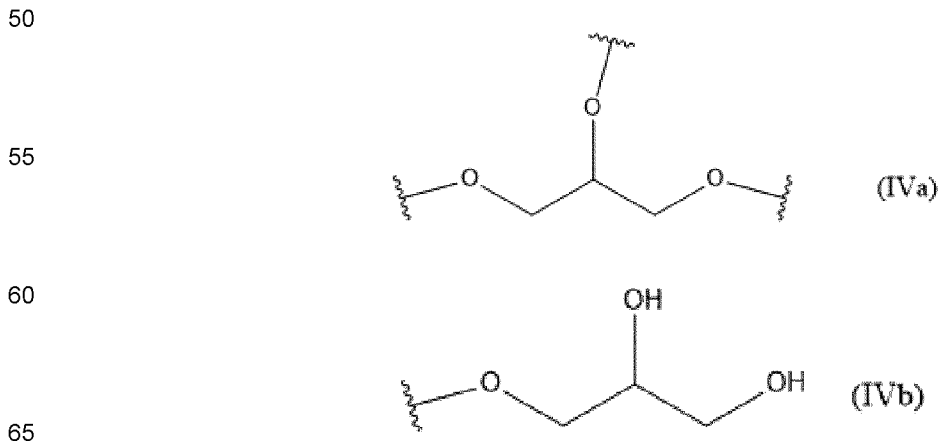
30 Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7, para los polímeros formados a una presión de 400 mbar. Se observa que el patrón de esterificación de los grupos hidroxilo del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico es diferente dependiendo del contenido másico inicial de glicerina. Los grupos hidroxilo primarios, es decir situados al final de la cadena, en posición ω , son los que más participan en las reacciones de esterificación/reticulación, en comparación con los grupos hidroxilo secundarios, situados en el centro de la cadena del ácido graso.

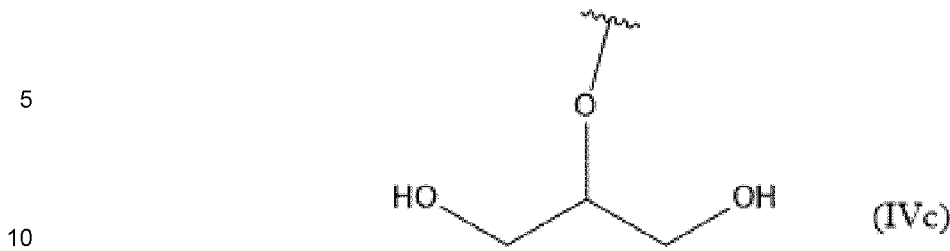
35 Además, para todos los polímeros obtenidos a partir de glicerina, la proporción de fragmentos cuyas dos funciones hidroxilo están esterificadas es inferior a 70 %.

40 La Figura 8 muestra los resultados obtenidos para los polímeros PG15 %, para todos los valores de presión probados. A un valor de 0 mbar la proporción de fragmentos cuyas dos funciones hidroxilo están esterificadas es superior a 80 %, lo que no es satisfactorio. Las proporciones relativas asociadas a las propiedades mecánicas más ventajosas del polímero se obtienen para presiones entre 400 y 800 mbar.

45 Para cada polímero formado se determina también la proporción relativa de los grupos hidroxilo de glicerina que han sido esterificados.

Se determinan así, para cada polímero obtenido, las proporciones en peso relativas de los fragmentos correspondientes a: la glicerina esterificada al nivel de sus tres funciones hidroxilo, de fórmula (IVa) siguiente; glicerina esterificada al nivel de sus funciones hidroxilo en la posición 1 o 3 únicamente, de fórmula (IVb) siguiente; glicerina esterificada al nivel de su función hidroxilo en la posición 2 únicamente, de fórmula (IVc) siguiente.





15 Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 9, para los polímeros obtenidos a una presión de 400 mbar. Se observa que, para todos los polímeros obtenidos a partir de glicerina, la proporción de fragmentos derivados de glicerina donde todas las funciones hidroxilo están esterificadas es ampliamente mayoritaria.

20 Análisis de la temperatura de transición vítrea de los polímeros.

La temperatura de transición vítrea de los polímeros formados se mide mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

25 Para ello se utiliza un calorímetro DSC-Q100. Se colocan muestras de aproximadamente 10 mg en cápsulas de aluminio herméticas. Estas cápsulas se enfrían a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego se calientan hasta $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de aumento de temperatura de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

30 Los resultados obtenidos, expresados en términos de temperatura de transición vítrea medida así en función del contenido másico inicial de glicerina en el medio de reacción, se muestran en la Figura 10, para los polímeros obtenidos a 400 mbar. Se puede observar que la temperatura de transición vítrea de los polímeros según la invención está entre $-12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que, para el polímero formado sin glicerina, ésta es sustancialmente igual a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Se obtienen resultados similares para los demás valores de presión ensayados entre 0 y 900 mbar.

35 Análisis de la temperatura de relajación mecánica de los polímeros

La temperatura de relajación mecánica de los polímeros formados 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 caucho. Se analizaron muestras de cada polímero con un espesor de 1 mm, una altura de 15 mm y un ancho de 4 mm de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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.

40 Los resultados obtenidos, expresados en términos de temperatura de relajación mecánica así medida en función del contenido másico inicial de glicerina en el medio de reacción, se muestran en la Figura 11, para los polímeros obtenidos a 400 mbar. Se obtienen resultados similares para los otros valores de presión probados entre 0 y 900 mbar.

45 Análisis de propiedades mecánicas de los polímeros

Los polímeros obtenidos se someten a un ensayo de tracción en un banco de tracción MTS Criterion®, conducido por el software TestWorks®4. Para ello se fabrican probetas de la forma y dimensiones indicadas en la Figura 12, y espesor 1 mm. El desplazamiento se define en $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La prueba se realiza a temperatura ambiente.

50 La Figura 13 muestra el módulo de Young medido en función del contenido másico inicial de la glicerina en el medio de reacción, para los polímeros obtenidos a 400 mbar. Estos resultados muestran que, para todos los polímeros según la invención, preparados a partir de glicerina, el módulo de Young es menor que el medido para el polímero comparativo preparado sin usar glicerina.

55 La Figura 14 muestra la tensión de rotura máxima medida en función del contenido másico inicial de glicerina en el medio de reacción, para los polímeros obtenidos a 400 mbar. Estos resultados muestran que, para todos los polímeros según la invención, preparados a partir de glicerina, la tensión de rotura máxima es menor que la medida para el polímero comparativo preparado sin usar glicerina.

60 La Figura 15 muestra el porcentaje de deformación de rotura medido en función del contenido másico inicial de glicerina en el medio de reacción, para los polímeros obtenidos a 400 mbar. Estos resultados muestran que, para todos los polímeros de acuerdo con la invención, preparados a partir de glicerina, el % de deformación de rotura es mucho mayor que el medido para el polímero comparativo preparado sin usar glicerina.

Todos estos resultados demuestran una buena capacidad de estiramiento de los polímeros según la invención.

Se obtienen resultados similares para los demás valores de presión ensayados entre 0 y 900 mbar.

5 Prueba de solubilidad

Una muestra de cada uno de los polímeros obtenidos se somete a una prueba de solubilidad en los siguientes disolventes diferentes: agua, metanol, etanol, isopropanol, cloroformo, tetrahidrofurano, diclorometano, dimetilsulfóxido. Para ello, se sumergen 10 mg de cada muestra en 1 ml de disolvente y luego se agita el conjunto durante 18 h a temperatura ambiente. Luego se determina el porcentaje en peso de materia insoluble, con respecto al peso de la materia inicial, para cada par de muestras de disolvente.

Como ejemplo, los resultados obtenidos para el polímero PG5 % obtenido con la aplicación de una presión de 400 mbar durante la etapa de calentamiento se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Disolvente	Porcentaje en peso de materia insoluble (%)
Agua	94,5
Metanol	89,1
Etanol	91,1
Isopropanol	94,1
Cloroformo	91,6
Tetrahidrofurano	92,4
Diclorometano	91
Dimetilsulfóxido	99,1

Se obtienen resultados similares para los otros polímeros según la invención.

30 Análisis de cristalinidad

Los polímeros obtenidos aplicando una presión de 400 mbar durante la etapa de calentamiento se analizan mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) según el protocolo indicado anteriormente. Los resultados se muestran en la Figura 16 para el polímero PG0 %, en la Figura 17 para el polímero PG15 % y en la Figura 18 para el polímero PG25 %. Se observa, para contenidos másicos iniciales de glicerina superiores o iguales a 15 % en peso, la presencia de un pico de fusión indicativo de una estructura cristalina.

Estos resultados se confirman mediante un análisis de difracción de rayos X (DRX) de estos polímeros, utilizando un difractómetro de rayos X Bruker D8 equipado con un detector Vantée 500. La radiación de rayos X, Cu K α 1 (=0,15406 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 ($^{\circ}2\theta$).

Los espectros XRD obtenidos se muestran en la Figura 19 para el polímero PG0 % y en la Figura 20 para el polímero PG25 %. Se observa, para el polímero PG25 %, la aparición de un pico que atestigua una zona cristalina, indicado por una flecha en la figura.

Se obtienen resultados similares para los demás polímeros según la invención obtenidos a partir de un contenido másico de glicerina en el medio de reacción superior o igual a 15 %.

La Figura 21 muestra los espectros XRD obtenidos para polímeros preparados a partir de un contenido másico de glicerina en el medio de reacción del 15 %, aplicando una presión de 400 mbar o 1000 mbar durante la etapa de calentamiento. Se observa que para el valor de presión de 400 mbar se obtiene una estructura semicristalina según la invención.

La Figura 22 muestra los espectros XRD obtenidos para el extracto inicial de cutina de tomate (en A/) y para el polímero obtenido a partir de este extracto y glicerina con un contenido másico de 20 %, donde se aplicó una presión de 400 mbar durante la etapa de calentamiento (en B/). Se observa claramente que la organización cristalina del polímero preparado según la invención es diferente de la del extracto inicial. Los picos que testimonian una cristalización en beta, observados en el espectro de la composición oleosa, desaparecieron en favor de un pico que testimonia una cristalización en fase hexagonal, a 4,2 Å, en el espectro del polímero.

Análisis del módulo de almacenamiento en la placa de caucho y la densidad de reticulación aparente.

Como se indicó anteriormente, el módulo de almacenamiento se mide mediante análisis mecánico dinámico (DMA), utilizando un dispositivo Rheometric Scientific MK3E.

ES 2 991 168 T3

A una temperatura de 50 °C, los materiales tienen un comportamiento similar al del caucho con un módulo de almacenamiento del orden de un megapascal. La aplicación de la teoría de Flory a la elasticidad del caucho permite estimar ν la densidad aparente de reticulación de la red elastomérica, según la ecuación:

$$\nu = E'/3RT$$

donde R es la constante de los gases (8,32 J.mol⁻¹.K⁻¹), T es la temperatura en Kelvin y E' es el módulo de almacenamiento en la placa de caucho medido a 50 °C (es decir, 323 K).

Los resultados obtenidos, para una presión de 400 mbar, se muestran en la Figura 23 dependiendo del contenido másico inicial de glicerina. Se observa que el módulo de almacenamiento E' medido a 50 °C, en la placa de caucho amorfo, disminuye cuando aumenta el contenido inicial de glicerina en el medio de reacción, y luego se vuelve constante para contenidos de glicerina superiores o iguales a 15 % en masa. Lo mismo ocurre con la densidad de reticulación aparente, que según la teoría de Flory es directamente proporcional al módulo de elasticidad.

Estos resultados demuestran que el procedimiento según la invención permite producir polímeros de estructura molecular controlada y de carácter amorfo o semicristalino, dependiendo del contenido másico de glicerina en el medio de reacción inicial.

La relación del módulo de almacenamiento medido para diferentes valores de presión aplicados durante la etapa de calentamiento del proceso, en comparación con el módulo de almacenamiento medido cuando el proceso se lleva a cabo a presión atmosférica (relación E'/E_{atm}) se muestra en la Figura 24, para los polímeros obtenidos a partir de un contenido inicial de glicerina de 15 % en peso.

Esta relación es sustancialmente constante en el intervalo de presión de 400 a 800 mbar, lo que demuestra una estructura estable de los polímeros obtenidos según la invención en este intervalo.

Determinación de la temperatura de fusión

Las temperaturas de fusión se miden mediante análisis de entalpía diferencial (AED o Calorimetría diferencial de barrido (DSC del inglés Differential Scanning Calorimetry)), que comprende un barrido de temperatura de una muestra de polímero, desde una temperatura de -50 °C hasta una temperatura de 80 °C con una rampa de aumento de temperatura de 3 °C/min. Este análisis se realiza sobre una cantidad de polímero de 10 mg, colocada en una cápsula de aluminio hermética.

Todos los resultados obtenidos, a modo de ejemplo para los polímeros formados según la invención para una presión de 400 mbar aplicada durante la etapa de calentamiento, se agrupan en las Tablas 4 y 5 siguientes.

Tabla 4- Caracterizaciones químicas y por DSC de los polímeros obtenidos según la invención, donde se aplicó una presión de 400 mbar durante el calentamiento

Polímero	Caracterización química		Análisis por DSC		
	% en peso de glicerina	% en peso de glicerina reticulada	Temperatura de transición vítrea (°C)	Temperatura de fusión 1 (°C)	Temperatura de fusión 2 (°C)
PG5 %	2,27	2,17	-13,1	-	-
PG10 %	3,93	3,75	-15,7	-	39,7
PG15 %	4,8	4,57	-17,0	17,9	41,6
PG20 %	5,2	4,87	-20,4	16,8	41,2
PG25 %	6,18	5,89	-18,5	18,3	41,6

Tabla 5- Caracterizaciones por DMA y por ensayo mecánico de polímeros obtenidos según la invención, donde se aplicó una presión de 400 mbar durante el calentamiento

Polímero	Análisis por DMA		Prueba mecánica		
	Temperatura de relajación mecánica (°C)	Módulo de conservación a 50 °C (MPa)	Tensión de rotura (%)	Elongación de rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
PG5 %	5,4	5,035	2,0	155	1,74
PG10 %	3,2	4,058	1,7	180,7	1,26
PG15 %	1,9	1,408	1,4	178,4	1,11
PG20 %	0,9	1,521	1,3	197,3	1,10
PG25 %	0,2	1,589	1,5	217,6	1,19

Todos estos resultados se muestran particularmente satisfactorios, en particular para los polímeros PG15 %, PG20 % y PG25 %.

Experimento 2- Cutina de manzana

A partir de los bagazos industriales del procesamiento de manzanas, se extrajeron los ácidos grasos hidroxilados de la cutina de manzana en las mismas condiciones que se describen en el Experimento 1 para los tomates.

Después del enjuague(s) del residuo obtenido con agua desmineralizada y de una liofilización, se obtiene, con un rendimiento de entre 20 y 25 %, una composición oleosa que contiene ácidos grasos esencialmente hidroxilados y, más particularmente, los porcentajes se expresan en peso con respecto al peso total de la composición oleosa: 44 % ácido dihidroxihexadecanoico, 24 % de ácido 18-hidroxi-(9,10)epoxi-octadecanoico, 10 % de ácido 18-hidroxi-octadecanoico, 7 % de ácido trihidroxioctadecanoico, 5 % de ácido 16-hidroxihexadecanoico, 6 % de ácido palmítico, 2 % de ácido hexadecanodioico, 1 % de ácido 22-hidroxidocosanoico, 1 % de ácido cumárico.

Se prepara un polímero a base de esta composición oleosa y glicerina, en las condiciones descritas en el Experimento 1, con una temperatura de calentamiento de 150 °C, una presión reducida de 400 mbar y un contenido de glicerina del 10 % (p/p).

La formación de poliéster se confirma mediante análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, realizado como se describe en el Experimento 1: como se muestra en la Figura 25, se observa en el espectro infrarrojo, para el polímero obtenido ("PPG10 %"), la aparición de una banda característica de un grupo éster y el desplazamiento de la banda característica del grupo carbonilo con respecto a la composición oleosa inicial ("CHP").

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un polímero a base de ácido graso polihidroxiado, que comprende sucesivamente las etapas de:
 - 5 - preparación de un medio de reacción al poner en contacto:
 - 10 - un monómero seleccionado entre los ácidos grasos polihidroxiados que comprenden un grupo hidroxilo en posición ω y los ésteres de un ácido graso polihidroxiado que comprende un grupo hidroxilo en posición ω y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, dicha cadena alifática comprende de 1 a 18 átomos de carbono; o una mezcla de ácidos grasos hidroxiados y/o ésteres de un ácido graso hidroxiado y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente sustituida, dicha cadena alifática comprende de 1 a 18 átomos de carbono, dicha mezcla contiene al menos 20 % en peso de dicho monómero con respecto al peso total de dicha mezcla,
 - 15 - con un poliol diferente de dicho monómero y en su caso diferente de dichos ácidos grasos hidroxiados y/o dichos ésteres de dicha mezcla,
 - 20 dicho medio de reacción está libre de catalizador,
 - y calentar dicho medio de reacción para llevar a cabo la copolimerización de dicho monómero y dicho poliol y la reticulación del polímero así formado,

caracterizado porque al menos una fase inicial de la etapa de calentamiento se realiza a presión reducida, a una presión entre 0 y 900 mbar.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, según el cual la duración de la fase inicial está entre 30 minutos y 5 horas.
- 30 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que dicho poliol es un triol.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho poliol es glicerina.
- 35 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, según el cual dicho monómero es un éster metílico o etílico de un ácido graso polihidroxiado que comprende un grupo hidroxilo en posición ω .
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, según el cual dicho monómero se obtiene por despolimerización de la cutina.
- 40 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, según el cual dicho monómero es un ácido graso dihidroxiado que comprende un grupo hidroxilo en posición ω o un éster de un ácido graso dihidroxiado que comprende un grupo hidroxilo en posición ω y de un alcohol de cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente sustituida, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono.
- 45 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, según el cual la preparación de dicho medio de reacción comprende mezclar dicho poliol con una composición resultante de la despolimerización de la cutina.
- 50 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, según el cual el medio de reacción contiene de 1 a 25 % en peso de dicho poliol, con respecto al peso total de dicho medio de reacción.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, según el cual el medio de reacción contiene de 15 a 25 % en peso de dicho poliol, con respecto al peso total de dicho medio de reacción.
- 55 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, según el cual la relación molar entre dicho poliol y dicho monómero en dicho medio de reacción está entre 0,16 y 1,04.
- 60 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, según el cual al menos dicha fase inicial de la etapa de calentamiento se realiza a una presión de entre 400 y 800 mbar.
- 65 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende, durante dicha etapa de calentamiento, antes de alcanzar el punto de gelificación de dicho polímero, una etapa de eliminación de las burbujas presentes en dicho medio de reacción.

14. Polímero de tipo poliéster obtenible mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, cuya unidad monomérica es un ácido graso polihidroxilado que comprende un grupo hidroxilo en posición ω , dicho polímero presenta:

- 5
- una temperatura de transición vítrea, medida mediante análisis de entalpía diferencial que comprende un barrido de temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ según una rampa de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, entre $-12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 - y un grado de funciones hidroxilo portadas por dicha unidad monomérica que son libres de entre 10 y 50 %.

10 15. Polímero según la reivindicación 14, que presenta zonas cristalinas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

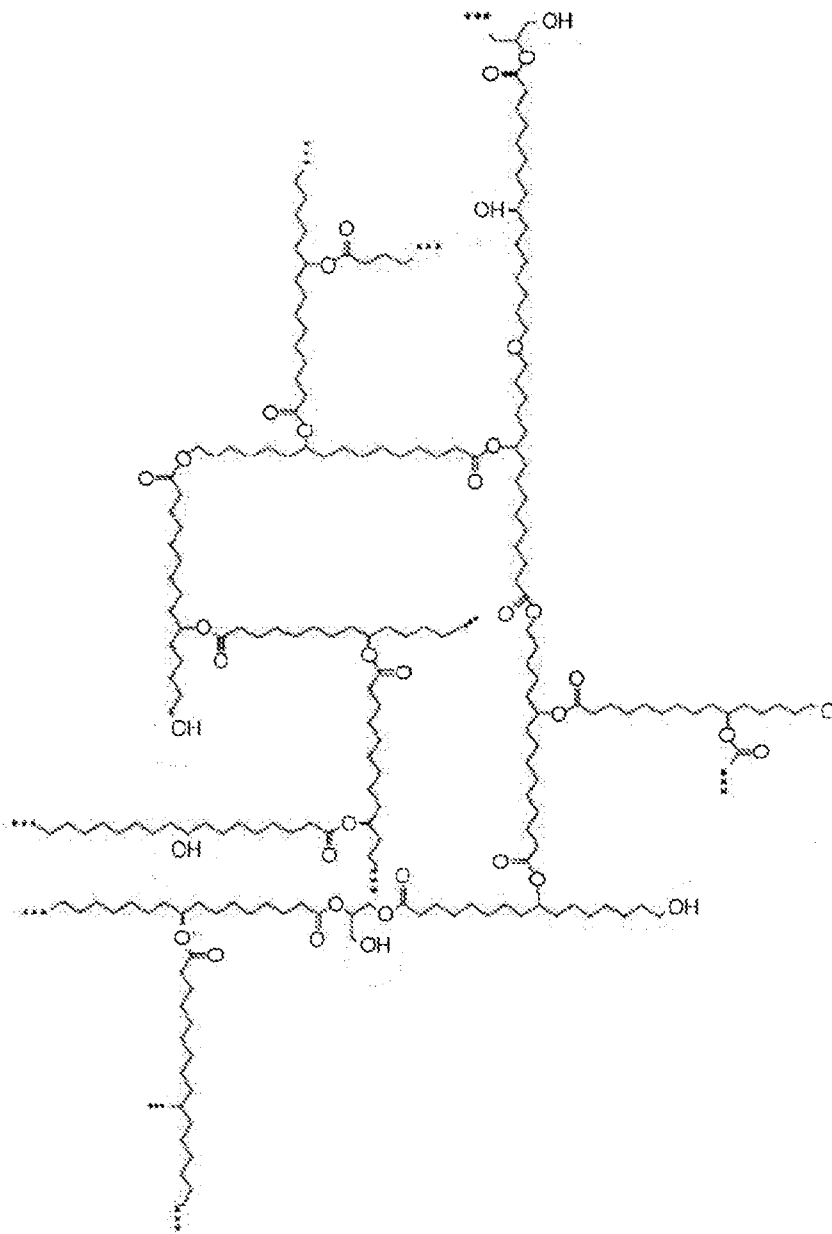


FIGURA 1

FIGURA 2

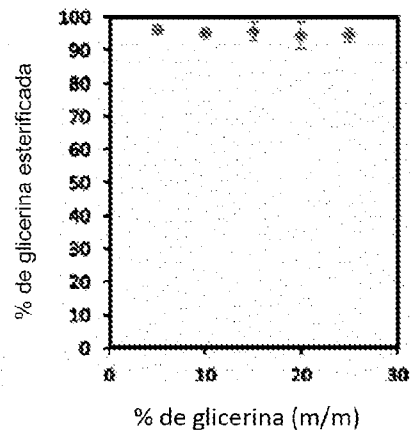
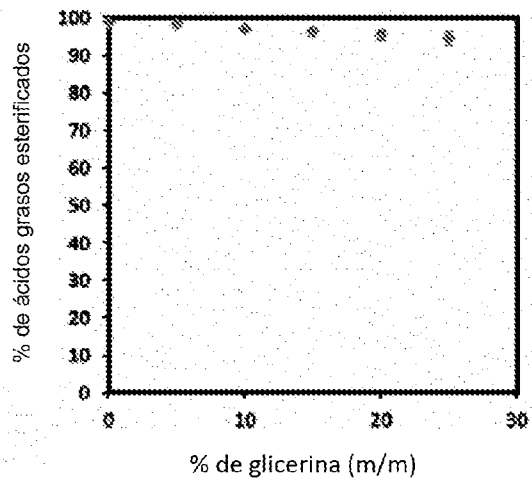


FIGURA 3



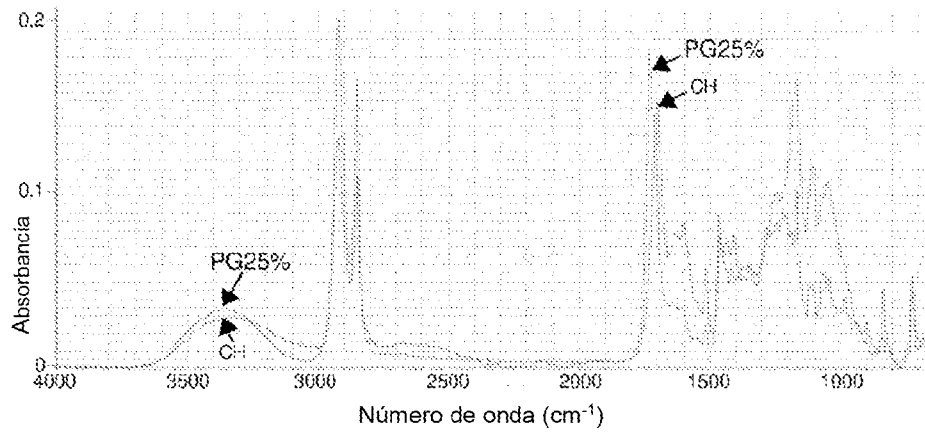


FIGURA 4

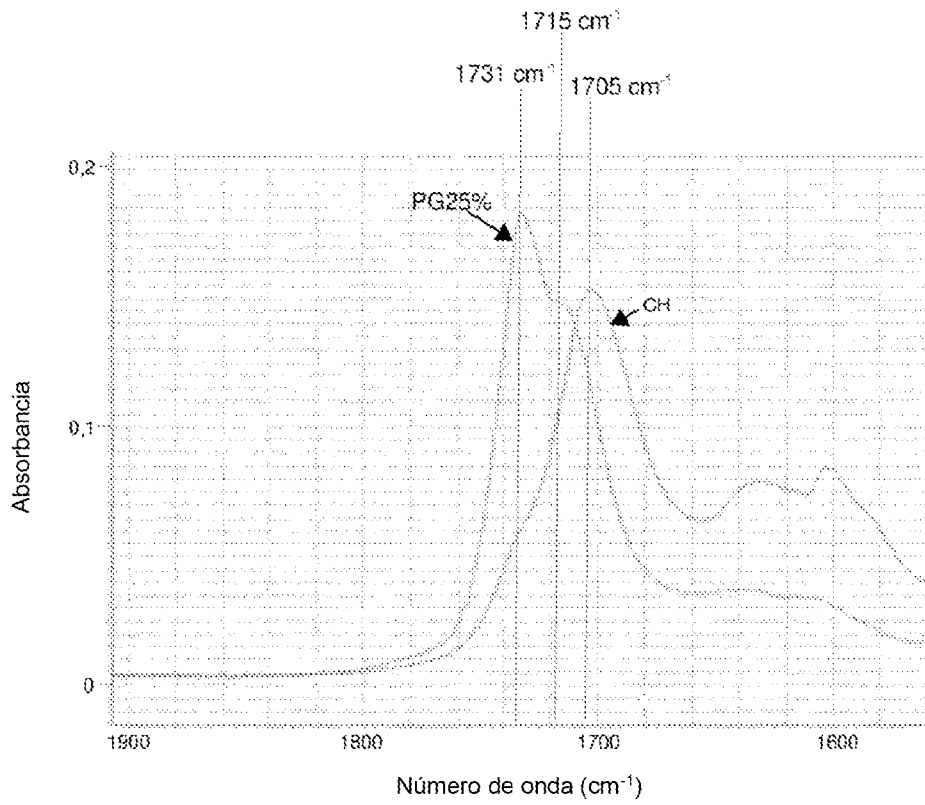


FIGURA 5

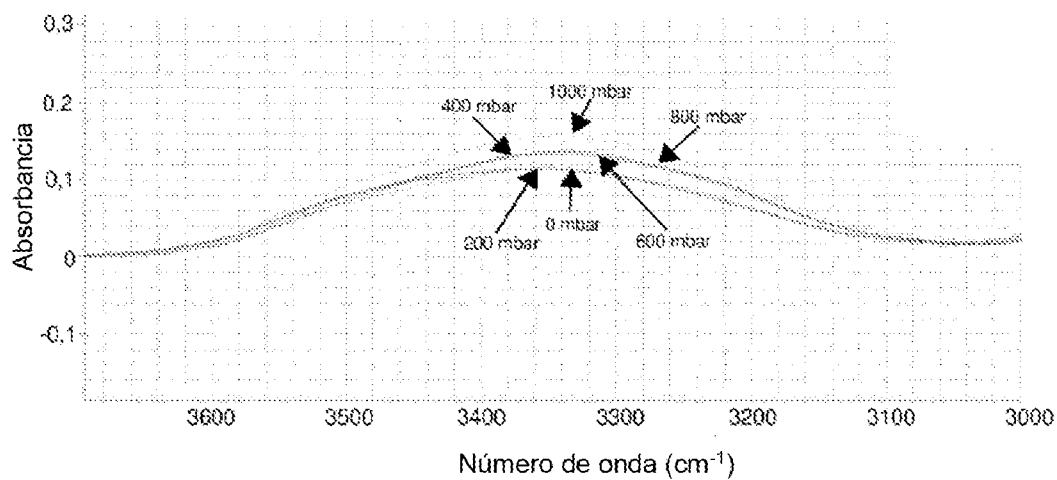


FIGURA 6

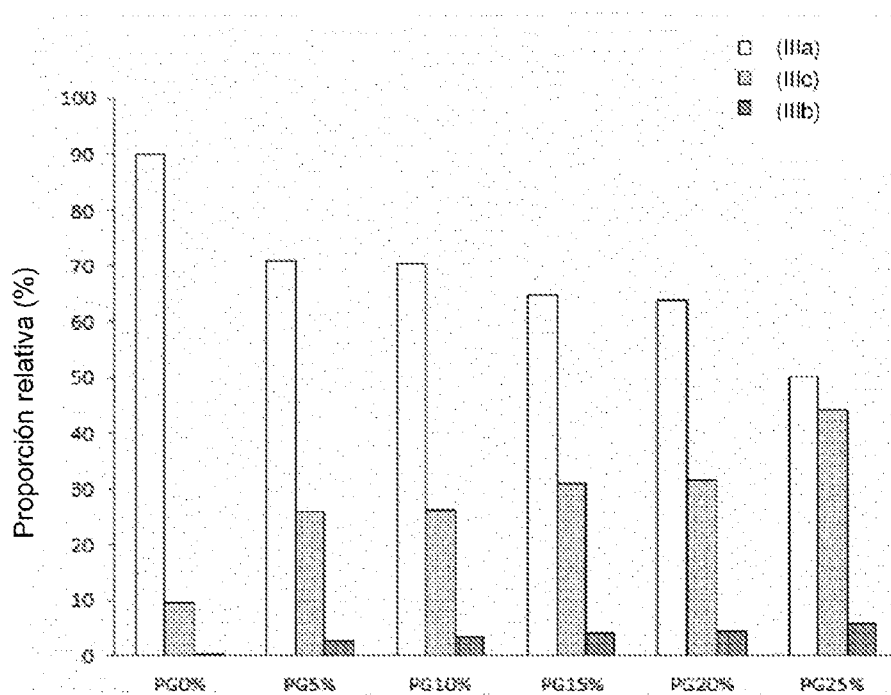


FIGURA 7

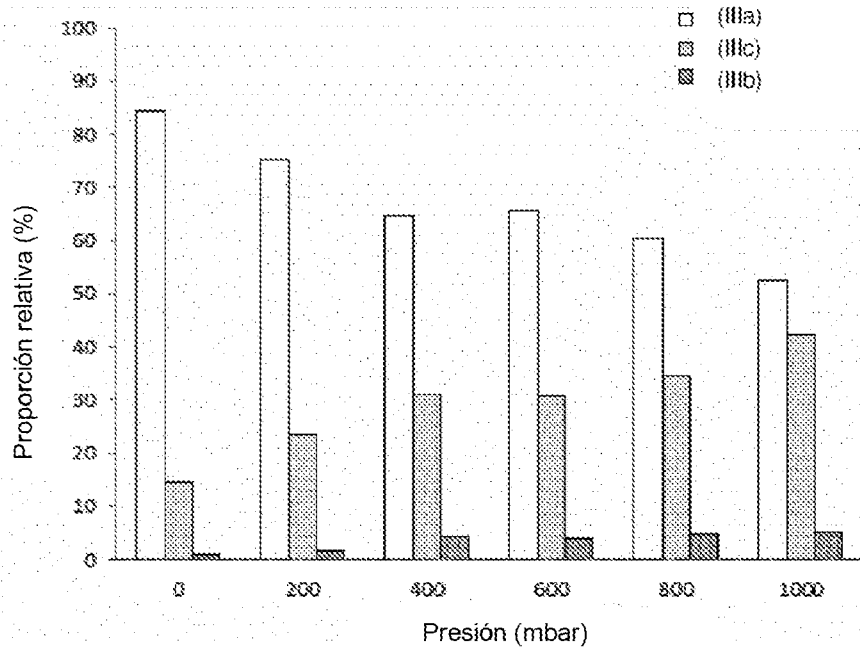


FIGURA 8

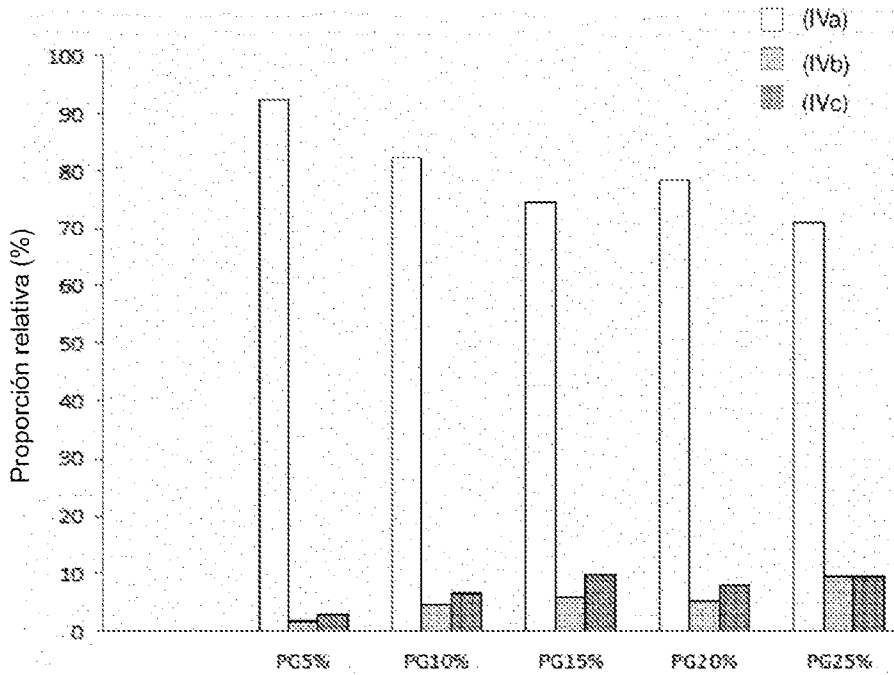


FIGURA 9

FIGURA 10

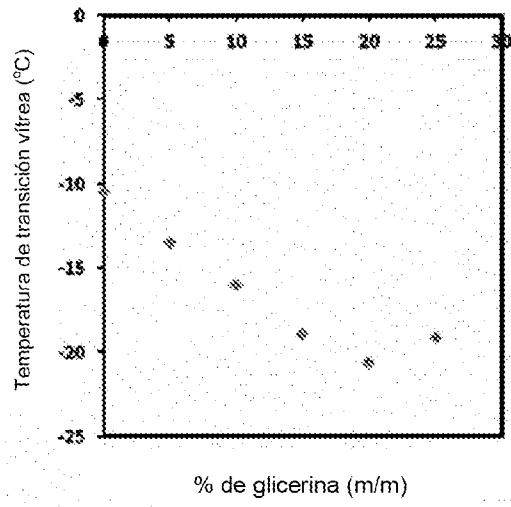


FIGURA 11

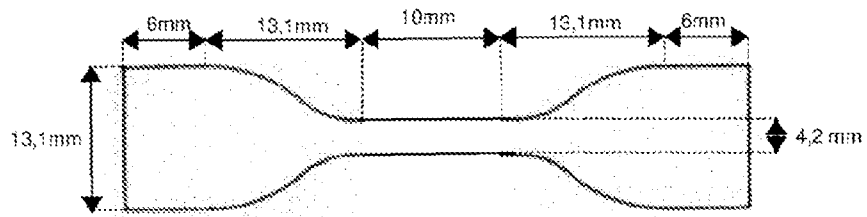
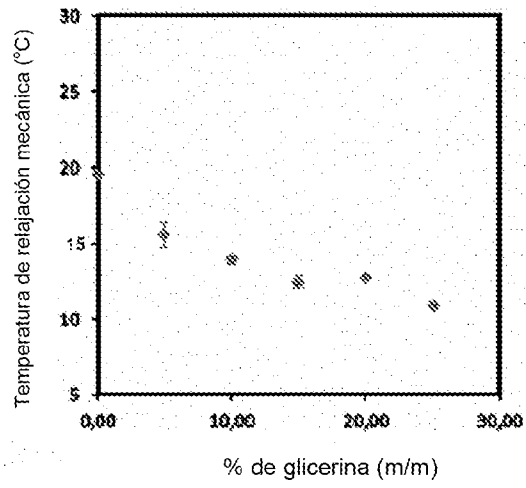


FIGURA 12

FIGURA 13

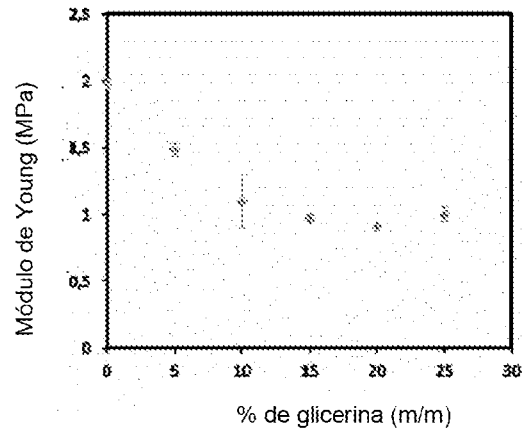


FIGURA 14

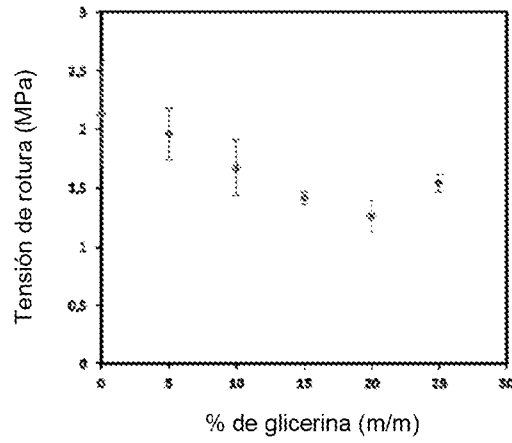


FIGURA 15

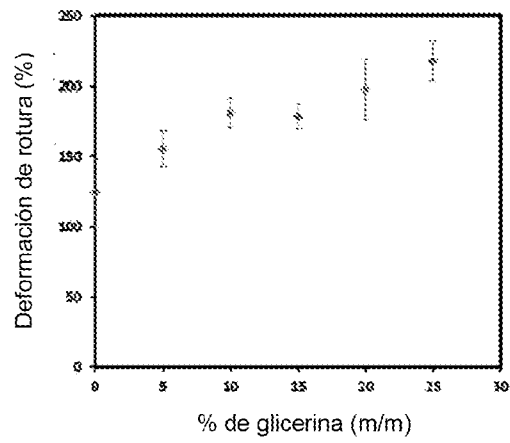


FIGURA 16

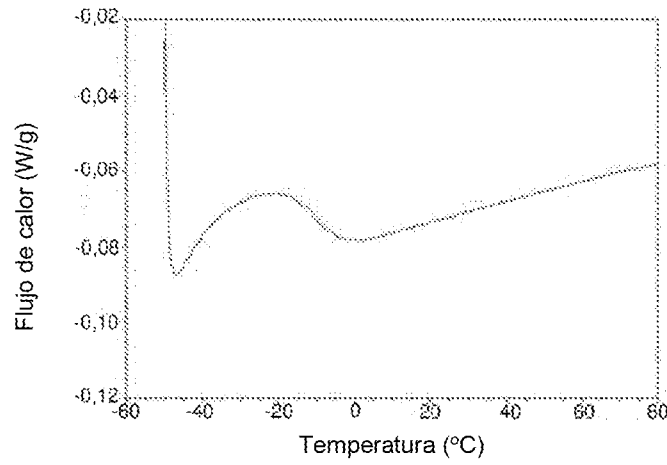


FIGURA 17

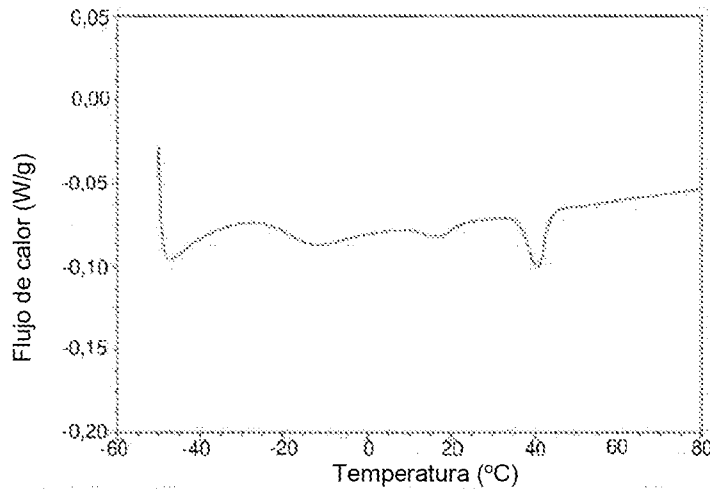


FIGURA 18

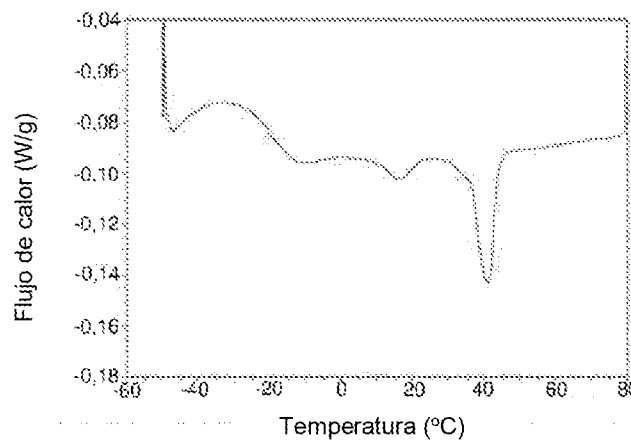


FIGURA 19

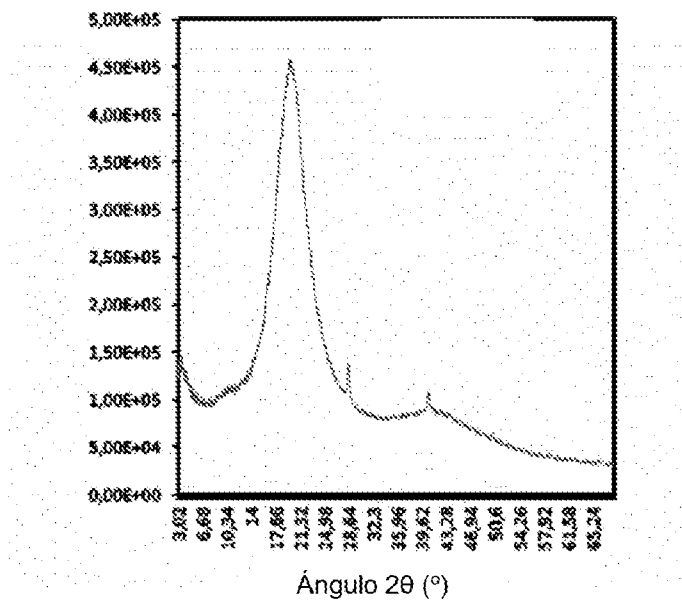


FIGURA 20

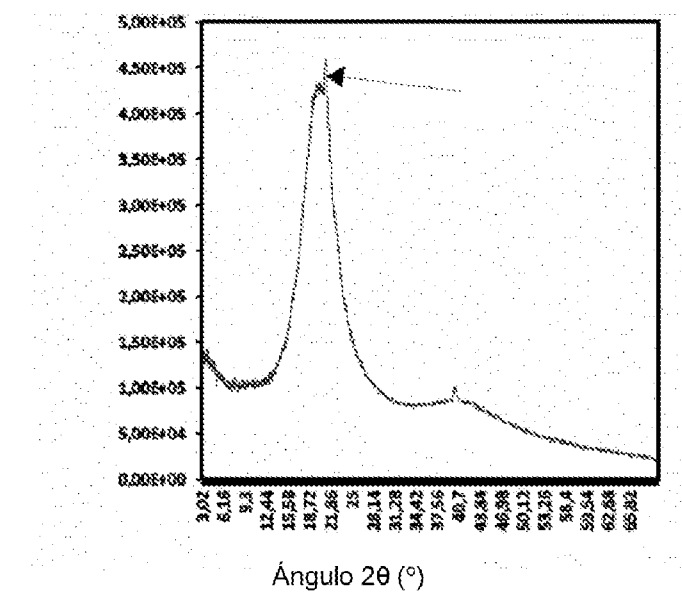
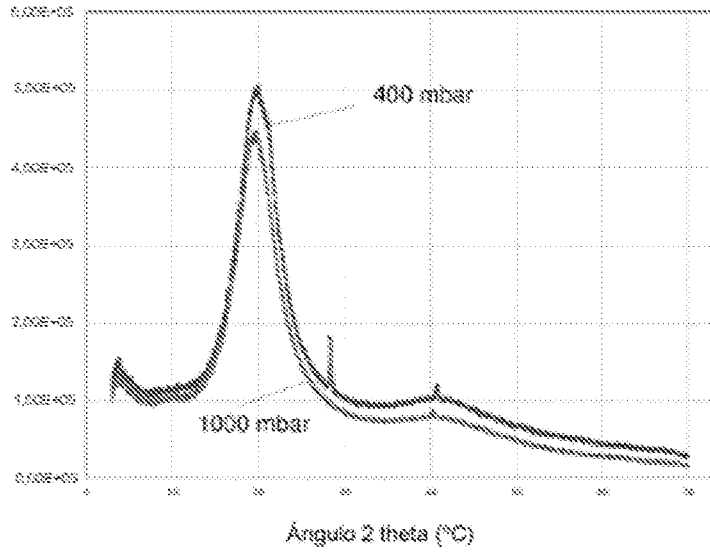


FIGURA 21



A/

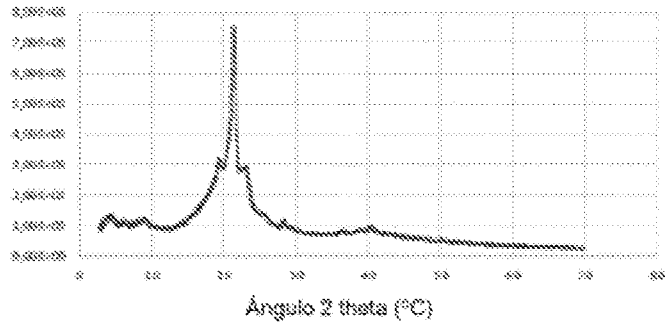


FIGURA 22

B/

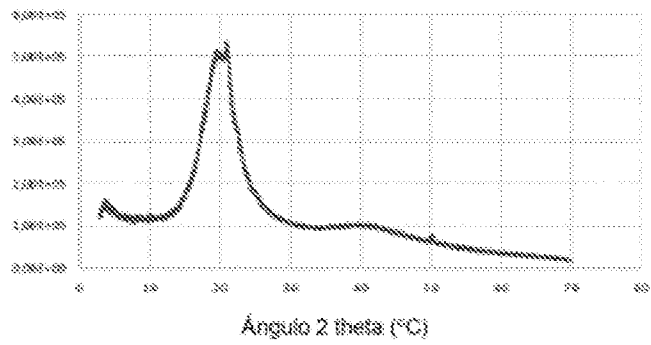


FIGURA 23

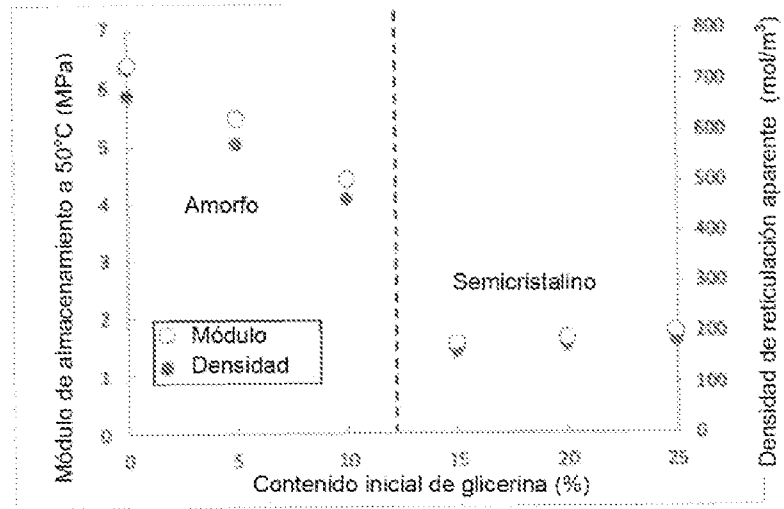


FIGURA 24

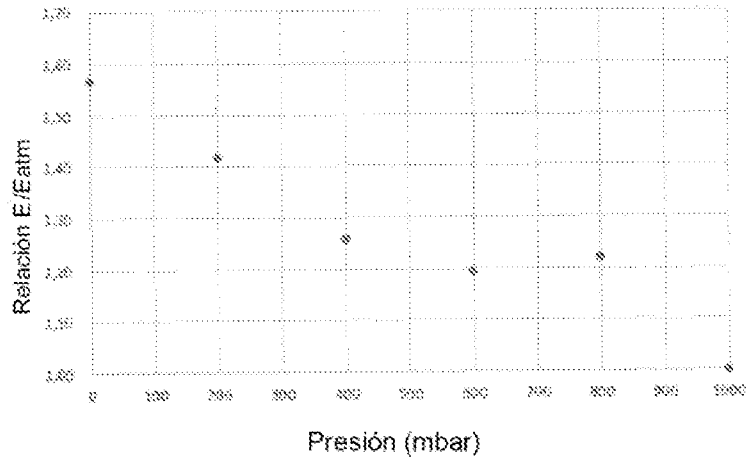


FIGURA 25

