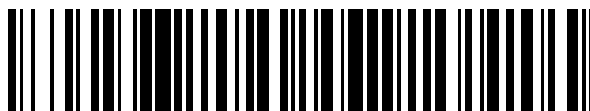


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 198**

51 Int. Cl.:

<b>C09D 133/06</b>	(2006.01)	<b>C08L 67/00</b>	(2006.01)
<b>C09D 167/04</b>	(2006.01)	<b>C08L 75/02</b>	(2006.01)
<b>C09J 133/06</b>	(2006.01)	<b>C08L 75/04</b>	(2006.01)
<b>C09J 167/04</b>	(2006.01)	<b>C08L 75/06</b>	(2006.01)
<b>D01F 1/10</b>	(2006.01)	<b>C08L 77/02</b>	(2006.01)
<b>D01F 6/62</b>	(2006.01)	<b>C08L 77/12</b>	(2006.01)
<b>D01F 6/84</b>	(2006.01)		
<b>C08G 63/06</b>	(2006.01)		
<b>C08G 69/44</b>	(2006.01)		
<b>C08L 67/04</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2013 PCT/EP2013/069602**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044809**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2013 E 13766040 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2898000**

54 Título: **Nuevos prepolímeros de base biológica y sus usos para la preparación de polímeros útiles como aditivos en una matriz de poli(ácido láctico)**

30 Prioridad:  
**21.09.2012 FR 1258907**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.03.2018**

73 Titular/es:  
**INSTITUT DES CORPS GRAS ETUDES ET RECHERCHES TECHNIQUES-ITERG (33.3%)  
11 rue Gaspard Monge Parc Industriel Bersol 2  
33600 Pessac, FR;  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%) y  
UNIVERSITÉ DE BORDEAUX (33.3%)**

72 Inventor/es:  
**CRAMAIL, HENRI;  
LEBARBE, THOMAS;  
GADENNE, BENOIT, JEAN-MARIE y  
ALFOS, CARINE**

74 Agente/Representante:  
**SALVA FERRER, Joan**

ES 2 659 198 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

Nuevos prepolímeros de base biológica y sus usos para la preparación de polímeros útiles como aditivos en una matriz de poli(ácido láctico)

5

**[0001]** La presente invención tiene como objetivo nuevos polímeros y, en particular de poliuretanos, poliésteres y poliamidas.

10

**[0002]** La presente invención también tiene como objetivo nuevos prepolímeros, al igual que sus procedimientos de preparación, y sus usos para la síntesis de polímeros, tales como poliuretanos y poliésteres.

**[0003]** La presente invención también tiene como objetivo el uso de polímeros sintetizados para aumentar el refuerzo contra los choques y/o para ayudar con la nanoestructuración de una matriz polimérica, en particular de poli(ácido láctico).

15

**[0004]** El poli(ácido láctico) (PLA) es un polímero que presenta propiedades mecánicas interesantes. Sin embargo, presenta el inconveniente de romper con elongaciones muy débiles.

20

**[0005]** Con el fin de solucionar este problema, se planeó la incorporación de un polímero flexible en una matriz de poli(ácido láctico). Sin embargo, se sabe del estado de la técnica que el uso de polímeros flexibles en una matriz de poli(ácido láctico) condujo a problemas de incompatibilidad, y en particular a una fuerte segregación de fase. Por otra parte, los polímeros flexibles conocidos del estado de la técnica son la mayoría resultantes de los productos petroquímicos. Entre los polímeros flexibles, se puede citar en particular polibutadieno (Tg = -80°C), poli(óxido de propileno) (Tg = -70°C), poli(ε-caprolactona) (Tg = -60°C).

25

**[0006]** Por lo tanto, existe una necesidad de disponer de nuevos polímeros flexibles que permitan aumentar el refuerzo contra los choques de una matriz polimérica rompible, y en particular de una matriz de poli(ácido láctico), que a la vez no presente las desventajas de polímeros existentes mencionados anteriormente.

30

**[0007]** Existe también una necesidad de nuevos polímeros flexibles no resultantes de los productos petroquímicos.

**[0008]** El propósito de la presente invención es proporcionar nuevos prepolímeros que resulten de biorecursos.

35

**[0009]** Un objetivo de la presente invención es también el uso de dichos prepolímeros para la preparación de poliuretanos, poliésteres y poliamidas, resultantes de biorecursos.

**[0010]** Otro objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos polímeros, tales como poliuretanos, poliésteres y poliamidas, resultantes de biorecursos.

40

**[0011]** El objetivo de la presente invención es también el uso de prepolímeros para la preparación de aditivos en una matriz de poliéster, policloruro de vinilo, poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poliestireno y poliolefinas, y en particular en una matriz de poli(ácido láctico).

45

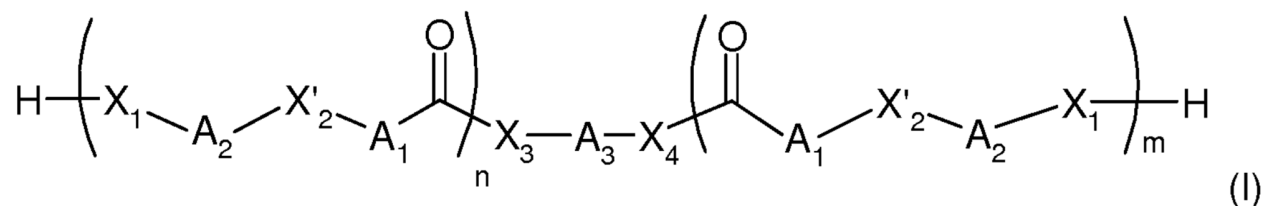
**[0012]** Otro objetivo de la presente invención es el uso de poliuretanos en el campo de los adhesivos, agentes tensioactivos, películas, termoplásticos elastómeros, pinturas y fibras.

**[0013]** Otro objetivo de la presente invención es el uso de polímeros formados (poliuretanos, poliamidas o poliésteres) como aditivos en una matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefinas, y en particular en una matriz de poli(ácido láctico).

50

**[0014]** La presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) siguiente:

55



60

en la que:

- A<sub>1</sub> representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 18, y preferiblemente de 6 a 17, comprendiendo dicho radical posiblemente una o más insaturaciones, y estando posiblemente sustituido por al menos un sustituyente -OAlq, representando Alq un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;

5 - A<sub>2</sub> representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12, y preferiblemente de 2 a 10, comprendiendo dicho radical posiblemente una o más insaturaciones, y estando posiblemente sustituido por al menos un sustituyente -OAlq, representando Alq un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;

10 - A<sub>3</sub> se selecciona del grupo que consiste en los siguientes radicales divalentes:  
un alquileo lineal o ramificado, que comprende de 2 a 600 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 400, y preferiblemente de 2 a 100, comprendiendo dicho radical posiblemente una o más insaturaciones, estando posiblemente interrumpido por al menos un heteroátomo elegido entre O, N y S, y estando posiblemente sustituido por al menos un sustituyente -OAlq, representando Alq un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;

15 y  
un arileno que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, estando dicho radical posiblemente sustituido por al menos un sustituyente -OAlq, representando Alq un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;

- X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, representan, independientemente uno del otro, -O- o -NH-;

- X'<sub>2</sub> se selecciona del grupo que consiste en: -S-, -CH<sub>2</sub>- y un enlace; y

20 - n y m representan, independientemente uno de otro, un número entero que varía de 1 a 1000, preferiblemente de 1 a 100, y preferiblemente de 1 a 50;

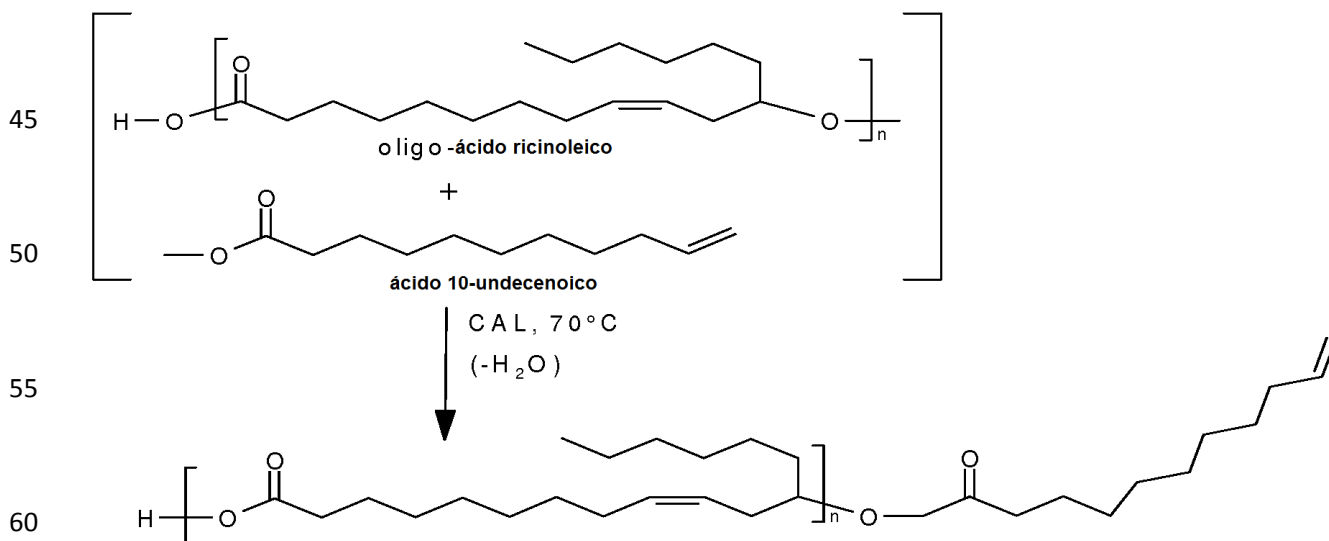
siempre que el número total de átomos de carbono de los radicales A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y X'<sub>2</sub>, sea igual o superior a 8, preferiblemente igual o superior a 10;

para la preparación de aditivos en una matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina.

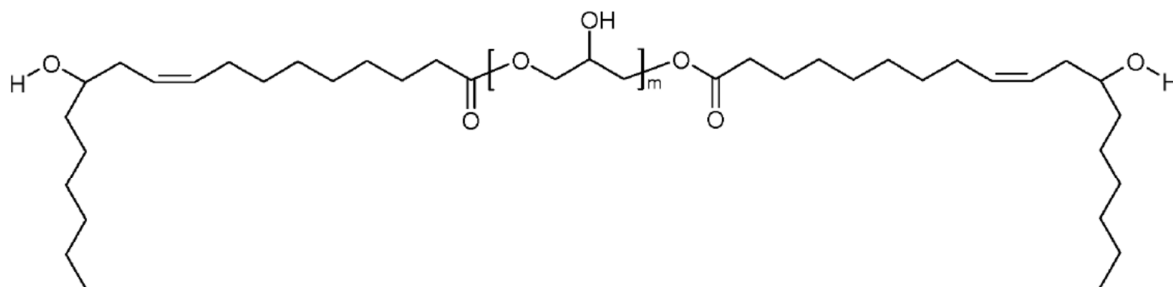
25 **[0015]** Es conocido del estado de la técnica los siguientes compuestos. Robertson y Al ("Tough blends of polylactide and castor oil" ACS Applied Materials and Interfaces, American Chemical Society, US, vol.3, n.deg.9, 2011, pág. 3204-3410) describen el uso de copolímeros de bloques poli(ácido ricinoleico)-PLLA como participantes para mezclas PLLA:aceite de ricino.

30 **[0016]** Harry-O' kuru et al. ("Synthesis of estolide-esters from cis-9-octadecenoic acid estolides" Journal of the American Oil Chemists' Society, vol.78, n° 3, 2001, pág. 219-229) describieron la síntesis de estólidos derivados de ácido oleico y la modificación de estos estólidos en ésteres de estólidos mediante el uso de alcoholes monohidroxilados y dihidroxilados. Sin embargo, los compuestos (I) y (Ia) de acuerdo con la presente invención difieren de los estólidos descritos en este artículo, en particular por la presencia obligatoria de los grupos -X<sub>1</sub>-H en cada extremo de los compuestos, con X<sub>1</sub> representando -O- o -NH-.

40 **[0017]** Hayes et al. ("Modification of oligo-ricinoleic acid and its derivatives with 10-undecenoic acid via lipase-catalyzed esterification", POLYMERS, vol. 4, 2012, pág.1037-1055 se refieren a la incorporación de ácido undecanoico en tres diferentes derivados de oligómeros de ácido ricinoleico con biocatálisis de acuerdo con el siguiente esquema (esquema I):



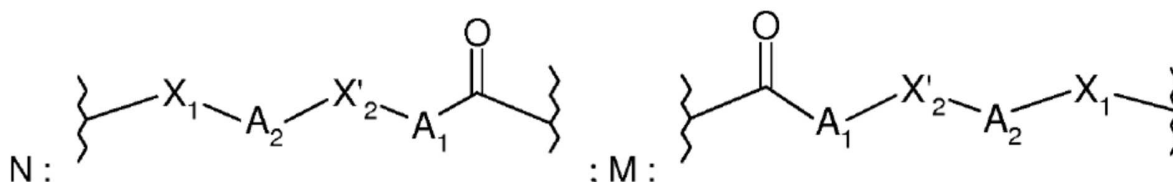
Sin embargo, los compuestos (I) y (IA) de la presente invención difieren de los compuestos del esquema (I) de Hayes et al., en particular por la presencia necesaria de grupos  $-X_1-H$  en cada extremo de los compuestos, con  $X_1$  representando  $-O-$  o  $-NH-$ . Por otra parte, el esquema (II) de este artículo describe el uso de PGPR que tiene la siguiente fórmula:



Sin embargo, el grupo  $A_3$  como se define según la presente invención no puede representar un grupo  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ .

[0018] Por último, US 5.334.670 se refiere a un elastómero moldeado por moldeo por inyección que presenta propiedades mejoradas de desmoldeo. Este documento describe el procedimiento de preparación de dicho elastómero por reacción entre un poliisocianato orgánico, un poliol (un poliéter poliamina o un poliéter poliimina) y un agente de desmoldeo. Sin embargo, los compuestos de los ejemplos 1 y 3 descritos en este documento están excluidos de los compuestos de acuerdo con la presente invención.

[0019] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (I) comprenden las unidades de repetición N y M siguientes:

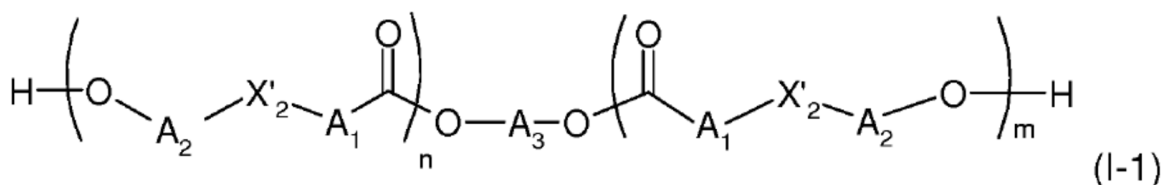


estando las unidades N repetidas n veces, y estando las unidades M repetidas m veces.

[0020] Según la presente invención, las unidades de repetición M pueden ser idénticas o diferentes de acuerdo con el valor de m. Así, los grupos  $X_1$ ,  $A_2$ ,  $X'_2$  y  $A_1$  pueden ser idénticos o diferentes para cada unidad de repetición.

[0021] Según la presente invención, las unidades de repetición M pueden ser idénticas o diferentes de acuerdo con el valor de m. Así, los grupos  $X_1$ ,  $A_2$ ,  $X'_2$  y  $A_1$  pueden ser idénticos o diferentes para cada unidad de repetición.

[0022] Según un modo de realización, la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I-1) siguiente:

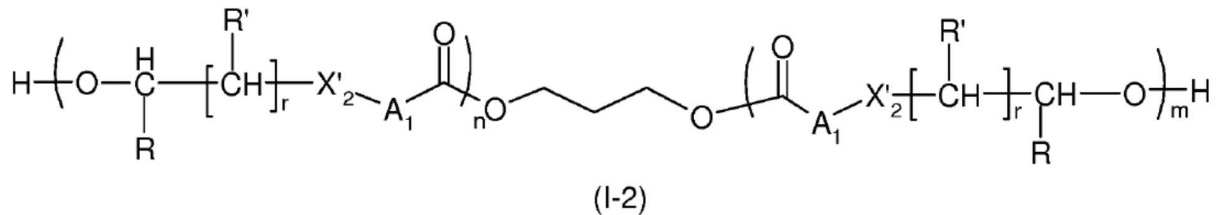


en la que  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $X'_2$ ,  $X_2$ ,  $A_3$ , n y m son tal como se han definido anteriormente, para la preparación de aditivos en una matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo),

poliestireno o poliolefina.

[0023] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (I-1) corresponden a los compuestos de fórmula (I) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O.

[0024] Según un modo de realización, la presente invención se refiere al uso mencionado anteriormente de compuestos de fórmula (I-2) siguiente:

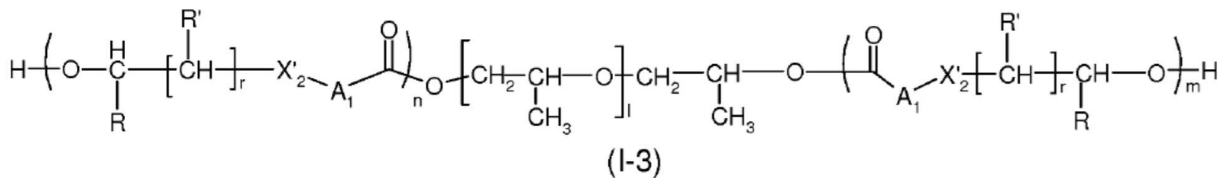


en la que:

- X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>, n y m son tal como se han definido anteriormente;
- R representa H o un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 19 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 11, preferiblemente de 4 a 9, estando dicho radical alquileo posiblemente sustituido con al menos un grupo -OAlq, siendo Alq tal como se ha definido anteriormente;
- R' representa H o un grupo -OAlq, siendo Alq tal como se ha definido anteriormente;
- r representa un número entero que varía de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 2.

[0025] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (I-2) corresponden a los compuestos de fórmula (I) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O, A<sub>2</sub> representa -CH(R)-[CH(R')]<sub>r</sub>- y A<sub>3</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

[0026] Según un modo de realización, la presente invención se refiere al uso mencionado anteriormente de compuestos de fórmula (I-3) siguiente:

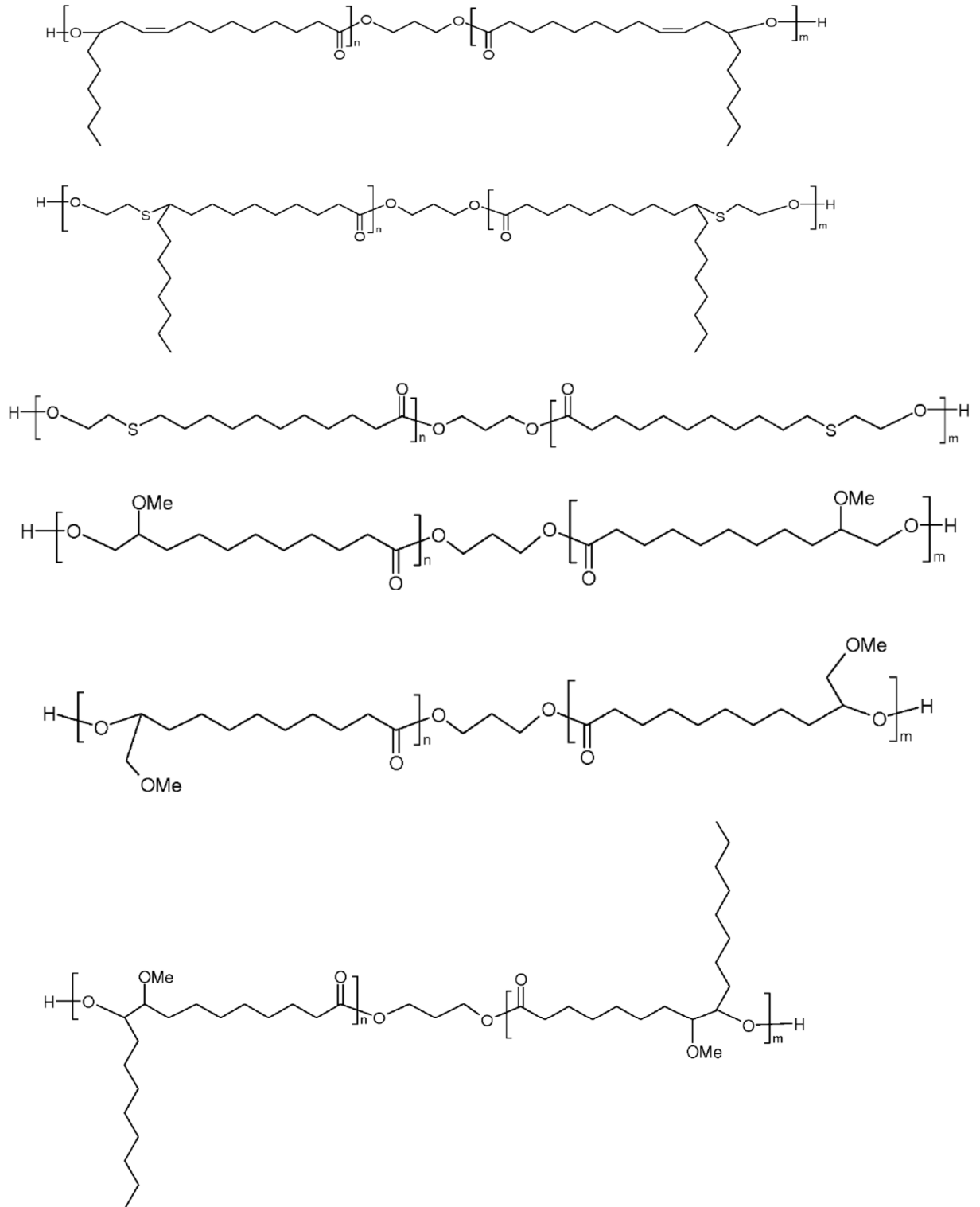


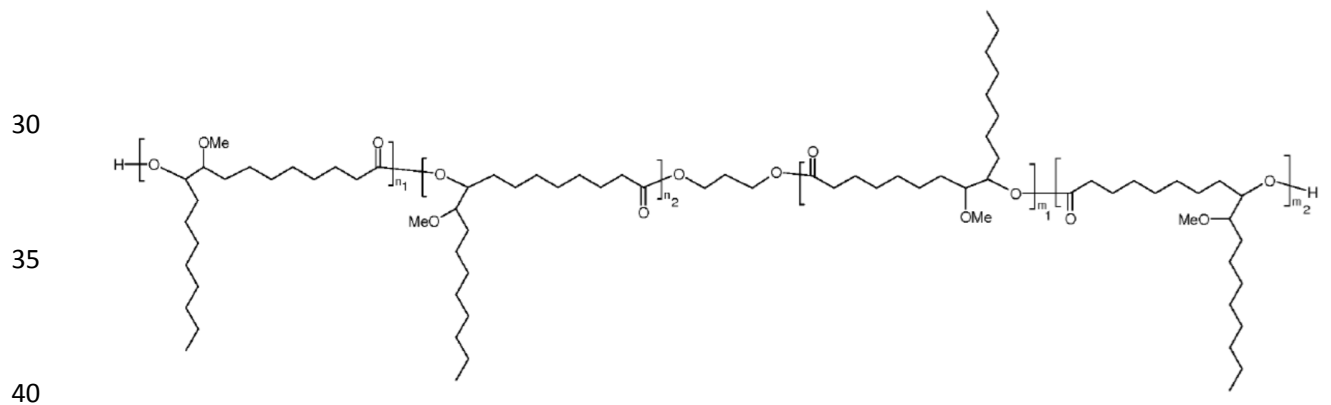
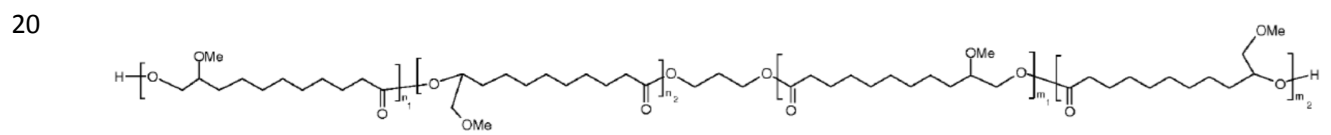
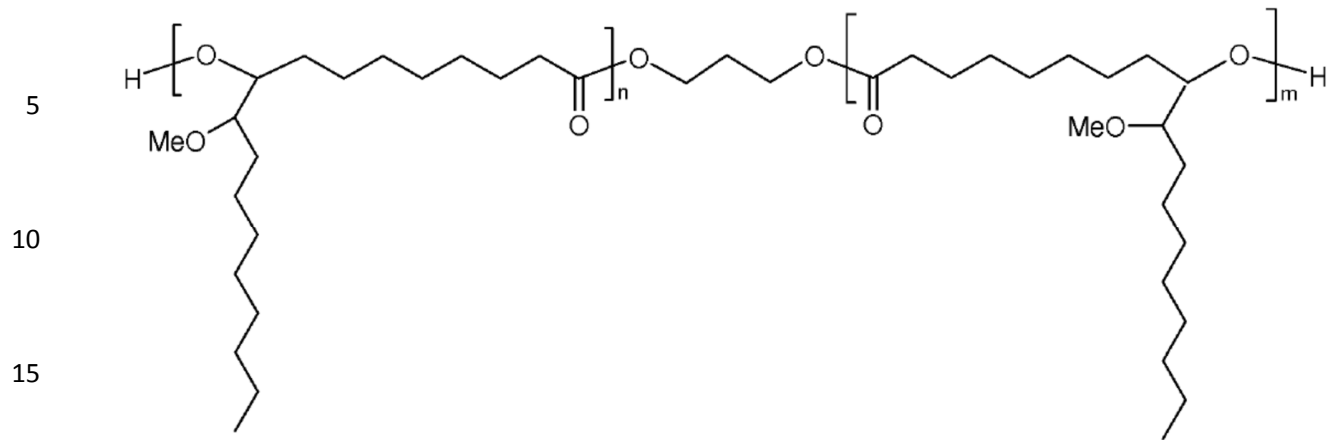
en la que:

- X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>, R, R', r, n y m son tal como han definido anteriormente,
- l representa un número entero que varía de 1 a 500, preferiblemente de 1 a 80, y preferiblemente de 2 a 50.

[0027] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (I-3) corresponden a los compuestos de fórmula (I) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O, A<sub>2</sub> representa -CH(R)-[CH(R')]<sub>r</sub>- y A<sub>3</sub> representa -[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>l</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-.

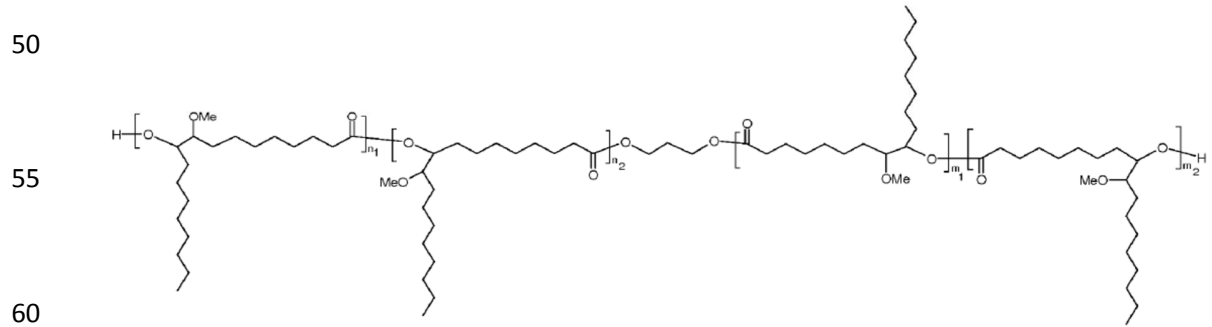
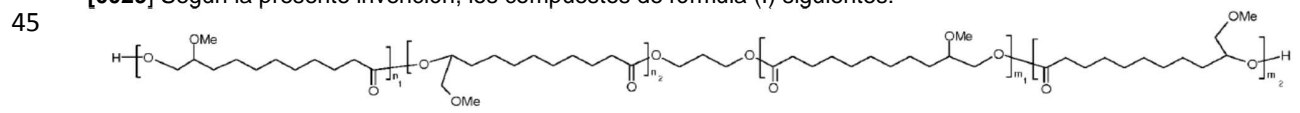
[0028] Según un modo de realización particular, los compuestos de fórmulas (I), (I-1) y (I-2) se seleccionan del grupo que consiste en los compuestos que responden a una de las siguientes fórmulas:





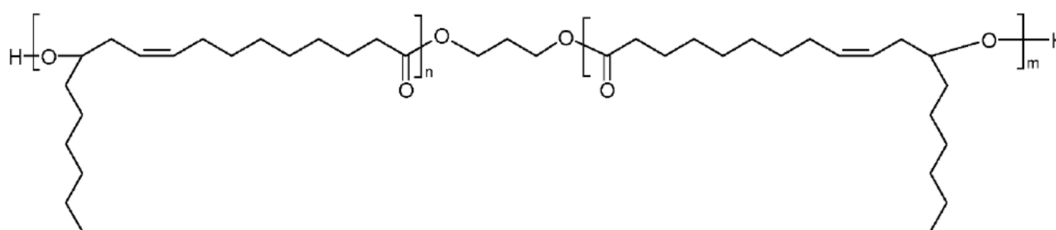
en las que n y m son tal como se han definido anteriormente.

[0029] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (I) siguientes:



comprenden una mezcla de unidades N y de unidades N. En particular, estos compuestos comprenden las unidades N<sub>1</sub> repetidas n<sub>1</sub> veces, las unidades N<sub>2</sub> repetidas n<sub>2</sub> veces, las unidades M<sub>1</sub> repetidas m<sub>1</sub> veces y las unidades M<sub>2</sub> repetidas m<sub>2</sub> veces, con n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub> que corresponde al entero n de la fórmula (I) y m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> que corresponde al entero m de la fórmula (I). En estos compuestos la repetición de las unidades es aleatoria.

[0030] Preferiblemente, entre los compuestos de fórmulas (I), (I-1) y (I-2), se pueden citar los siguientes compuestos:



en los que n y m son tal como se han definido anteriormente.

[0031] Preferiblemente, n y m son tal que la suma n + m está comprendida de 10 a 50, preferiblemente de 20 a 40, y preferiblemente n + m representa aproximadamente 36.

[0032] En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por compuestos de fórmula (I), macroiniciadores, precursores o pre-polímeros para la preparación de aditivos de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, los compuestos de fórmula (I) permiten la preparación de los compuestos de fórmulas (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII) que son polímeros.

[0033] En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "pre-polímero", oligómeros o polímeros de masa molar baja, y en particular de masas molares que comprenden de 200 a 20.000 g/mol, y preferiblemente de 500 a 10.000 g/mol.

[0034] En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "aditivos", los compuestos de fórmulas (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII), que se añaden en una matriz polimérica.

[0035] En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "matriz polimérica", una fase dispersante mayoritaria y continua de un polímero que comprende una fase dispersa y discontinua que comprende uno o más aditivos de acuerdo con la presente invención, y posiblemente al menos un polímero flexible. Se puede citar por ejemplo una matriz de poli(ácido láctico).

[0036] Según la presente invención, una matriz de poliéster puede ser en particular seleccionada del grupo que consiste en: matriz de poli(ácido láctico), matriz de poli(ε-caprolactona), matriz de poli(butirilactona).

[0037] Según la presente invención, una matriz de poli(acrilato de alquilo) puede ser en particular una matriz de poli(acrilato de metilo), poli(acrilato de butilo).

[0038] En particular, una matriz de poli(metacrilato de alquilo) es una matriz de poli(metacrilato de metilo).

[0039] Según un modo de realización, la presente invención se refiere al uso de los compuestos de fórmula (I) mencionados anteriormente para aumentar el refuerzo contra los choques de una matriz de poliéster, policloruro de vinilo, poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefinas, y/o para ayudar con la nanoestructuración de dicha matriz.

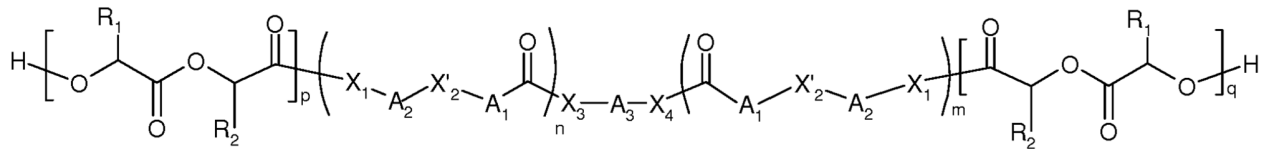
[0040] En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "refuerzo contra los choques" una mejora de las propiedades mecánicas (mejor alargamiento a la rotura, reducción en la fragilidad del material), en particular por dispersión de un aditivo en la matriz que permite dicho refuerzo contra el choque.



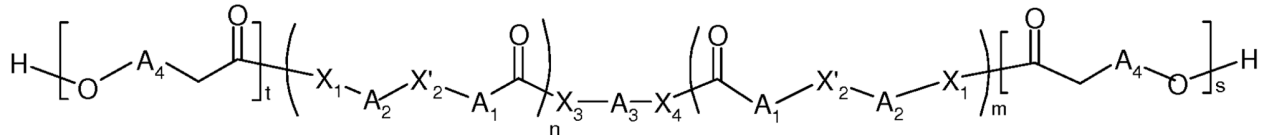
[0041] En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "ayuda con la nanoestructuración de una matriz", una ayuda con la cristalización y/o una ayuda con la segregación de fases de dicha matriz de acuerdo con las leyes de la termodinámica, que conducen en particular a la obtención de fases cilíndricas, lamelares, giroides.

5 [0042] Según un modo de realización, la matriz es de tipo poliéster y, en particular de tipo poli(ácido láctico) (PLA).

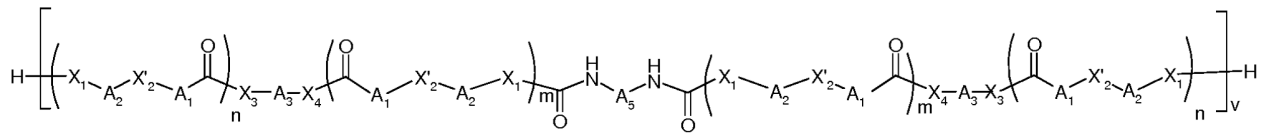
[0043] Según un modo de realización, los aditivos se seleccionan en el grupo que consiste en los compuestos de fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI) siguientes:



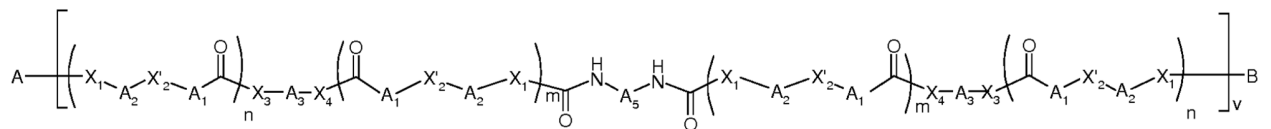
(II)



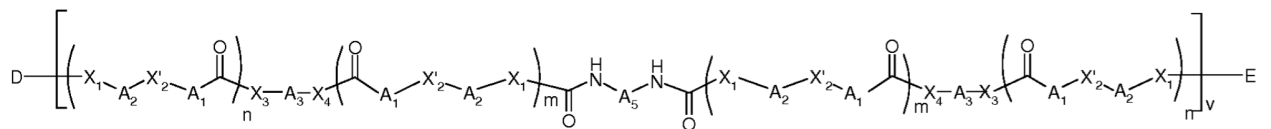
(III)



(IV)



(V)

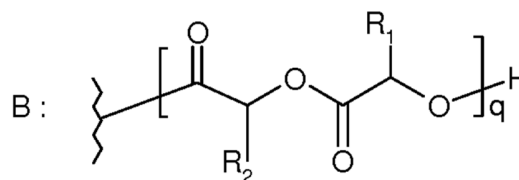
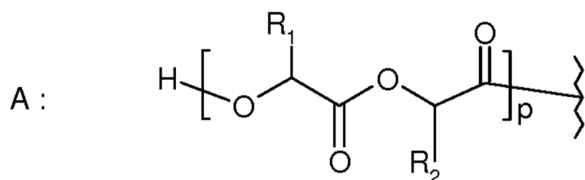


(VI)

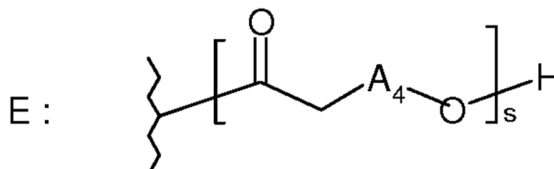
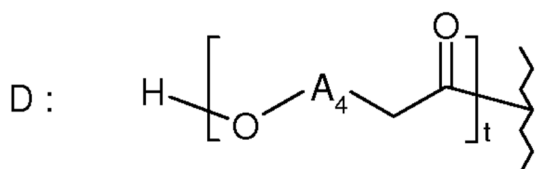
60

en las que:

- $X_1, X_2, X_3, X_4, A_1, A_2, A_3, n$  y  $m$  son tal como se han definido anteriormente;
- $R_1$  y  $R_2$  representan, independientemente uno del otro, H o un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12, y preferiblemente de 1 a 10, pudiendo dicho grupo alquilo posiblemente comprender al menos un doble enlace o un triple enlace;
- $A_4$  representa un radical alquileno divalente, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6, comprendiendo dicho radical posiblemente al menos una insaturación;
- $A_5$  se selecciona del grupo que consiste en los radicales:
  - alquileno, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12, comprendiendo dicho radical posiblemente al menos una insaturación;
  - arileno que comprende de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12, estando dicho radical arileno posiblemente sustituido;
  - cicloalquileno que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 10, estando dicho radical cicloalquileno posiblemente sustituido;
  - cicloalquileno-alquileno-cicloalquileno que comprende de 6 a 30 átomos de carbono; y
  - alquileno-cicloalquileno que comprende de 4 a 15 átomos de carbono;
- $v$  representa un número entero que varía de 1 a 5000, preferiblemente de 1 a 1000, y preferiblemente de 2 a 500;
- $A$  y  $B$  representan los radicales siguientes:



-  $D$  y  $E$  representan los radicales siguientes:



- $p$  y  $q$  representan, independientemente uno del otro, un número entero que varía de 1 a 5000, preferiblemente de 1 a 1000, y preferiblemente de 2 a 500;
- $t$  y  $s$  representan, independientemente uno del otro, un número entero que varía de 1 a 5000, preferiblemente de 1 a 1000, y preferiblemente de 2 a 500.

**[0044]** Entre los radicales "alquilo", se pueden citar en particular, cuando son lineales, los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentyle, hexilo, octilo, nonilo y decile. Se pueden citar en particular, cuando son ramificados o sustituidos por uno o más radicales alquilo, radicales isopropilo, terc-butilo, 2-etilhexilo, 2-metilbutilo, 2-metilpentilo, 1-metilpentilo y 3-metilheptilo.

**[0045]** En el contexto de la presente invención, los radicales "alquileno" representan radicales (también denominados alquilidenos) derivados de alcanos, cuyas dos átomos de hidrógeno finales están suprimidos. Cuando dichos radicales alquilenos son lineales, pueden ser representados por la fórmula  $-(CH_2)_k-$ , correspondiendo  $k$  al número de átomos de carbono del alcano del que deriva el radical alquileno.

**[0046]** En el contexto de la presente invención, los radicales "arilos" representan los hidrocarburos monocíclicos o bicíclicos que comprenden de 6 a 14 átomos de carbono, posiblemente sustituidos. Se pueden citar en particular fenilo o antraceno.

**[0047]** En el contexto de la presente invención, el radical "cicloalquilo" representa cualquier grupo monocíclico o bicíclico no aromático, que contiene de 4 a 10 átomos de carbono. Se pueden citar en particular ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

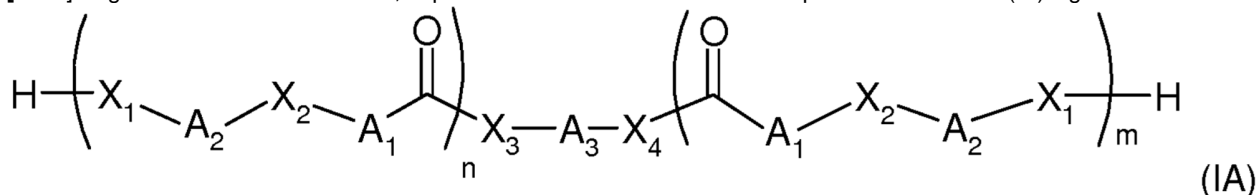
**[0048]** En el contexto de la presente invención, se entiende por los radicales "cicloalquileno", los radicales derivados de

los cicloalcanos cuyo átomo de hidrógeno final está suprimido. Según la presente invención, los radicales cicloalquileo pueden estar sustituidos por uno o más grupos alquilo (C1-C6).

**[0049]** En el contexto de la presente invención, el término "arileno" indica un radical (también denominado arenodiilo) derivado de arenos cuyos dos átomos de hidrógeno del ciclo están suprimidos. Entre los radicales arilenos, se pueden citar por ejemplo los radicales o-fenileno o benceno-1,2-diilo.

**[0050]** En el contexto de la presente invención, los radicales "arilalquilos" representan un radical alquilo sustituido por un grupo arilo. Los radicales arilalquilo son radicales aril-alquilo, siendo los grupos arilos y alquilos tal como se han definido anteriormente. Entre los radicales arilalquilos, se pueden citar, en particular, radical bencilo o fenetilo. Estos grupos arilalquilos pueden estar sustituidos por uno o varios sustituyentes elegidos entre amino, hidroxilo, halógeno, alquilo o alcoxi.

**[0051]** Según un modo de realización, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (IA) siguiente:



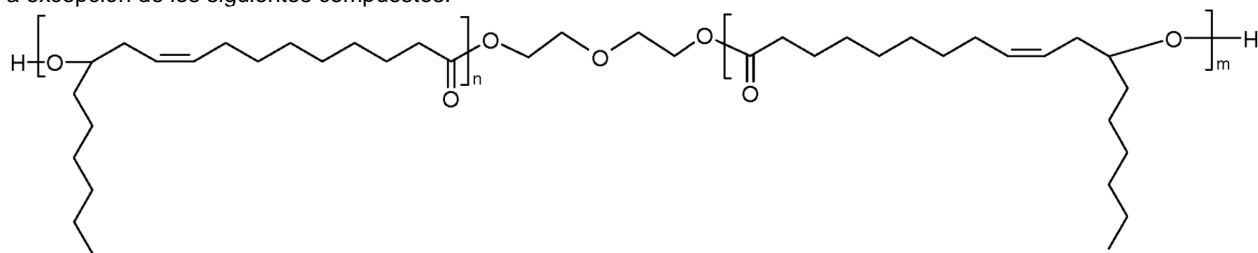
en la que:

- X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, n y m son tal como se han definido anteriormente;

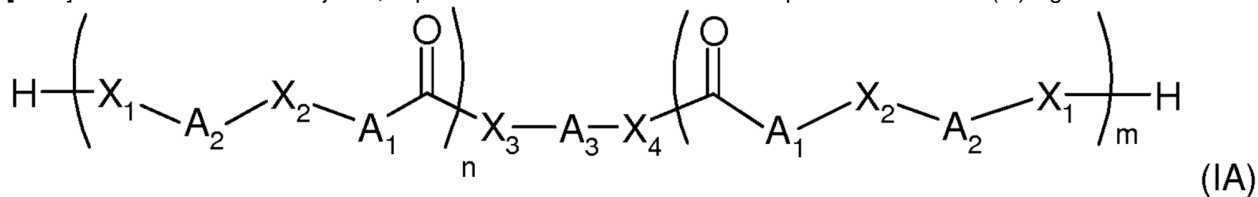
- X<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>- o un enlace; y

siempre que el número total de átomos de carbono de los radicales A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y X<sub>2</sub> sea igual o superior a 8, preferiblemente igual o superior a 10;

a excepción de los siguientes compuestos:



**[0052]** De acuerdo con otro objetivo, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (Ia) siguiente:



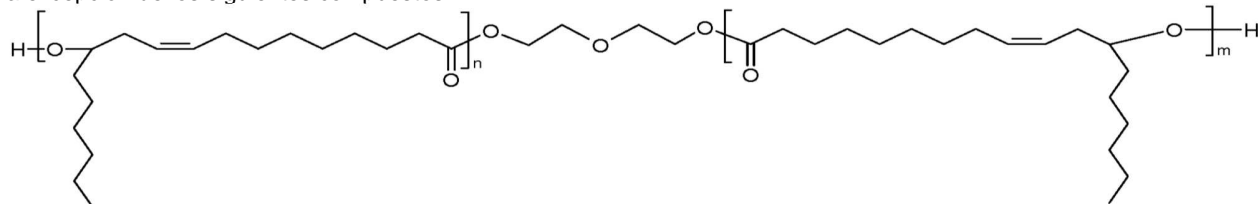
en la que:

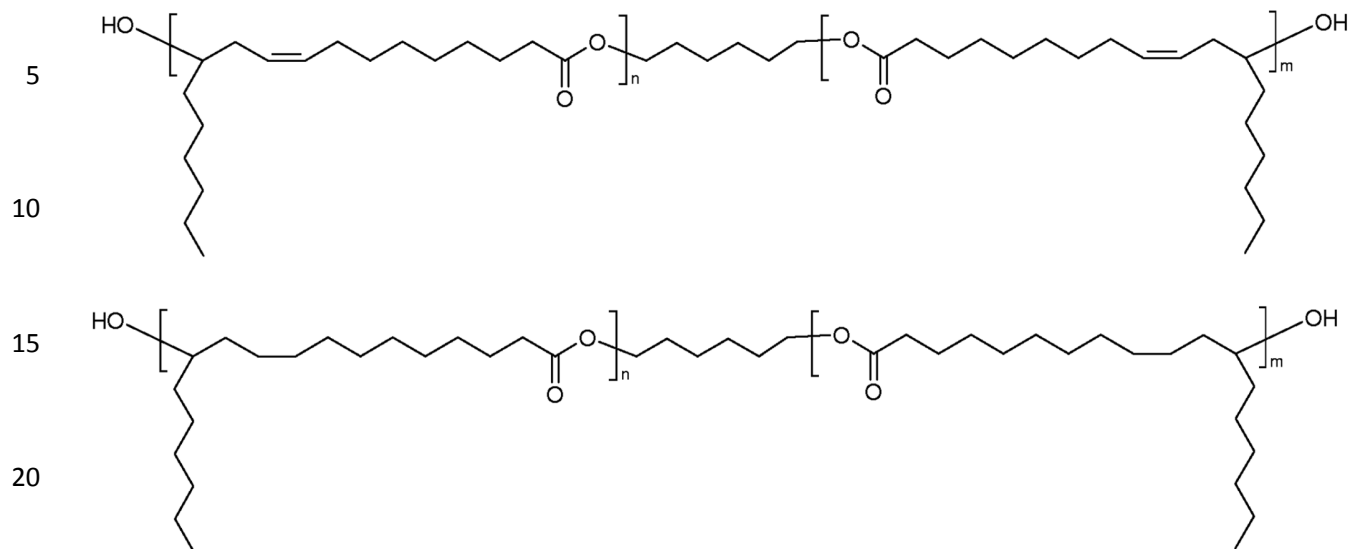
- X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, n y m son tal como se han definido anteriormente;

- X<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>- o un enlace; y

siempre que el número total de átomos de carbono de los radicales A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y X<sub>2</sub> sea igual o superior a 8, preferiblemente igual o superior a 10;

a excepción de los siguientes compuestos:





25 **[0053]** Según la presente invención, los compuestos de fórmula (Ia) son compuestos de fórmula (I) en la que X<sub>2</sub> corresponde al radical X<sub>2</sub> de la fórmula (IA).

**[0054]** Según un modo de realización, A<sub>3</sub> no representa -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)- en las fórmulas (I) y (IA).

30 **[0055]** Según un modo de realización, A<sub>3</sub> no representa -C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>- en las fórmulas (I) y (IA).

**[0056]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (IA), X<sub>1</sub> representa O.

35 **[0057]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (IA), X<sub>1</sub> representa NH.

**[0058]** Según la presente invención, n y m pueden ser idénticos o diferentes.

**[0059]** Preferiblemente, n varía de 5 a 50, y preferiblemente de 10 a 25.

40 **[0060]** Preferiblemente, m varía de 5 a 50, y preferiblemente de 10 a 25.

**[0061]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (IA), n y m son tales que la suma n + m varía de 10 a 50, preferiblemente de 20 a 40, y preferiblemente n + m representa aproximadamente 36.

45 **[0062]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (IA), el grupo A<sub>1</sub> comprende una insaturación.

**[0063]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (IA), el grupo A<sub>1</sub> no está sustituido.

50 **[0064]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (IA), el grupo A<sub>1</sub> representa un radical alqueno lineal que comprende 9 átomos de carbono y una insaturación. Preferiblemente, el grupo A<sub>1</sub> representa -CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-.

**[0065]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (IA), el grupo A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-.

55 **[0066]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (IA), el grupo A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-.

**[0067]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I), el grupo A<sub>1</sub> representa un radical alqueno ramificado que comprende 17 átomos de carbono. Preferiblemente, el grupo A<sub>1</sub> representa -CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>](CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-.

60 **[0068]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I), el grupo A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-.

[0069] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (IA), el grupo  $X_2$  representa un enlace.

[0070] Según otro modo de realización, en los compuestos de fórmula (IA), el grupo  $X_2$  representa  $-CH_2-$ .

5 [0071] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I), el grupo  $X_2$  representa S.

[0072] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I), el grupo  $X_2$  representa  $-CH_2-$ .

10 [0073] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (IA), el grupo  $X_2$  representa un enlace.

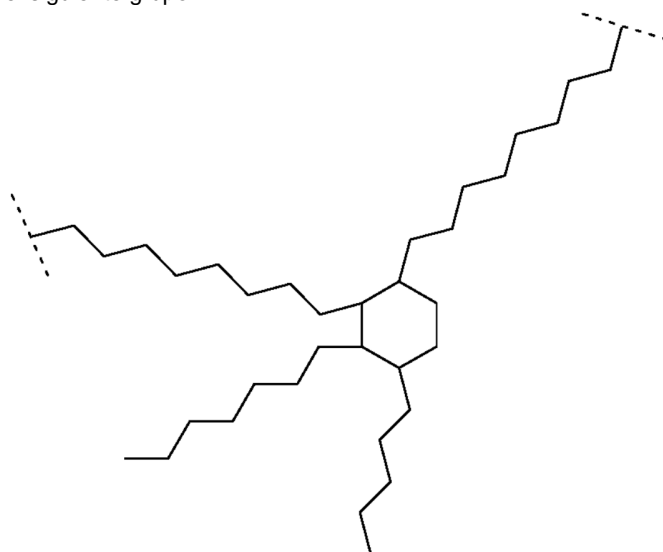
[0074] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (Ia), el grupo  $A_2$  representa un radical alquileo lineal que comprende dos átomos de carbono, y estando posiblemente sustituido por un grupo  $-OAlq$ , en particular un grupo  $-OMe$ .

15 [0075] Preferiblemente, el grupo  $A_2$  representa  $-CH_2CH(OMe)-$  o  $-CH_2CH_2-$ .

[0076] Según otro modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (Ia), el grupo  $A_2$  representa un radical alquileo ramificado que comprende de 2 a 10 átomos de carbono, estando posiblemente sustituido por un grupo  $-OAlq$ , en particular un grupo  $-OMe$ . Preferiblemente, el grupo  $A_2$  representa  $-CH[(CH_2)_5CH_3]-$ ,  $-CH[(CH_2)_7CH_3]-CH(OMe)-$ ,  $-CH(CH_2OMe)-$  o  $-CH[CH(OMe)-(CH_2)_7-CH_3]-$ .

[0077] Según otro modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (Ia), el grupo  $A_3$  representa un radical alquileo lineal que comprende de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 5 átomos de carbono. Preferiblemente, el grupo  $A_3$  representa  $-(CH_2)_3-$ .

25 [0078] Según un modo de realización,  $A_3$  representa un radical alquileo ramificado que comprende de 2 a 100 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 50 átomos de carbono, y preferiblemente 36 átomos de carbono. En particular, el grupo  $A_3$  representa el siguiente grupo:



30 [0079] Según un modo de realización, el grupo  $A_3$  representa un radical alquileo ramificado que comprende de 2 a 600 átomos de carbono, comprendiendo dicho radical al menos un átomo de oxígeno. Preferiblemente,  $A_3$  representa un radical  $-(CH_2CH(CH_3)O)_l-CH_2-CH(CH_3)-$ , siendo  $l$  tal como ha definido anteriormente.

35 [0080] Según un modo de realización,  $A_3$  se selecciona del grupo que consiste en los siguientes radicales divalentes:

- un radical alquileo elegido del grupo que consiste en:
  - un radical alquileo lineal que comprende de 2 a 5 átomos de carbono;
  - un radical alquileo ramificado que comprende de 2 a 100 átomos de carbono, y
  - un radical ramificado que comprende de 2 a 600 átomos de carbono, comprendiendo dicho radical al menos un

40

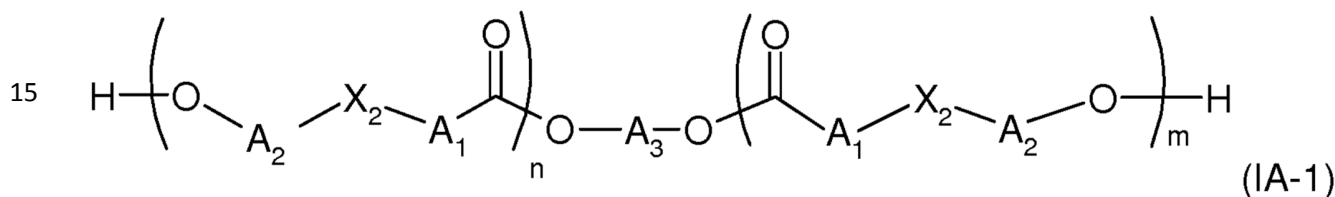
átomo de oxígeno;

- un radical arileno que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, estando dicho radical posiblemente sustituido por al menos un sustituyente -OAlq, siendo Alq tal como ha definido anteriormente.

5 [0081] Según otro modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (Ia), el grupo X<sub>3</sub> representa O o NH. Preferiblemente, X<sub>3</sub> representa O.

10 [0082] Según otro modo de realización, en los compuestos de fórmulas (I) y (Ia), el grupo X<sub>4</sub> representa O o NH. Preferiblemente, X<sub>4</sub> representa O.

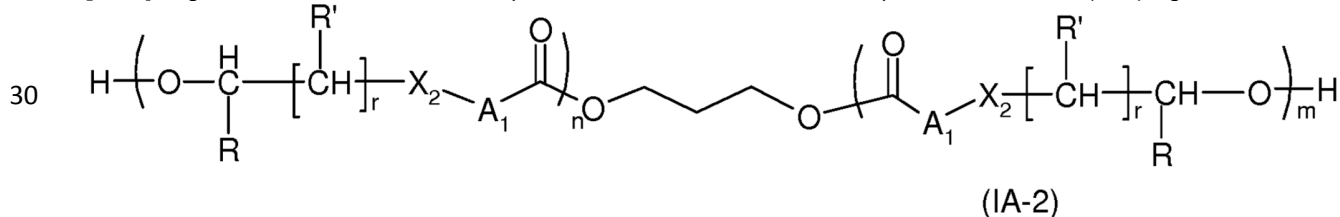
[0083] Según un modo de realización, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (IA-1) siguiente:



en la que A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, X<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, n y m son tal como se han definido anteriormente.

25 [0084] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (IA-1) corresponden a los compuestos de fórmula (IA) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O.

30 [0085] Según un modo de realización, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (IA-2) siguiente:



en la que X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>, R, R', r, n y m son tal como se han definido anteriormente.

45 [0086] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (IA-2) corresponden a los compuestos de fórmula (IA) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O, A<sub>1</sub> representa -CH(R)-[CH(R')]<sub>r</sub>- y A<sub>3</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

[0087] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), r representa 0 o 1.

[0088] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2), X<sub>2</sub> representa un enlace o CH<sub>2</sub>.

45 [0089] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I-2), X'<sub>2</sub> representa CH<sub>2</sub>.

[0090] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I-2), X'<sub>2</sub> representa S.

[0091] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), R' representa H.

50 [0092] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), R' representa -OAlq y, en particular -OMe.

[0093] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), R representa H.

55 [0094] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), R representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>.

[0095] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), R representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>.

60 [0096] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), R representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>.

[0097] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), R representa -CH<sub>2</sub>OMe.

[0098] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), A<sub>1</sub> representa -CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.

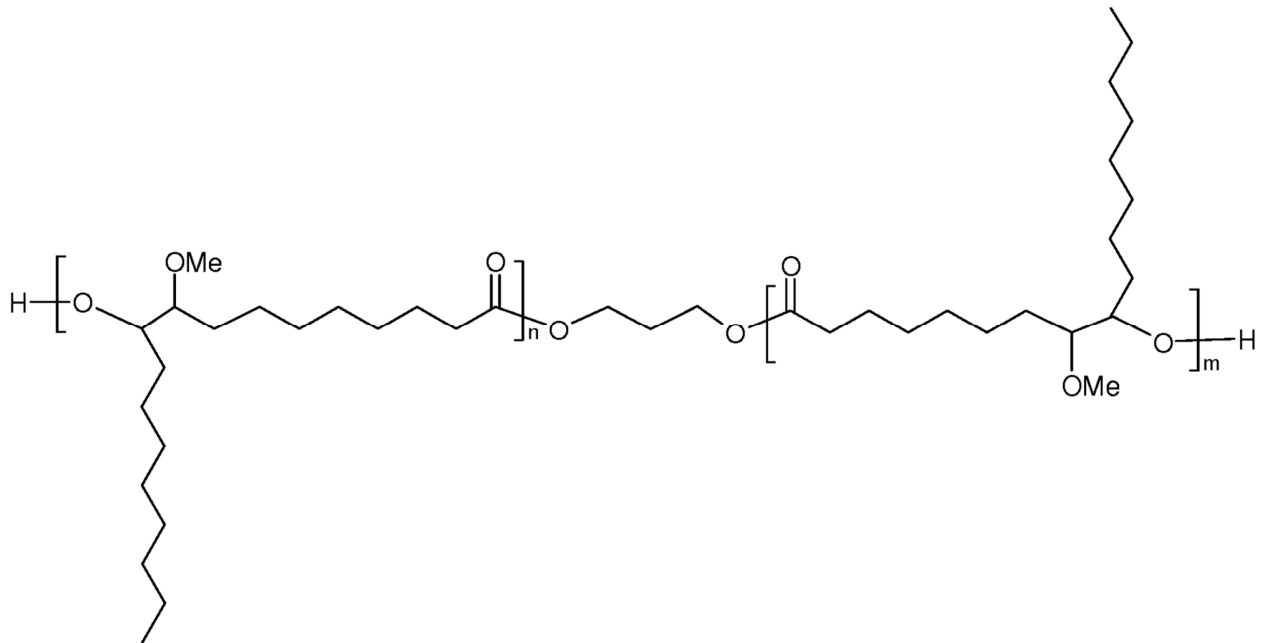
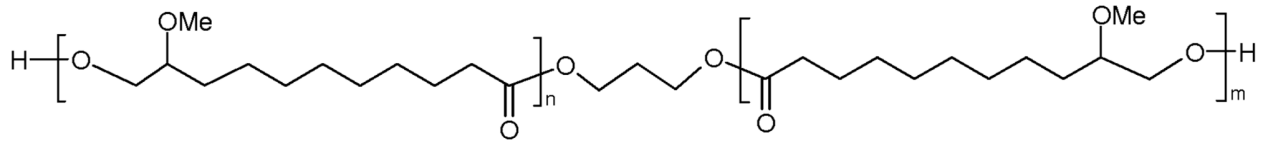
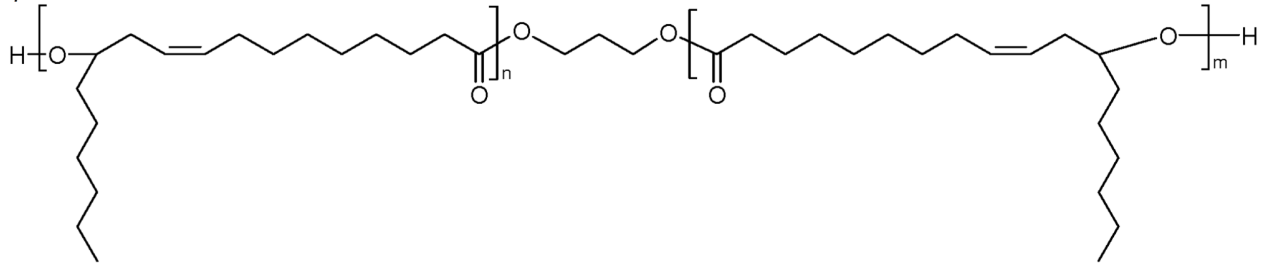
[0099] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.

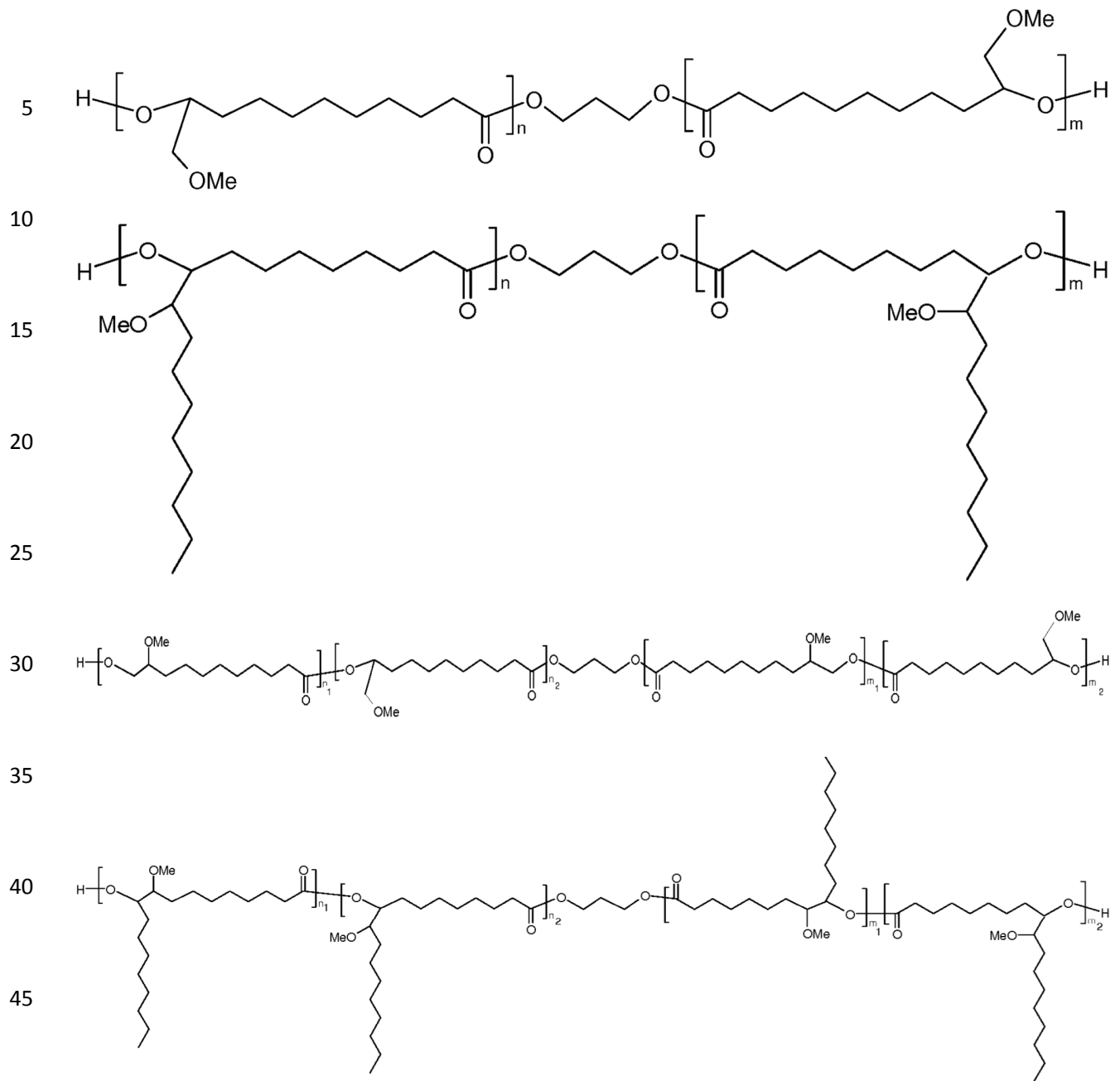
[0100] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.

[0101] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.

[0102] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), A<sub>1</sub> representa -CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]-  
(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-.

[0103] Según un modo de realización particular, los compuestos de fórmulas (IA), (IA-1) y (IA-2) se seleccionan del grupo que consiste en:





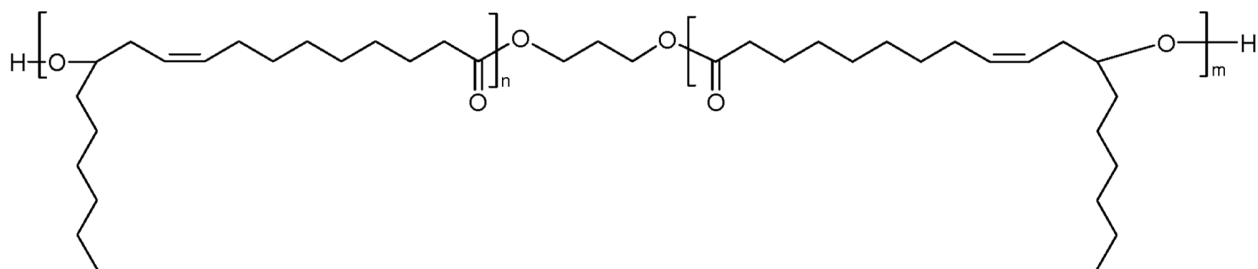
50 en las que n, m, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, m<sub>2</sub> y m<sub>1</sub> son tal como se han definido anteriormente.

55 **[0104]** Preferiblemente, entre los compuestos de fórmulas (IA), (IA-1) y (IA-2), se puede citar los siguientes compuestos:

60

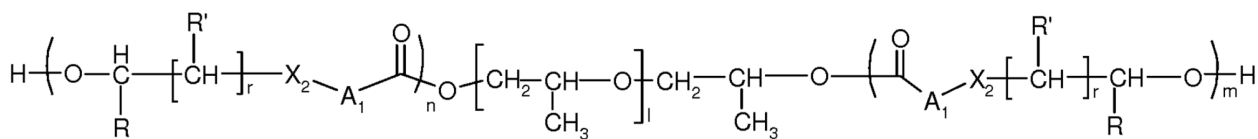
60





en las que n y m son tal como se han definido anteriormente.

[0105] Según un modo de realización, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (IA-3) siguiente:



en la que: X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>, R, R', l, r, n y m son tal como han definido anteriormente en la fórmula (IA).

[0106] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (IA-3) corresponden a los compuestos de fórmula (IA) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O, A<sub>1</sub> representa -CH(R)-[CH(R')]<sub>r</sub>- y A<sub>3</sub> representa -[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-

[0107] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3) y (I-3), R representa 0 o 1.

[0108] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3), X<sub>2</sub> representa un enlace o CH<sub>2</sub>.

[0109] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I-3), X'<sub>2</sub> representa CH<sub>2</sub>.

[0110] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I-3), X'<sub>2</sub> representa S.

[0111] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3) y (I-3), R' representa H.

[0112] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3) y (I-3), R' representa -OAlq y, en particular -OMe.

[0113] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3) y (I-3), R representa H.

[0114] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3) y (I-3), R representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>.

[0115] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3) y (I-3), R representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>.

[0116] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), R representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>.

[0117] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-2) y (I-2), R representa -CH<sub>2</sub>OMe.

[0118] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3) y (I-3), A<sub>1</sub> representa -CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.

[0119] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3) y (I-3), A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.

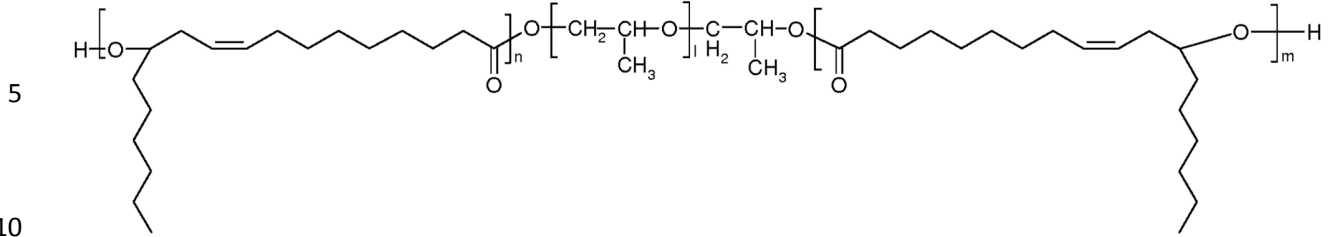
[0120] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3) y (I-3), A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.

[0121] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3) y (I-3), A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-.

[0122] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (IA-3) y (I-3), A<sub>1</sub> representa -CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]-CH<sub>2</sub>-.

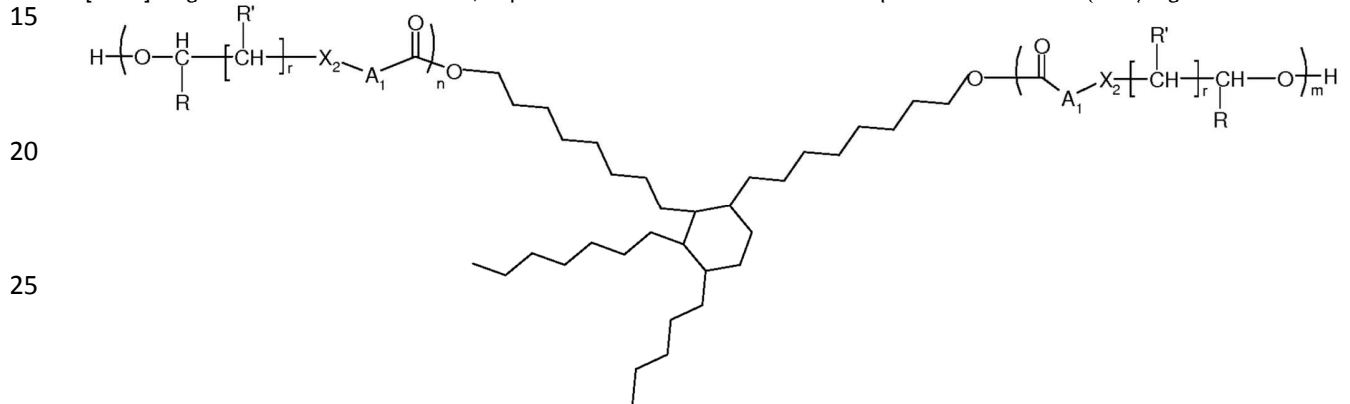
[0123] Según un modo particular de realización, entre los compuestos de fórmula (IA-3), se pueden citar los siguientes

compuestos:

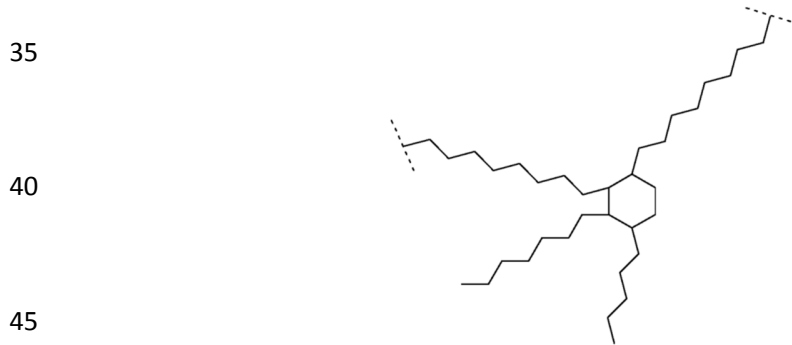


en los que n, l y m son tal como se han definido anteriormente.

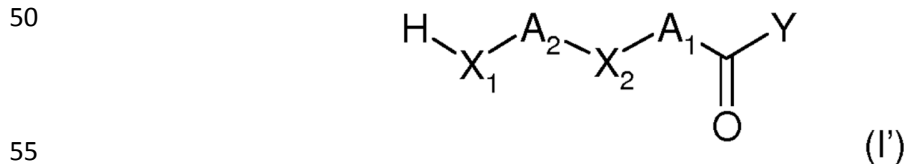
[0124] Según un modo de realización, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (IA-4) siguiente:



[0125] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (IA-4) corresponden a los compuestos de fórmula (IA) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O, A<sub>2</sub> representa -CH(R)-[CH(R')]<sub>r</sub>- y A<sub>3</sub> representa:



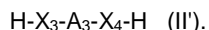
[0126] La presente invención también se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos de fórmula (IA), tal como se ha definido anteriormente, que comprende una etapa de policondensación de un compuesto de fórmula (I')



o de una mezcla de compuestos de fórmula (I'),  
en la que:

60 - Y representa -OH, -Cl u -OAlq, representando Alq un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10, y preferiblemente de 1 a 2;

- X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, A<sub>2</sub> y A<sub>1</sub> son tal como se han definido anteriormente;  
con un compuesto de fórmula (II') siguiente:



en la que X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> y A<sub>3</sub> son tal como se han definido anteriormente.

[0127] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (II') pueden seleccionarse del grupo que consiste en los dioles, diaminas y aminoalcoholes.

[0128] En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "aminoalcohol", un compuesto mixto de fórmula (II') que comprende un radical hidroxilo -OH y un radical amina -NH<sub>2</sub>. Se pueden citar por ejemplo los compuestos de fórmula (II') en la que X<sub>3</sub> (o X<sub>4</sub>) representa O y X<sub>4</sub> (o respectivamente X<sub>3</sub>) representa NH, a saber: HO-A<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>.

[0129] Según la presente invención, cuando los compuestos de fórmula (II') representan dioles, a saber, HO-A<sub>3</sub>-OH, se pueden seleccionar del grupo que consiste en: etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, poli(propilenglicol), poli(etilenglicol) y un diol de dímero de ácido graso en C36 (tal como Pripol®).

[0130] Según la presente invención, cuando los compuestos de fórmula (II') representan diaminas, a saber, H<sub>2</sub>N-A<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, se pueden seleccionar del grupo que consiste en: etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, α,ω-NH<sub>2</sub> poli(propilenglicol) (Jeffamine)

[0131] Según la presente invención, cuando los compuestos de fórmula (II') representan aminoalcoholes, pueden seleccionarse del grupo que consiste en: etanolamina, propanolamina, aminopentanol, aminohexanol.

[0132] Según un modo de realización, los compuestos de fórmula (II') son dioles.

[0133] Según un modo de realización, el compuesto de fórmula (II') es 1,3-propanodiol, que corresponde a un compuesto de fórmula (II') en la que X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O, y A<sub>3</sub> representa un grupo propilo.

[0134] Según un modo de realización, el compuesto de fórmula (II') es polipropilenglicol, correspondiente a un compuesto de fórmula (II') en la que X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O, y A<sub>3</sub> representa un grupo -[(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)]-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, siendo I tal como se ha definido anteriormente.

[0135] Según un modo de realización, el compuesto de fórmula (II') es un diol de dímero de ácido graso en C36, y preferiblemente Pripol®.

[0136] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (I') pueden ser hidroxíésteres, hidroxíácidos, aminoácidos o aminoésteres.

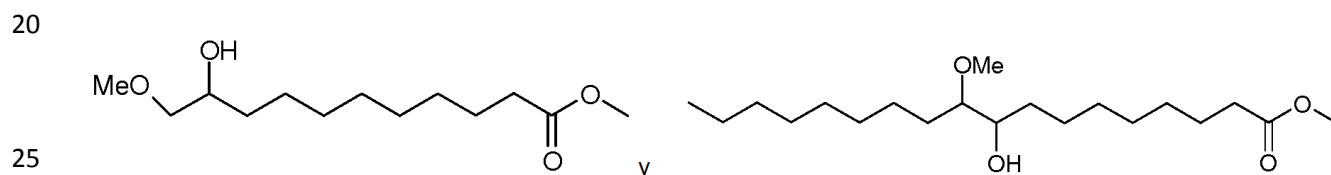
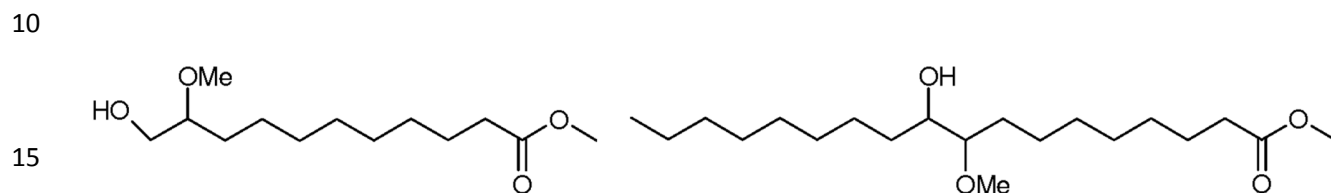
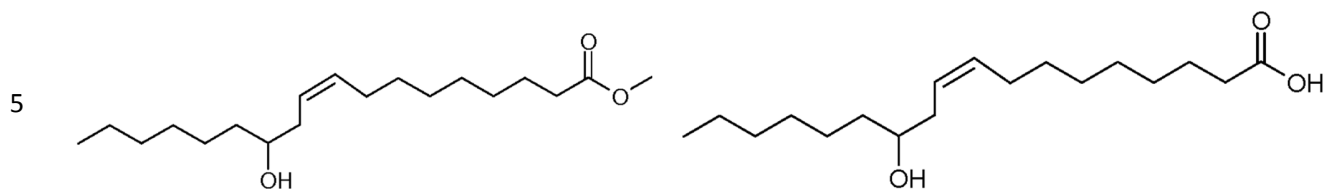
[0137] En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "hidroxíéster", un compuesto mixto de fórmula (I') que comprende un radical hidroxilo -OH y un radical éster. Se pueden citar por ejemplo los compuestos de fórmula (I') en la que X<sub>1</sub> representa O e Y representa -OAlq.

[0138] En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "hidroxíácido", un compuesto mixto de fórmula (I') que comprende un radical hidroxilo -OH y un radical de ácido carboxílico. Se pueden citar por ejemplo los compuestos de fórmula (I') en la que X<sub>1</sub> representa O e Y representa OH.

[0139] En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "aminoácido", un compuesto mixto de fórmula (I') que comprende un radical amina -NH<sub>2</sub> y un radical ácido carboxílico. Se pueden citar por ejemplo los compuestos de fórmula (I') en la que X<sub>1</sub> representa NH e Y representa OH.

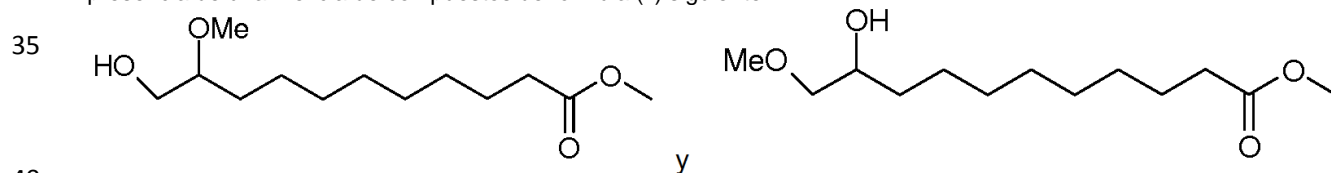
[0140] En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "hidroxíéster", un compuesto mixto de fórmula (I') que comprende un radical amina -NH<sub>2</sub> y un radical éster. Se pueden citar por ejemplo los compuestos de fórmula (I') en la que X<sub>1</sub> representa NH e Y representa -OAlq.

[0141] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (I') puede seleccionarse del grupo que consiste en:

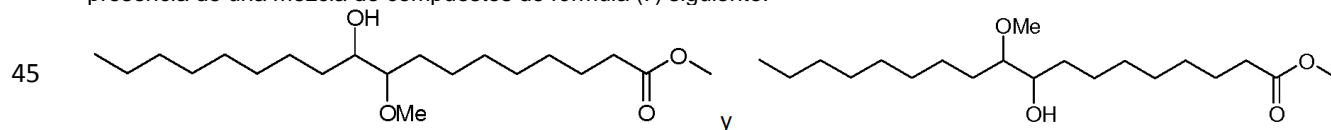


[0142] Según la presente invención, el procedimiento de preparación de compuestos de fórmula (IA) se puede llevar a cabo en presencia de una mezcla de compuestos de fórmula (I'), siendo los compuestos de fórmula (I') diferentes. Los compuestos de fórmula (I') pueden diferir en la naturaleza de los sustituyentes X<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, X<sub>2</sub>, A<sub>1</sub> o Y.

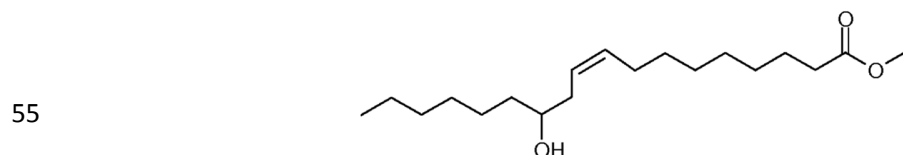
[0143] Según un modo de realización, el procedimiento de preparación de compuestos de fórmula (IA) se lleva a cabo en presencia de una mezcla de compuestos de fórmula (I') siguiente:



[0144] Según un modo de realización, el procedimiento de preparación de compuestos de fórmula (IA) se lleva a cabo en presencia de una mezcla de compuestos de fórmula (I') siguiente:



[0145] Según un modo de realización, el procedimiento de preparación de compuestos de fórmula (IA) se lleva a cabo en presencia del compuesto de fórmula (I') siguiente:



[0146] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I'), Y representa un grupo -OAlq, Alq es tal como se ha definido anteriormente. Preferiblemente, Alq representa un grupo metilo.

60

[0147] Según otro modo de realización, en los compuestos de fórmula (I'), Y representa un grupo OH.

[0148] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I'), X<sub>1</sub> representa O, A<sub>2</sub> representa -CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]-, X<sub>2</sub> representa CH<sub>2</sub>, A<sub>1</sub> representa -CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>- e Y representa -OCH<sub>3</sub>.

[0149] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I'), X<sub>1</sub> representa O, A<sub>2</sub> representa -CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]-, X<sub>2</sub> representa CH<sub>2</sub>, A<sub>1</sub> representa -CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>- e Y representa -OH.

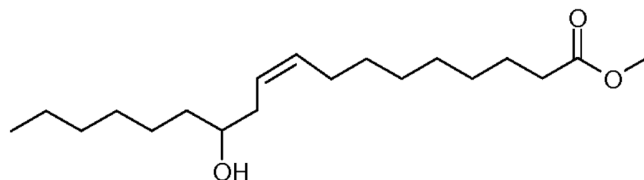
[0150] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I'), X<sub>1</sub> representa O, A<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>CH(OMe)-, X<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>-, A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>- e Y representa -OCH<sub>3</sub>.

[0151] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I'), X<sub>1</sub> representa O, A<sub>2</sub> representa -CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]-CH(OMe)-, X<sub>2</sub> representa un enlace, A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>- e Y representa -OCH<sub>3</sub>.

[0152] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I'), X<sub>1</sub> representa O, A<sub>2</sub> representa -CH(CH<sub>2</sub>OMe)-, X<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>-, A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>- e Y representa -OCH<sub>3</sub>.

[0153] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (I'), X<sub>1</sub> representa O, A<sub>2</sub> representa -CH[CH(OMe)(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]-, X<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>-, A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- e Y representa -OCH<sub>3</sub>.

[0154] Preferiblemente, el compuesto de fórmula (I') es:



[0155] Según un modo de realización, cuando se lleva a cabo el procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (IA) en presencia de una mezcla de compuestos de fórmula (I'), dicho procedimiento dio lugar a compuestos de fórmula (IA) que comprendían unidades de repetición N diferentes y unidades de repetición M diferentes.

[0156] Según la presente invención, el procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (IA) se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador, en particular seleccionado entre: Ti(BuO)<sub>4</sub>, Ti(iPrO)<sub>4</sub>, Zn(Ac)<sub>2</sub>, Sn(Oct)<sub>2</sub>, TBD, MTBD, carbenos N-heterocíclicos.

[0157] En particular, el catalizador es Ti(BuO)<sub>4</sub>.

[0158] Según la presente invención, el control de la relación molar compuesto de fórmula (II') / componen de fórmula (I') puede hacer que sea posible controlar los valores de N y el Sr.

[0159] Según un modo de realización, la cantidad molar de un compuesto de fórmula (II') varía de 0,01 a 1, preferiblemente de 0,02 a 0,08 en comparación con la cantidad molar de un compuesto de fórmula (I').

[0160] Según un modo de realización, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 140°C a 200°C, durante varias horas, y en particular durante de una a diez horas.

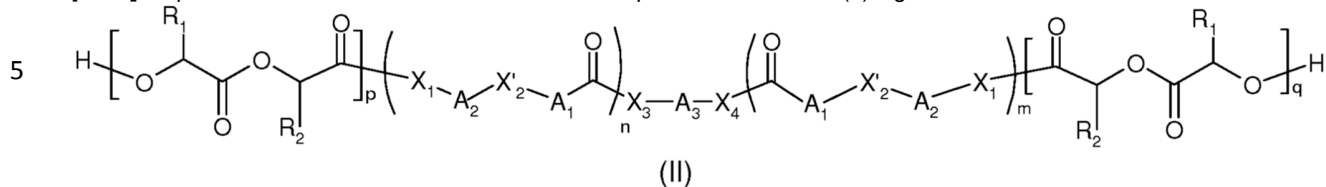
[0161] Según la presente invención, la reacción se puede realizar bajo presión atmosférica o al vacío, con una presión de 5 a 20 mbar.

[0162] Según un modo de realización, cuando el diol es 1,3-propanodiol, la reacción se lleva a cabo a 140°C durante 2 horas, a continuación, a 180°C durante 1 hora bajo un flujo de nitrógeno y, finalmente, al vacío a 180°C durante 10 a 24 horas aproximadamente.

[0163] Según un modo de realización, cuando el diol es PPG o Pripol®, la reacción se lleva a cabo a 200°C, con una presión comprendida entre 6 y 20 mbar, durante 3 a 10 horas.

[0164] Según un modo de realización, el producto resultante de la reacción de polimerización se somete a un post-procesamiento, mediante disolución en diclorometano y precipitación en un disolvente, tal como metanol.

[0165] La presente invención también se refiere a compuestos de fórmula (II) siguiente:



en la que: X<sub>1</sub>, X'<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, n, p, q y m son tal como se han definido anteriormente.

[0166] Según un modo de realización, en la fórmula (II), R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo, tal como se ha definido anteriormente, y en particular un metilo.

[0167] Según un modo de realización, en la fórmula (II), R<sub>2</sub> representa un grupo alquilo, tal como se ha definido anteriormente, y en particular un metilo.

[0168] Según un modo de realización, en la fórmula (II), p representa un número entero que varía de 10 a 500, preferiblemente de 50 a 300, y preferiblemente aproximadamente 200.

[0169] Según un modo de realización, en la fórmula (II), q representa un número entero que varía de 10 a 500, preferiblemente de 50 a 300, y preferiblemente aproximadamente 200.

[0170] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (II), X<sub>1</sub> representa O.

[0171] Según un modo de realización, en la fórmula (II), n varía de 5 a 50, y preferiblemente de 10 a 25.

[0172] Según un modo de realización, en la fórmula (II), m varía de 5 a 50, y preferiblemente de 10 a 25.

[0173] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (II), el grupo A<sub>1</sub> representa un radical alquileo lineal que comprende 9 átomos de carbono y una insaturación. Preferiblemente, el grupo A<sub>1</sub> representa -CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-.

[0174] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (II), el grupo A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-.

[0175] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (II), el grupo A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-.

[0176] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (II), el grupo A<sub>1</sub> representa un radical alquileo ramificado que comprende 17 átomos de carbono. Preferiblemente, el grupo A<sub>1</sub> representa -CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>](CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-.

[0177] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (II), el grupo A representa<sub>1</sub> -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-.

[0178] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (II), el grupo X'<sub>2</sub> representa S.

[0179] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (II), el grupo X'<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>-.

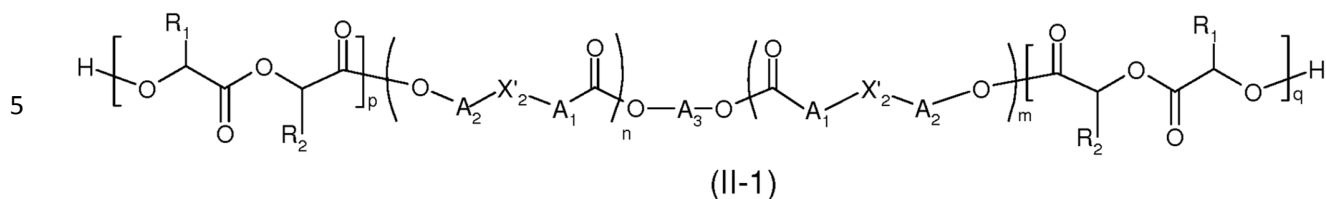
[0180] Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (II), A<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>CH(OMe)- o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

[0181] Según otro modo de realización, en los compuestos de fórmula (II), el grupo A<sub>2</sub> representa -CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]-, -CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]-CH(OMe)-, -CH(CH<sub>2</sub>OMe)-, o -CH[CH(OMe)-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>]-.

[0182] Según otro modo de realización, en los compuestos de fórmula (II), el grupo A<sub>3</sub> representa un radical alquileo lineal que comprende de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 5 átomos de carbono. Preferiblemente, el grupo A<sub>3</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

[0183] Según un modo de realización, el grupo A<sub>3</sub> representa un radical alquileo ramificado que comprende de 2 a 600 átomos de carbono, comprendiendo dicho radical al menos un átomo de oxígeno. Preferiblemente, A<sub>3</sub> representa un radical -[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, siendo I tal como se ha definido anteriormente.

[0184] Según un modo particular de realización, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (II-1) siguiente:



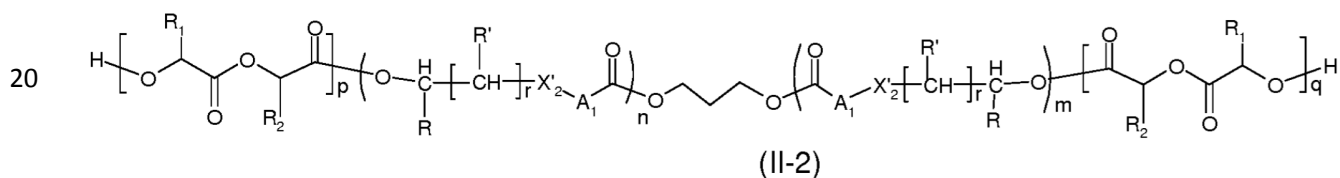
10

en la que A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, X<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, n, m, p y q son tal como se han definido anteriormente.

[0185] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (II-1) corresponden a los compuestos de fórmula (II) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O.

15

[0186] Según un modo de realización, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (II-2) siguiente:



25

en la que A<sub>1</sub>, X'<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R, R', r, l, n, m, p y q son tal como se han definido anteriormente.

[0187] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (II-2), corresponden a compuestos de fórmula (II) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O, A<sub>1</sub> representa -CH(R)-[CH(R')]<sub>r</sub>- y A<sub>3</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

30

[0188] Los compuestos de fórmula (II-2) preferidos son aquellos para los cuales R<sub>1</sub> representa metilo, R<sub>2</sub> representa metilo, R representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, r representa 0, X'<sub>2</sub> representa CH<sub>2</sub>, A<sub>1</sub> representa -CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-.

[0189] Los compuestos de fórmula (II-2) preferidos son aquellos para los cuales R<sub>1</sub> representa metilo, R<sub>2</sub> representa metilo, R representa H, r representa 1, R' representa H, X'<sub>2</sub> representa S, A<sub>1</sub> representa -CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]- (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-.

35

[0190] Los compuestos de fórmula (II-2) preferidos son aquellos para los cuales R<sub>1</sub> representa metilo, R<sub>2</sub> representa metilo, R representa H, r representa 1, R' representa OMe, X'<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>-, A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-.

[0191] Los compuestos de fórmula (II-2) preferidos son aquellos para los cuales R<sub>1</sub> representa metilo, R<sub>2</sub> representa metilo, R representa H, r representa 1, R' representa H, X'<sub>2</sub> representa S, A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-.

40

[0192] Los compuestos de fórmula (II-2) preferidos son aquellos para los cuales R<sub>1</sub> representa metilo, R<sub>2</sub> representa metilo, R representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>, r representa 1, R' representa OMe, X'<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>- y A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-.

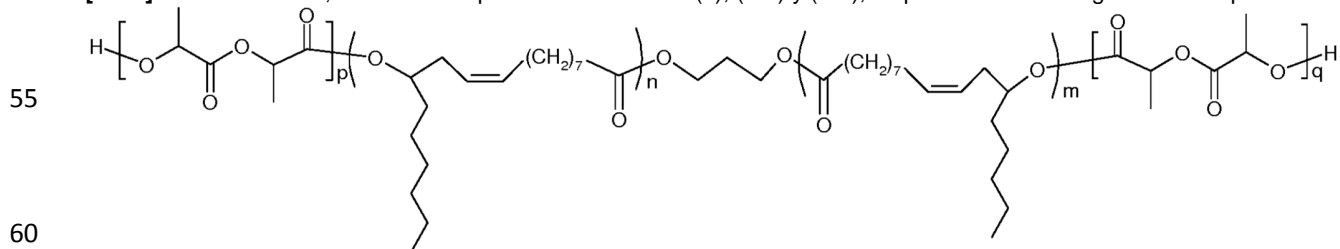
[0193] Los compuestos preferidos de fórmula (II-2) son aquellos para los cuales R<sub>1</sub> representa metilo, R<sub>2</sub> representa metilo, R representa -CH<sub>2</sub>OMe, r representa 0, X'<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>- y A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-.

45

[0194] Los compuestos preferidos de fórmula (II-2) son aquellos para los cuales R<sub>1</sub> representa metilo, R<sub>2</sub> representa metilo, R representa -CH(OMe)(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>, r representa 0, X'<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>- y A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-.

50

[0195] Preferiblemente, entre los compuestos de fórmulas (II), (II-1) y (II-2), se pueden citar los siguientes compuestos:



en las que p, n, m y q son tal como se han definido anteriormente.

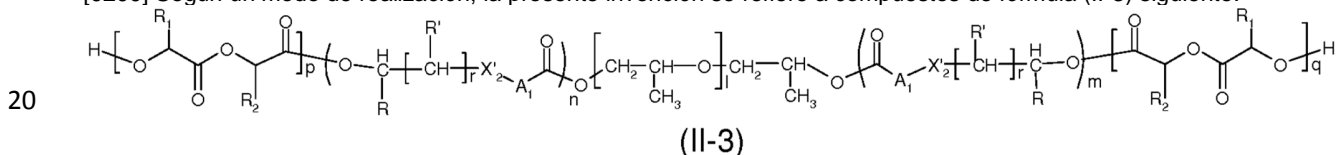
5 **[0196]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (II), (II-1) y (II-2), p + q representa aproximadamente 347 y n + m representa aproximadamente 36.

**[0197]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (II), (II-1) y (II-2), p + q representa aproximadamente 270 y n + m representa aproximadamente 36.

10 **[0198]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmulas (II), (II-1) y (II-2), p + q representa aproximadamente 146 y n + m representa aproximadamente 36.

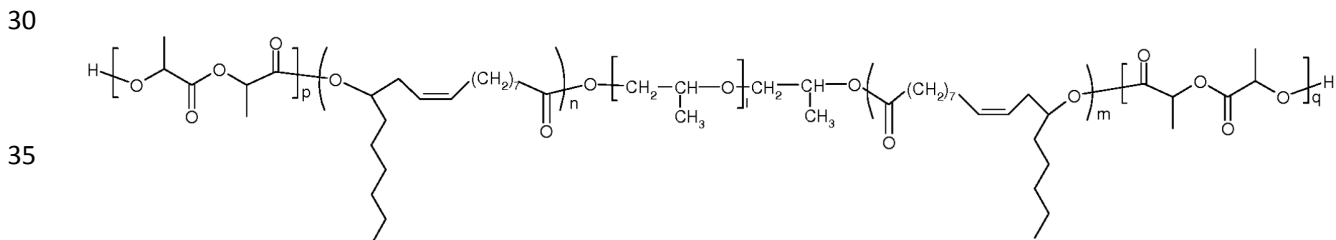
**[0199]** Según un modo de realización, en los compuestos de fórmula (II), (II-1) y (II-2), p + q representa aproximadamente 125 y n + m representa aproximadamente 36.

15 **[0200]** Según un modo de realización, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (II-3) siguiente:



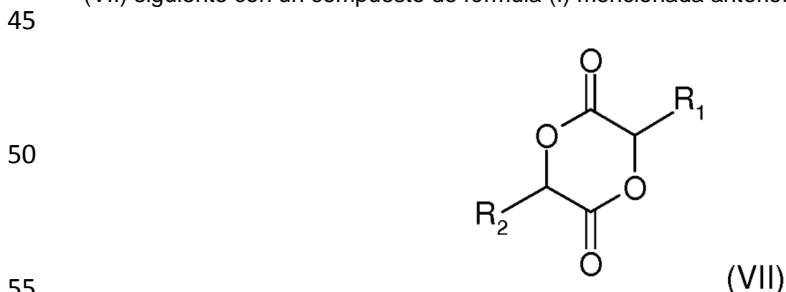
25 en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>, X<sub>2</sub>, R, R', r, l, n, p, q y m son tal como se han definido anteriormente. Según la presente invención, los compuestos de fórmula (II-3) son compuestos de fórmula (II) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O, A<sub>1</sub> representa -CH(R)-[CH(R')]<sub>r</sub>- y A<sub>3</sub> representa -[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O]<sub>l</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-.

**[0201]** Preferiblemente, entre los compuestos de fórmula (II-3), se pueden citar los siguientes compuestos:



40 en la que l, p, n, m y Q son tal como se han definido anteriormente.

**[0202]** La presente invención también se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos de fórmula general (II) mencionada anteriormente, que comprende una etapa de polimerización por apertura de ciclo de un compuesto de fórmula (VII) siguiente con un compuesto de fórmula (I) mencionada anteriormente:



60 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, independientemente uno de otro, H o un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12, y preferiblemente de 2 a 10, pudiendo dicho grupo alquilo posiblemente comprender al menos un doble enlace.



[0203] Según la presente invención, el procedimiento de preparación de los compuestos de la fórmula (II) puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador, en particular seleccionado del grupo que consiste en: octoato de estaño (Sn(Oct)<sub>2</sub>), Ti(BuO)<sub>4</sub>, Ti(iPrO)<sub>4</sub>, Zn(Ac)<sub>2</sub>, TBD y carbenos N-heterocíclicos. Preferiblemente, el catalizador utilizado es el octoato de estaño (Sn(Oct)<sub>2</sub>).

5

[0204] Según un modo de realización, el catalizador se utiliza 10% molar a 70% molar en comparación con el compuesto de fórmula (I). Preferiblemente, se usan de 25% a 60% molar de catalizador, y preferiblemente 50% molar.

[0205] Según un modo de realización, una solución de un compuesto (I) en un disolvente, tal como tolueno, benceno o xileno, se añade a una solución de un compuesto (VII) en un disolvente, tal como tolueno, benceno o xileno. Preferiblemente, se añade una solución de un compuesto (I) en tolueno a una solución de un compuesto (VII) en tolueno.

10

[0206] Según la presente invención, la reacción de polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura que va de 60°C a 150°C, preferiblemente de 90°C a 150°C. En particular, la reacción se lleva a cabo a 140°C a reflujo.

15

[0207] Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo durante 4 horas.

[0208] Según un modo de realización, en la fórmula (VII), R<sub>1</sub> representa un grupo metilo, y preferiblemente un metilo levógiro.

20

[0209] Según un modo de realización, en la fórmula (VII), R<sub>2</sub> representa un grupo metilo, y preferiblemente un metilo levógiro.

[0210] Según la presente invención, la reacción de polimerización mencionada anteriormente corresponde a una polimerización por apertura de ciclo del compuesto de fórmula (VII), iniciada por los grupos funcionales terminales del compuesto de fórmula (I) mencionada anteriormente.

25

[0211] En particular, cuando X<sub>1</sub> representa O, los grupos funcionales terminales de los compuestos (I) son funciones hidroxilo.

30

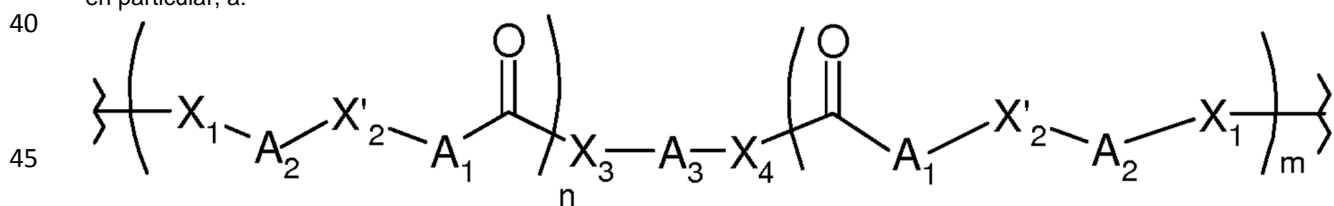
[0212] En particular, cuando X<sub>1</sub> representa NH, los grupos funcionales terminales de los compuestos (I) son funciones amina.

[0213] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (II) pueden corresponder a copolímeros de bloques, y en particular copolímeros de tribloques con un bloque central y dos bloques laterales.

35

[0214] Según la presente invención, los copolímeros de tribloques pueden comprender un bloque central correspondiente, en particular, a:

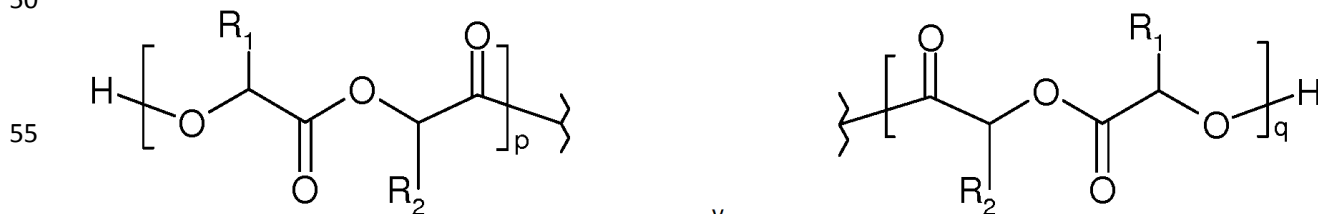
40



45

y los bloques laterales en cada lado del bloque central que corresponde a:

50



55

60

[0215] Según la presente invención, el bloque central puede provenir de los compuestos de fórmula (I), mientras que los bloques laterales pueden provenir de los compuestos de fórmula (VII).

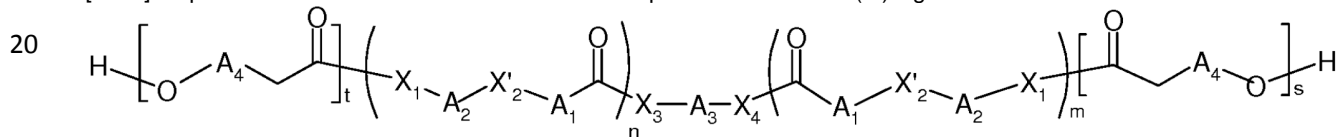
5 [0216] Según la presente invención, el tamaño de los bloques laterales puede depender de la relación molar de compuesto de fórmula (VII)/compuesto de fórmula (I). Por lo tanto, al variar la cantidad de materia del compuesto de fórmula (VII) anteriormente mencionado en comparación con la cantidad de materia del compuesto de fórmula (I), se pueden obtener copolímeros de tribloques de fórmula (II) de diferentes composiciones.

10 [0217] Según un modo de realización, cuanto mayor es el valor de esta relación, mayor será el valor de p y/o q.

[0218] Según un modo de realización, la relación molar de compuesto de fórmula (VII)/compuesto de fórmula (I) varía de 500:1 a 50: 1, preferiblemente de 450:1 a 70:1.

15 [0219] Según un modo de realización, el porcentaje en masa de los bloques laterales mencionados anteriormente en los compuestos de fórmula (II) representa el 40% en peso, preferiblemente el 50% en peso, preferiblemente el 70% en peso, y aún más preferiblemente el 80% en peso, con respecto al peso total del compuesto de fórmula (II).

[0220] La presente invención también se refiere a compuestos de fórmula (III) siguiente:



25

en la que X<sub>1</sub>, X'<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, t, s, n y m son tal como se han definido anteriormente.

30

[0221] Según un modo de realización, A<sub>4</sub> representa un radical etileno.

[0222] Según un modo de realización, A<sub>4</sub> representa un radical propileno.

35 [0223] Según un modo de realización, A<sub>4</sub> representa un radical butileno.

[0224] Según un modo de realización, A<sub>4</sub> representa un radical pentileno.

[0225] Según un modo de realización, A<sub>4</sub> representa un radical hexileno.

40

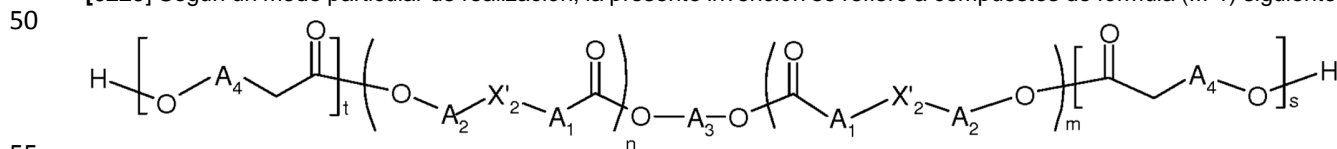
[0226] Según la presente invención, en la fórmula (III), t y s pueden ser idénticos o diferentes.

45 [0227] Según un modo de realización, t representa un número entero que varía de 2 a 500, y preferiblemente de aproximadamente 400.

45

[0228] Según un modo de realización, s representa un número entero que varía de 2 a 500, y preferiblemente de aproximadamente 400.

[0229] Según un modo particular de realización, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (III-1) siguiente:



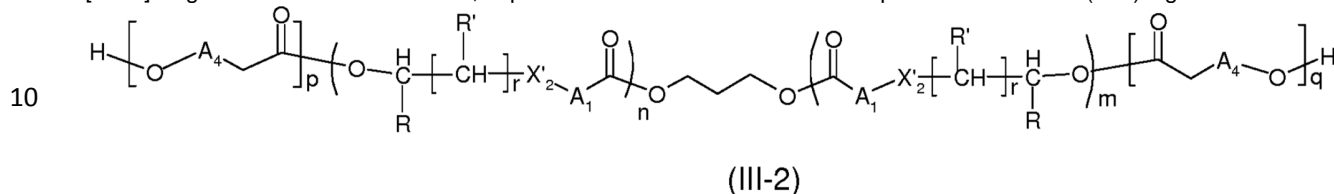
55

60

en la que A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, X'<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, n, m, t y s son tal como se han definido anteriormente.

[0230] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (III-1) corresponden a los compuestos de fórmula (III) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O.

[0231] Según un modo de realización, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (III-2) siguiente:



15 en la que X'<sub>2</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>4</sub>, R, R', r, p, q, n y m son tal como se han definido anteriormente.

[0232] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (III-2) corresponden a los compuestos de fórmula (III) en la que X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> representan O, A<sub>1</sub> representa -CH(R)-[CH(R')]<sub>r</sub>- y A<sub>3</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

20 [0233] Los compuestos de fórmula (III-2) preferidos son aquellos en los que R representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, r representa 0, X'<sub>2</sub> representa CH<sub>2</sub>, A<sub>1</sub> representa -CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-.

[0234] Los compuestos de fórmulas (III-2) preferidos son aquellos en los que R representa H, r representa 1, R' representa H, X'<sub>2</sub> representa S, A<sub>1</sub> representa -[CH((CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>]-.

25 [0235] Los compuestos de fórmula (III-2) preferidos son aquellos en los que R representa H, r representa 1, R' representa OMe, X'<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>-, A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-.

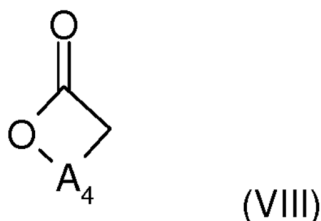
30 [0236] Los compuestos de fórmula (III-2) preferidos son aquellos en los que R representa H, r representa 1, R' representa H, X'<sub>2</sub> representa S, A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-.

[0237] Los compuestos de fórmula (III-2) preferidos son aquellos en los que R representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>, r representa 1, R' representa OMe, X'<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>- y A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-.

35 [0238] Los compuestos de fórmula (III-2) preferidos son aquellos en los que, R representa -CH<sub>2</sub>OMe, r representa 0, X'<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>- y A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-.

[0239] Los compuestos de fórmula (III-2) preferidos son aquellos en los que R representa -[CH(OMe)(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>], r representa 0, X' representa -CH<sub>2</sub>- y A<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-.

40 [0240] La presente invención también se refiere a un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula general (III) mencionada anteriormente, que comprende una etapa de polimerización por apertura de ciclo de un compuesto de fórmula (VIII) siguiente con un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente:



55 en la que A<sub>4</sub> representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12, comprendiendo dicho radical posiblemente al menos una insaturación.

[0241] Según la presente invención, el procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula (III) se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador, en particular seleccionado del grupo que consiste en: octoato de estaño (Sn(Oct)<sub>2</sub>), Ti(BuO)<sub>4</sub>, Ti(iPrO)<sub>4</sub>, Zn(Ac)<sub>2</sub>, TBD y carbenos N-heterocíclicos. Preferiblemente, el catalizador utilizado es el octoato de estaño (Sn(Oct)<sub>2</sub>).

[0242] Según un modo de realización, el catalizador se utiliza de 10% molar a 70% molar comparado con el compuesto de fórmula (I). Preferiblemente, se usa de 25% a 60% molar de catalizador, y preferiblemente 50% molar.

5 [0243] Según un modo de realización, una solución de un compuesto (I) en un disolvente, tal como tolueno, benceno o xileno, se añade a una solución de un compuesto (VIII) en un disolvente, tal como tolueno, benceno o xileno. Preferiblemente, se añade una solución de un compuesto (I) en tolueno a una solución de un compuesto (VIII) en tolueno.

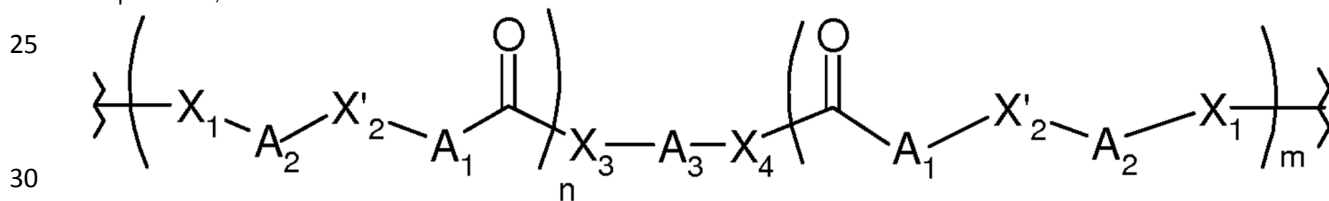
10 [0244] Según la presente invención, la reacción de polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura que va de 60°C a 150°C, preferiblemente de 90°C a 150°C. En particular, la reacción se lleva a cabo a 140°C con reflujo.

[0245] Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo durante 4 horas.

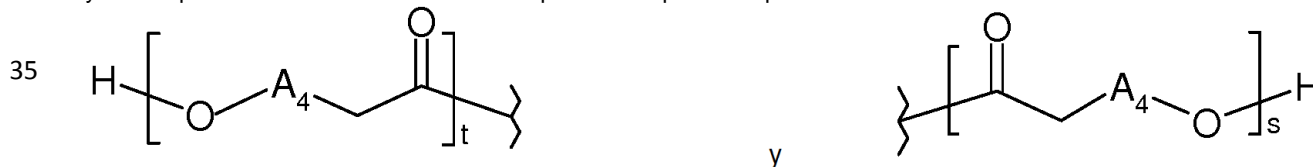
15 [0246] Según la presente invención, la reacción de polimerización mencionada anteriormente corresponde a una polimerización por apertura de ciclo del compuesto de fórmula (VIII), iniciada por los grupos funcionales terminales del compuesto de fórmula (I) mencionada anteriormente.

20 [0247] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (III) pueden corresponder a copolímeros de bloques, y en particular a copolímeros de tribloques con un bloque central y dos bloques laterales.

[0248] Según la presente invención, los copolímeros de tribloques pueden comprender un bloque central correspondiente, en particular, a:



y los bloques laterales en cada lado del bloque central que corresponden a:



[0249] Según la presente invención, el bloque central puede provenir de los compuestos de fórmula (I), mientras que los bloques laterales pueden provenir de los compuestos de fórmula (VIII).

45 [0250] Según la presente invención, el tamaño de los bloques laterales puede depender de la relación molar de compuesto de fórmula (VIII)/compuesto de fórmula (I). Por lo tanto, al variar la cantidad de materia del compuesto de fórmula (VIII) mencionada anteriormente en comparación con la cantidad de materia del compuesto de fórmula (I), se pueden obtener copolímeros de tribloques de fórmula (III) de diferentes composiciones.

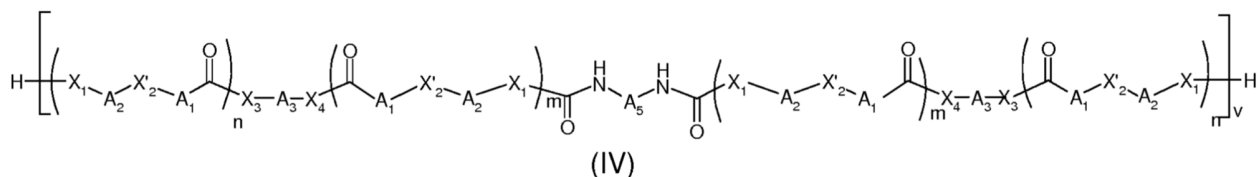
50 [0251] Según un modo de realización, cuanto mayor es el valor de esta relación, mayor será el valor de t y/o s.

[0252] Según un modo de realización, la relación molar de compuesto de fórmula (VIII)/compuesto de fórmula (I) varía de 500:1 a 50:1, preferiblemente de 450:1 a 70:1.

55 [0253] Según un modo de realización, el porcentaje en masa de los bloques laterales mencionados anteriormente en los compuestos de fórmula (III) representa el 40% en peso, preferiblemente el 50% en peso, preferiblemente el 70% en peso, y aún más preferiblemente el 80% en peso, con respecto al peso total del compuesto de fórmula (III).

[0254] La presente invención también se refiere a compuestos de fórmula (IV) siguiente:

60



en la que:

- X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub>, X'<sub>2</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, n y m son tal como se han definido anteriormente;

- A<sub>5</sub> se selecciona del grupo que consiste en:

- un radical alquileo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12, comprendiendo dicho radical posiblemente al menos una insaturación;

- un radical arileno que comprende de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12, estando dicho radical arileno posiblemente sustituido;

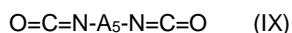
- un radical cicloalquileo que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 10, estando dicho radical cicloalquileo posiblemente sustituido;

- un radical cicloalquileo-alquileo-cicloalquileo que comprende de 6 a 30 átomos de carbono;

- un radical alquileo-cicloalquileo que comprende de 4 a 15 átomos de carbono;

- v representan un número entero que varía de 1 a 5000, preferiblemente de 1 a 1000, y preferiblemente de 2 a 500.

[0255] Según un modo de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos de fórmula general (IV), tal como se ha definido anteriormente, consistiendo dicho procedimiento en una reacción de polimerización de un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, con un compuesto de fórmula (IX) siguiente:



en la que A<sub>5</sub> se selecciona del grupo que consiste en:

- un radical alquileo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12, comprendiendo dicho radical posiblemente al menos una insaturación;

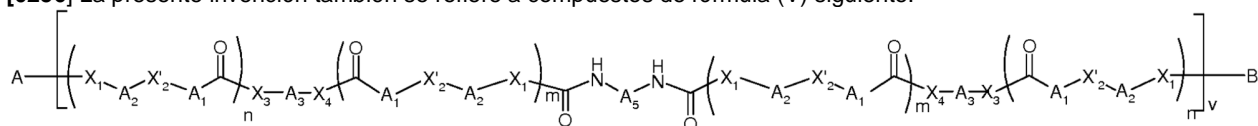
- un radical arileno que comprende de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12, estando dicho radical arileno posiblemente sustituido;

- un radical cicloalquileo que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 10, estando dicho radical cicloalquileo posiblemente sustituido;

- un radical cicloalquileo-alquileo-cicloalquileo que comprende de 6 a 30 átomos de carbono;

- un radical alquileo-cicloalquileo que comprende de 4 a 15 átomos de carbono.

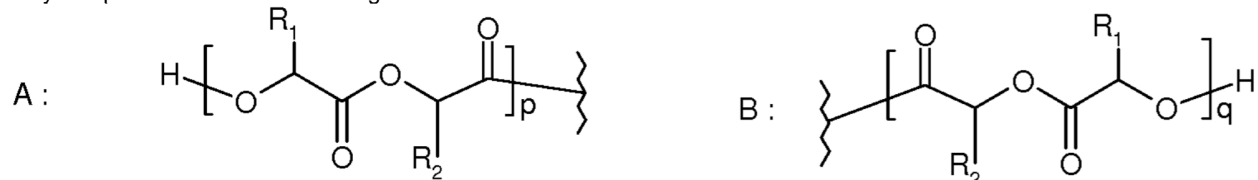
[0256] La presente invención también se refiere a compuestos de fórmula (V) siguiente:



en la que:

- X<sub>1</sub>, X'<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>5</sub>, n, v y m son tal como se han definido anteriormente;

- A y B representan los radicales siguientes:



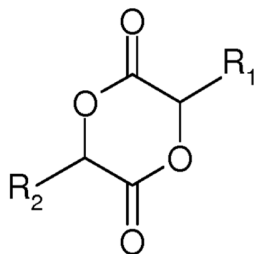
en las que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, p y q son tal como se han definido anteriormente.

[0257] Según un modo de realización, la presente invención también se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos de fórmula general (V) mencionada anteriormente, consistiendo el procedimiento en una reacción de polimerización de un compuesto de fórmula (IV), tal como se ha definido anteriormente, con un compuesto de fórmula (VII)

siguiente:

5

10



(VII)

15

en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, independientemente uno de otro, H o un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12, y preferiblemente de 2 a 10, pudiendo comprender dicho grupo alquilo posiblemente al menos un doble enlace.

20

**[0258]** Según la presente invención, el procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula (V) se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador, en particular seleccionado del grupo que consiste en: octoato de estaño (Sn(Oct)<sub>2</sub>), Ti(BuO)<sub>4</sub>, Ti(iPrO)<sub>4</sub>, Zn(Ac)<sub>2</sub>, TBD y carbenos N-heterocíclicos. Preferiblemente, el catalizador utilizado es el octoato de estaño (Sn(Oct)<sub>2</sub>).

25

**[0259]** Según un modo de realización, el catalizador se utiliza de 10% molar a 70% molar comparado con el compuesto de fórmula (IV). Preferiblemente, se usa de 25% a 60% molar de catalizador, y preferiblemente 50% molar.

30

**[0260]** Según un modo de realización, una solución de un compuesto (IV) en un disolvente, tal como tolueno, benceno o xileno, se añade a una solución de un compuesto (VII) en un disolvente, tal como tolueno, benceno o xileno. Preferiblemente, se añade una solución de un compuesto (IV) en tolueno a una solución de un compuesto (VII) en tolueno.

35

**[0261]** Según la presente invención, la reacción de polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura que varía de 60°C a 150°C, preferiblemente de 90°C a 150°C. En particular, la reacción se lleva a cabo a 140°C con reflujo.

**[0262]** Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo durante 4 horas.

40

**[0263]** Según un modo de realización, en la fórmula (VII), R<sub>1</sub> representa un grupo metilo, y preferiblemente un metilo levógiro.

45

**[0264]** Según un modo de realización, en la fórmula (VII), R<sub>2</sub> representa un grupo metilo, y preferiblemente un metilo levógiro.

50

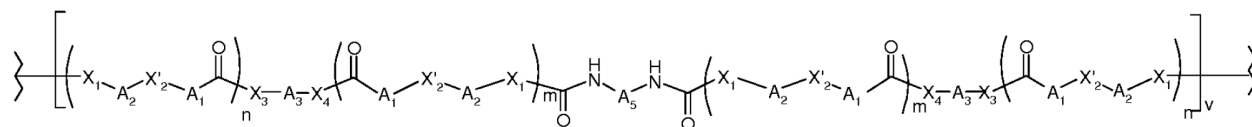
**[0265]** Según la presente invención, la reacción de polimerización mencionada anteriormente corresponde a una polimerización por apertura de ciclo del compuesto de fórmula (VII), iniciada por los grupos funcionales terminales del compuesto de fórmula (IV) mencionada anteriormente.

55

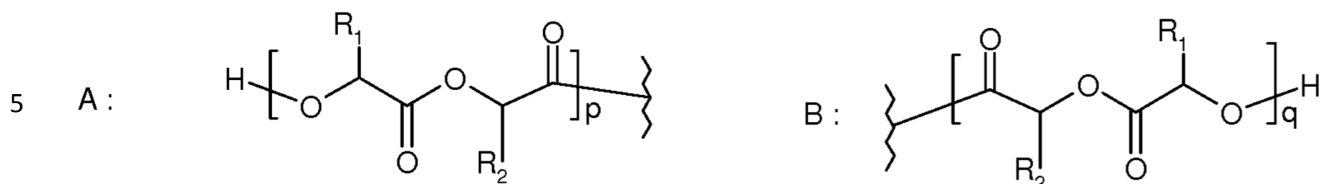
**[0266]** Según la presente invención, los compuestos de fórmula (V) pueden corresponder a copolímeros de bloques, y en particular a copolímeros de tribloques con un bloque central y dos bloques laterales.

**[0267]** Según la presente invención, los copolímeros de tribloques de fórmula (V) pueden comprender un bloque central correspondiente, en particular, a:

60



y los bloques laterales en cada lado del bloque central que corresponden a:



10 **[0268]** Según la presente invención, el bloque central puede provenir de los compuestos de fórmula (IV), mientras que los bloques laterales pueden provenir de los compuestos de fórmula (VII).

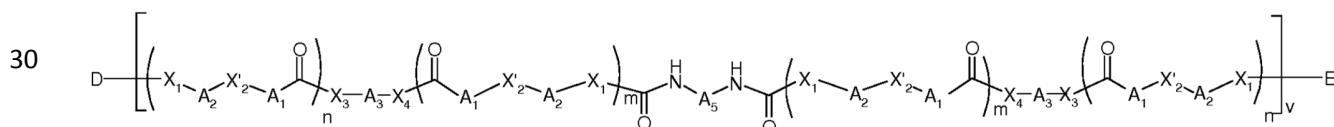
15 **[0269]** Según la presente invención, el tamaño de los bloques laterales puede depender de la relación molar de compuesto de fórmula (VII)/compuesto de fórmula (IV). Por lo tanto, al variar la cantidad de materia del compuesto de fórmula (VII) mencionada anteriormente en comparación con la cantidad de materia del compuesto de fórmula (I), se pueden obtener copolímeros de tribloques de fórmula (V) de diferentes composiciones.

**[0270]** Según un modo de realización, cuanto mayor es el valor de esta relación, mayor será el valor de p y/o q.

20 **[0271]** Según un modo de realización, la relación molar de compuesto de fórmula (VII)/compuesto de fórmula (IV) varía de 500:1 a 50:1, preferiblemente de 450:1 a 70:1.

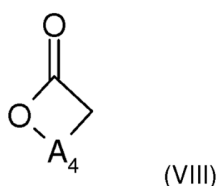
25 **[0272]** Según un modo de realización, el porcentaje en masa de los bloques laterales mencionados anteriormente en los compuestos de fórmula (V) representa el 40% en peso, preferiblemente el 50% en peso, preferiblemente el 70% en peso, y aún más preferiblemente el 80% en peso, con respecto al peso total del compuesto de fórmula (V).

**[0273]** De acuerdo con otro objetivo, la presente invención también se refiere a los compuestos de fórmula (VI) siguiente:



35 en la que X1, X'2, X3, X4, A1, A2, A3, A5, D, E, A4, t, s, n, v y m son tal como se han definido anteriormente.

40 **[0274]** Según un modo de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos de fórmula general (VI) mencionada anteriormente, consistiendo dicho procedimiento en una reacción de polimerización de un compuesto de fórmula (IV), tal como se han definido anteriormente, con un compuesto de fórmula (VIII) siguiente:



50 en la que A4 representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12, comprendiendo dicho radical posiblemente al menos una insaturación.

55 **[0275]** Según la presente invención, el procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula (VI) se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador, en particular seleccionado del grupo que consiste en: octoato de estaño (Sn(Oct)2), Ti(BuO)4, Ti(iPrO)4, Zn(Ac)2, TBD y carbenos N-heterocíclicos. Preferiblemente, el catalizador utilizado es el octoato de estaño (Sn(Oct)2).

**[0276]** Según un modo de realización, el catalizador se utiliza de 10% molar a 70% molar comparado con el compuesto de fórmula (IV). Preferiblemente, se usan de 25% a 60% molar de catalizador, y preferiblemente 50% molar.

60 **[0277]** Según un modo de realización, una solución de un compuesto (IV) en un disolvente, tal como tolueno, benceno o xileno, se añade a una solución de un compuesto (VIII) en un disolvente, tal como tolueno, benceno o

xileno. Preferiblemente, se añade una solución de un compuesto (IV) en tolueno a una solución de un compuesto (VIII) en tolueno.

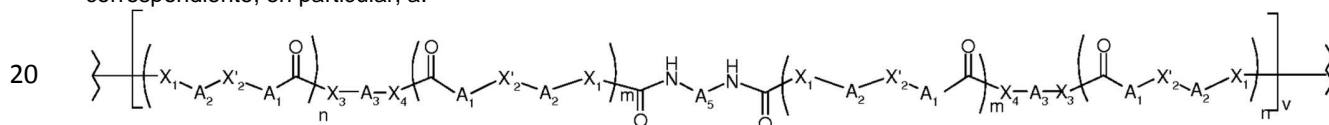
5 [0278] Según la presente invención, la reacción de polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura que varía de 60°C a 150°C, preferiblemente de 90°C a 150°C. En particular, la reacción se lleva a cabo a 140°C con reflujo.

[0279] Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo durante 4 horas.

10 [0280] Según la presente invención, la reacción de polimerización mencionada anteriormente corresponde a una polimerización por apertura de ciclo del compuesto de fórmula (VIII), iniciado por los grupos funcionales terminales del compuesto de fórmula (IV) mencionada anteriormente.

15 [0281] Según la presente invención, los compuestos de fórmula (VI) pueden corresponder a copolímeros de bloques, y en particular copolímeros de tribloques con un bloque central y dos bloques laterales.

[0282] Según la presente invención, los copolímeros de tribloques de fórmula (VI) pueden comprender un bloque central correspondiente, en particular, a:



25 y los bloques laterales en cada lado del bloque central que corresponde a:



35 [0283] Según la presente invención, el bloque central puede provenir de los compuestos de fórmula (IV), mientras que los bloques laterales pueden provenir de los compuestos de fórmula (VIII).

40 [0284] Según la presente invención, el tamaño de los bloques laterales puede depender de la relación molar de compuesto de fórmula (VIII)/compuesto de fórmula (IV). Por lo tanto, al variar la cantidad de materia del compuesto de fórmula (VIII) mencionada anteriormente en comparación con la cantidad de materia del compuesto de fórmula (IV), se pueden obtener copolímeros de tribloques de fórmula (VI) de diferentes composiciones.

[0285] Según un modo de realización, cuanto mayor es el valor de esta relación, mayor será el valor de t y/o s.

45 [0286] Según un modo de realización, la relación molar de compuesto de fórmula (VIII)/compuesto de fórmula (IV) varía de 500:1 a 50:1, preferiblemente de 450:1 a 70:1.

50 [0287] Según un modo de realización, el porcentaje en masa de los bloques laterales mencionados anteriormente en los compuestos de fórmula (VI) representa el 40% en peso, preferiblemente el 50% en peso, preferiblemente el 70% en peso, y aún más preferiblemente el 80% en peso, con respecto al peso total del compuesto de fórmula (VI).

55 [0288] La presente invención se refiere también a una composición que incluye una matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina, y al menos un compuesto de fórmulas (II), (III), (IV), (V) o (VI) o sus mezclas, y posiblemente al menos otro polímero en particular seleccionado entre el poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ε-caprolactona), poli(tetrahidrofurano) y poli(ácido ricinoleico).

60 [0289] Según un modo de realización, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden de 0% a 40% en peso, preferiblemente de 5% a 20% en peso de un polímero seleccionado entre poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ε-caprolactona), poli(tetrahidrofurano) y poli(ácido ricinoleico) en la matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina, en comparación con la masa total



de la composición.

**[0290]** Según un modo de realización, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden de 60% a 95% en peso, preferiblemente de 80% a 90%, de matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina,

**[0291]** Según un modo de realización, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden de 2% a 40% en peso, preferiblemente de 5% a 20% en peso de compuesto de las fórmulas (II), (III), (IV), (V) o (VI), en comparación con la masa total de la composición.

**[0292]** Según un modo de realización, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden el 90% en peso de una matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina, preferiblemente de poli(ácido láctico), 5% en peso de un compuesto de fórmulas (II), (III), (IV), (V) o (VI), y 5% en peso de otro polímero, en particular, seleccionado entre poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ε-caprolactona), poli(tetrahidrofurano) y poli(ácido ricinoleico).

**[0293]** Según un modo de realización, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden el 80% en peso de una matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina, preferiblemente de poli(ácido láctico), 10% en peso de un compuesto de fórmulas (II), (III), (IV), (V) o (VI), y 10% en peso de otro polímero, en particular, seleccionado entre poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ε-caprolactona), poli(tetrahidrofurano) y poli(ácido ricinoleico).

**[0294]** Según un modo de realización, la presente invención se refiere a una composición que comprende una matriz de poli(ácido láctico), y al menos un compuesto que responde a una de las fórmulas (II), (III), (IV), (V) o (VI) o sus mezclas.

**[0295]** Se sabe que la fragilidad de un polímero puede limitarse mediante la dispersión de un polímero flexible en la matriz polimérica a mejorar. Sin embargo, se sabe del estado de la técnica que la incompatibilidad de la fase dispersada y la fase de dispersión (matriz) a menudo conduce a una segregación de fases a escala macroscópica que deteriora finalmente las propiedades mecánicas de la mezcla con el tiempo.

**[0296]** Por lo tanto, se demostró que el uso de al menos un compuesto de fórmula (II), (III), (IV), (V) o (VI), o sus mezclas, en una matriz polimérica que posiblemente comprende un polímero flexible, de manera ventajosa permite aumentar el refuerzo contra los choques de dicha matriz polimérica sin problemas de incompatibilidad, y en particular sin problema de la segregación de fases como se observa en ausencia de compuesto de acuerdo con la presente invención. Así, los polímeros flexibles son ventajosamente compatibles con el bloque central de los aditivos de tribloques según la presente invención, mientras que los bloques externos de los aditivos según la presente invención son ventajosamente compatibles con la matriz, lo que permite una estabilización de la interfaz entre la matriz y el polímero flexible.

**[0297]** De acuerdo con otro objetivo, la presente invención se refiere al uso de los compuestos de fórmulas (V) y (VI) para la preparación de adhesivos, agentes tensioactivos, películas, elastómeros termoplásticos, pinturas o fibras.

**[0298]** Se puso en evidencia en la presente solicitud la preparación de prepolímeros (compuestos (IA) y (I)) que tienen ventajosamente una base biológica y que tienen una funcionalidad controlada.

**[0299]** También se demostró su uso para la preparación de aditivos (compuestos de fórmulas (II) a (VI)) en una matriz polimérica, y en particular en una matriz de poli(ácido láctico), siendo dichos aditivos (compuestos de fórmulas (II) a (VI)) ventajosamente resultantes de biorecursos.

**[0300]** El uso de los compuestos de fórmulas (II) a (VI) permite ventajosamente aumentar el refuerzo contra los choques de una matriz polimérica de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina, sin afectar a las otras propiedades mecánicas del polímero de dicha matriz. Más particularmente, el uso de los compuestos de fórmulas (II) a (VI) de acuerdo con la presente invención ventajosamente permite aumentar el alargamiento a la rotura del polímero de dicha matriz, y por lo tanto permite producir un polímero menos frágil y/o mejorar su capacidad de deformación en caliente y/o frío. Estas propiedades son, en particular, debidas a la presencia de un bloque basado en los compuestos de fórmula (I) en la estructura de los compuestos de fórmulas (II) a (VI), que ventajosamente tiene una baja temperatura de transición vítrea.

**[0301]** Además, el uso de los compuestos de fórmulas (II) a (VI) como aditivos a una matriz polimérica de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina, ventajosamente hace posible contribuir en la nanoestructuración del polímero de dicha matriz, y en particular en la

cristalización de dicho polímero.

[0302] Se demostró que el uso de pre-polímeros de fórmula (I) para la preparación de aditivos es interesante, en la medida en que dichos pre-polímeros tienen una baja temperatura de transición vítrea, en particular oscila de  $-90^{\circ}\text{C}$  a  $-30^{\circ}\text{C}$ .

[0303] En particular, se sabe que el PLA es fácilmente rompible. Por lo tanto, el uso de compuestos de las fórmulas (II) a (VI), y en particular de copolímeros de tribloques, de acuerdo con la presente invención ventajosamente permite aumentar el refuerzo contra los choques del PLA, y por lo tanto para que sea menos frágil. De hecho, la incorporación de compuestos de fórmula (I) que presentan una  $T_g$  baja, y en particular de poli(ácido ricinoleico), en copolímeros de tribloques, ventajosamente hace que sea posible disminuir apreciablemente el carácter frágil del PLA. Por lo tanto, el PLA se rompe a alargamientos mucho mayores que sin el uso de los compuestos de fórmulas (II) a (VII) según la presente invención.

[0304] Por otra parte, el refuerzo contra los choques de una matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina, y en particular de PLA, así como la asistencia en el proceso de nanoestructuración, se observaron ventajosamente sin problemas de incompatibilidad entre la matriz y los aditivos, al contrario de lo que se observa típicamente con polímeros descritos en el estado de la técnica.

[0305] Los siguientes ejemplos hacen posible ilustrar la presente invención sin limitarla.

## **Ejemplos**

[0306] Figura 1: Imágenes de AFM en modo "tapping" de las muestras después de la evaporación rápida de diclorometano. (a) copolímero D (b) copolímero C (c) copolímero B (d) copolímero A.

Figura 2: Imágenes de AFM en modo "tapping" de las muestras después de recocido a  $115^{\circ}\text{C}$  durante 90 minutos. (a) copolímero D; (b) copolímero C; (c) copolímero B; (d) copolímero A

Figura 3: Curvas de tensión-alargamiento de las muestras no recocidas para una velocidad de tracción de 1 mm/min.

[0307] Proveedores

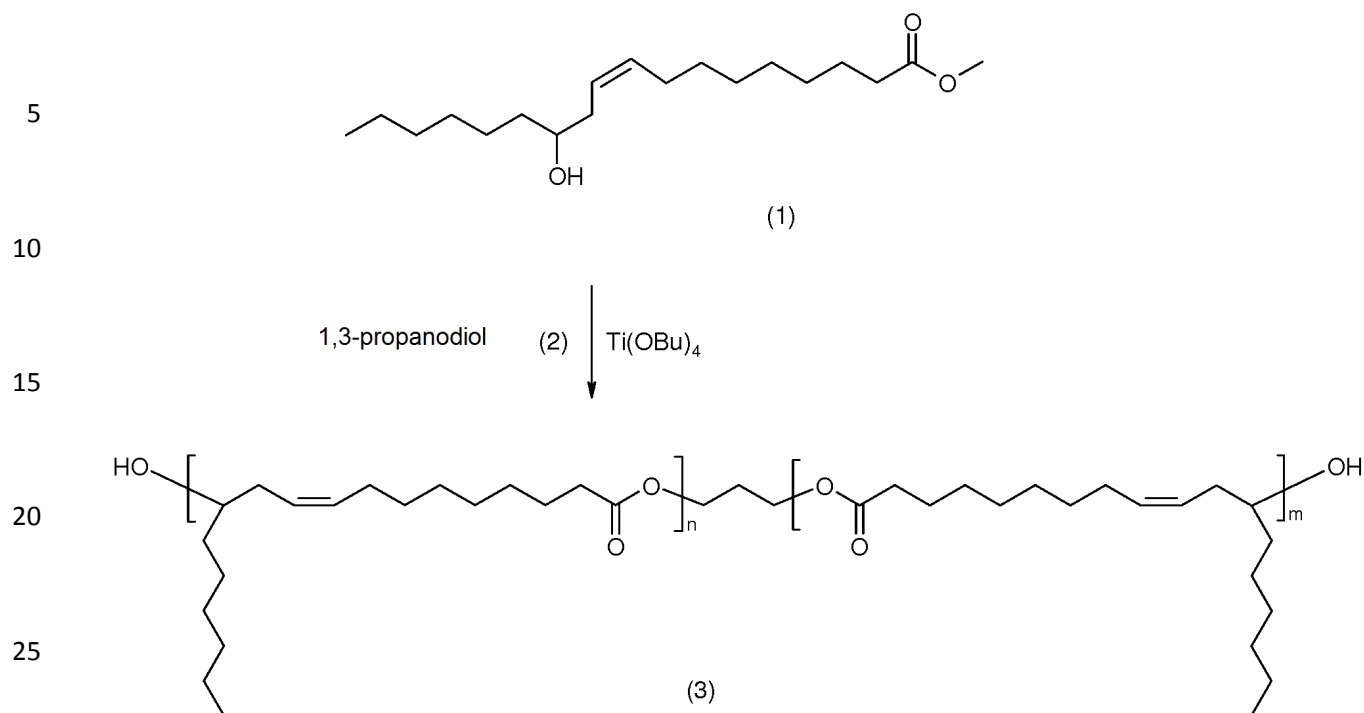
- Ricinoleato de metilo 85%: ITERG
- L- láctido > 98%: TCI
- 1,3-propanodiol 99%: Alfa Aesar
- $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  99%: Sigma Aldrich
- Octoato de estaño 95%: Sigma Aldrich

### **Ejemplo 1: Preparación de copolímeros de tribloques PLA-polirricinoleato-PLA (5)**

#### Etapa 1: Preparación de poli(ricinoleato de metilo) dihidroxitelequético (3)

[0308] El poli(ricinoleato de metilo) dihidroxitelequético (3) se sintetizó por transesterificación del ricinoleato de metilo (1) en presencia de 1,3-propanodiol, así como  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ . El ricinoleato de metilo (1) que se utiliza se purificó previamente en columna cromatográfica utilizando como eluyente una mezcla de heptano/acetona (v/v: 98/2). El producto (1), después de la purificación, tiene una pureza de 99% después del análisis por cromatografía de gases. En un balón de 50 ml, se introdujeron 5 g ricinoleato de metilo (1), 73 mg de 1,3-propanodiol (2), así como 54 mg de  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ . La mezcla de reacción se dejó bajo agitación a  $140^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas bajo una corriente de  $\text{N}_2$ . La temperatura se elevó entonces hasta  $180^{\circ}\text{C}$  durante una hora y a continuación el balón se colocó bajo un vacío dinámico durante 21 horas a  $180^{\circ}\text{C}$ . A final de la reacción, el polímero se disolvió en diclorometano y después se precipitó en metanol y finalmente se secó bajo presión reducida hasta conseguir la estabilización de la masa.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 0,87 (m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1,30 (m,  $-\text{[CH}_2\text{]-}$ ), 1,56 (m), 2,00 (m), 2,26 (m), 3,61 (m,  $-\text{CH}_2-\text{CH-OH}$ ), 4,14 (t,  $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 4,88 (m,  $-\text{CH}_2-\text{CH-OCO-}$ ), 5,33 (m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 5,39 (m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 5,44 (m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 5,54 (m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ ).



30 Etapa 2: Preparación del copolímero (5)

35 **[0309]** El L-láctido (4), que se recristalizó previamente en tolueno, se introdujo en un matraz de tres bocas y a continuación se secó bajo vacío dinámico durante 12 horas. En paralelo, el compuesto (3), que se había preparado previamente, también se secó bajo vacío dinámico a 70°C durante 12 horas. A continuación, se añadió tolueno anhidro al matraz que contenía el macro-iniciador, así como en el matraz que contenía el compuesto (4). El catalizador, octoato de estaño, se añadió a la solución del compuesto (3) y a continuación la mezcla se dejó bajo agitación durante 1 hora. A continuación, esta solución se añadió a la solución de L-láctido (4) y la mezcla de reacción se agitó vigorosamente bajo condiciones de reflujo a 140°C durante 4 horas. A continuación, se extrajo el tolueno bajo vacío dinámico, y a continuación el polímero

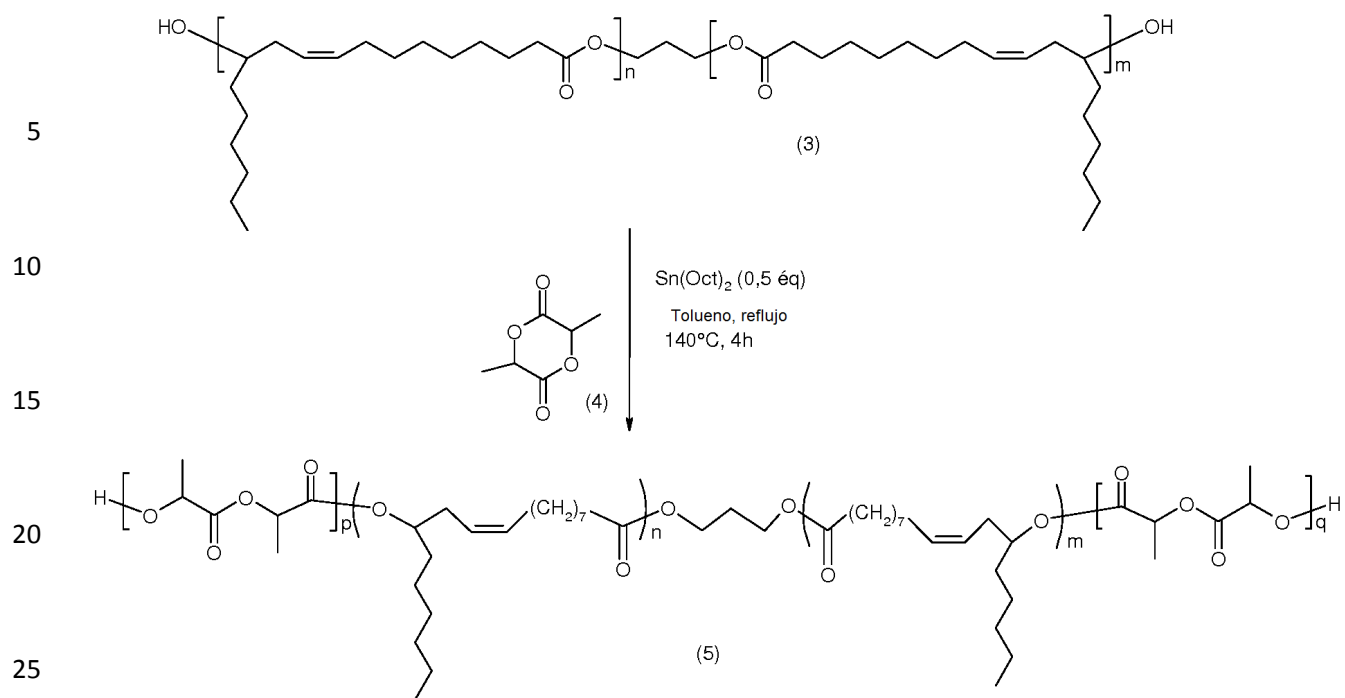
40 (5) se disolvió en diclorometano, se precipitó en metanol y a continuación se secó bajo presión reducida.  $^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 0,88 (m,  $-CH_2-CH_3$ ), 1,30 (m,  $-[CH_2]-$ ), 1,54 (m, ), 2,00 (m, ), 2,26 (m, ), 4,14 (t,  $-COO-CH_2-CH_2-$ ), 4,35 (m,  $OH-CH-(CH_3)-COO-$ ) 4,88 (m,  $-CH_2-CH-OCO-$ ), 5,17 (q,  $-CH(CH_3)-COO-$ ) 5,33 (m,  $-CH_2-CH=CH-CH_2$ ), 5,39 (m,  $-CH_2-CH=CH-CH_2$ ), 5,44 (m,  $-CH_2-CH=CH-CH_2$ ), 5,54 (m,  $-CH_2-CH=CH-CH_2$ ).

45

50

55

60



[0310] Al variar de la cantidad de materia de L-láctido (4) en comparación con el compuesto (3), se obtienen copolímeros de tribloques de diferentes composiciones.

30

35

40

45

50

55

60

Tabla 1: Características de diferentes copolímeros (5)

Copolímero	$[(4)]_o/[(3)]_o$	$W_{PLLA}^{theo}$	$W_{PLLA}^a$	Conversión <sup>b</sup> (%)	$M_n^a$ (kg/mol)	PDI <sup>b</sup>	$T_g(Pric)^c$ (°C)	$T_g(PLA)^c$ (°C)	$T_f(PLA)^c$ (°C)	$\Delta HFC$ (J/g)	$X_c^c$ (%)
A	429/1	0,90	0,83	90	61	1,2	-77	54	179	56	66
B	194/1	0,80	0,71	90	49	1,3	-75	60	170	37	56
C	113/1	0,70	0,63	92	31	1,3	-70	50	167	35	50
D	73/1	0,60	0,53	86	28	1,2	-70	56	160	28	57

(a) Determinado por  $^1H$  RMN (b) Determinado por SEC en THF, calibración PS (c) DSC, 10°C/min

- $W_{PLLA}$ : Porcentaje en masa de los bloques de PLLA derivados del compuesto (4) en el copolímero;
- $T_g$ : temperatura de transición vítrea del bloque de poli(ricinoleato de metilo) o PLLA en el copolímero;
- $T_f$ : temperatura de fusión de los bloques de PLLA en el copolímero;
- 5 -  $\Delta H_f$ : entalpía de fusión de los bloques de PLLA en el copolímero;
- $X_c$ : grado de cristalinidad de los bloques de PLLA en el copolímero.

[0311] La estructura de tribloque de los copolímeros se confirmó mediante RMN  $^1H$  y DSC. De hecho, mediante RMN  $^1H$ , el desplazamiento de los picos de los protones alílicos de la unidad terminal del compuesto (3) se encuentra a 5,4 ppm. También se observó la desaparición del pico a 3,55 ppm del protón situado en el carbono que lleva la función hidroxilo, lo que hace posible confirmar que el inicio de la polimerización de L-láctido (4) se llevó a cabo de hecho por los grupos funcionales hidroxilo del compuesto (3).

[0312] Los análisis por DSC también posibilitaron la confirmación de la estructura "de bloques" de los copolímeros debido a la presencia de dos valores de  $T_g$ , uno a  $-70^\circ C$  correspondiente al bloque de poli(ricinoleato de metilo) (derivado del compuesto 3) y otro a  $50^\circ C$  correspondiente a los dos bloques de PLLA (derivado del compuesto 4). Además, la temperatura de fusión del copolímero de tribloques (5) es similar a la de PLA solo, es decir, aproximadamente  $180^\circ C$ . Esto también confirma la estructura "de bloques" del copolímero. De hecho, una distribución estadística de las unidades de ricinoleato en el polímero habría dado lugar a una reducción significativa en el punto de fusión.

[0313] A la vista de la tabla anterior, se observó que el grado de cristalinidad de los copolímeros aumenta ligeramente con el tamaño de los bloques de PLLA.

[0314] Un análisis de las películas de copolímeros mediante AFM permitió observar una segregación de fases importante debido a la incompatibilidad de los bloques de PLA (derivado del compuesto 4) y poli(ricinoleato de metilo) (derivado del compuesto 3). Así, dependiendo de la composición del copolímero, se pueden obtener diversas morfologías cuando los materiales no se recuecen (Figura 1).

[0315] Los polímeros de bloques se pusieron para disolverse en diclorometano y a continuación se depositaron por "spin-coating" sobre obleas de silicio. Las películas se analizaron entonces mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y las imágenes revelaron nanoorganizaciones en lamelas, cilindros o esferas en base a la proporción entre los diversos bloques. Sin embargo, cuando el recocido del material se lleva a cabo a  $115^\circ C$  después del paso al estado fundido, la cristalización de los bloques de PLA implica una desorganización a una escala nanoscópica. Entonces se percibe la formación de esferulitas en las cuales la estructura interna está alterada por la presencia del bloque de poli(ricinoleato amorfo).

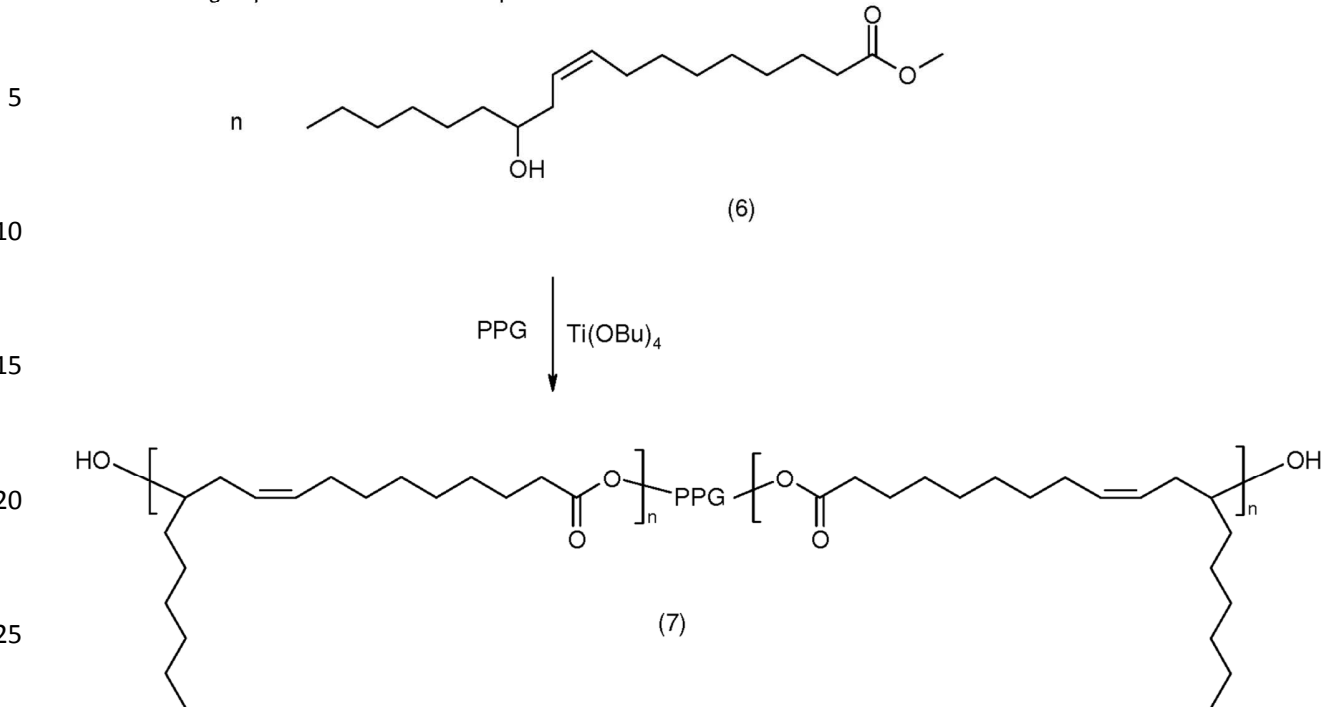
[0316] A la vista de las imágenes de AFM obtenidas a partir de las películas recocidas (Figura 2), parece que la cristalización de los bloques de PLA obliga a la segregación del bloque de poli(ricinoleato de metilo) amorfo en las áreas interlamelares en el polímero cristalizado. Se distingue un aumento del tamaño de las lamelas cristalinas con un aumento en el tamaño de los bloques de PLA en la estructura del copolímero. También se observó que la cristalinidad tiene una influencia importante en la orientación de las lamelas cristalinas. En efecto, una proporción significativa de bloque de poli(ricinoleato de metilo) indujo una orientación importante de las lamelas en una dirección en el espacio, mientras que el aumento en el tamaño de los bloques de PLA en comparación con el poli(ricinoleato de metilo) implica la formación de "terrazas" que es característico de un alto grado de cristalización. La estructura de las esferulitas también se estudió mediante microscopía óptica. Se observa una clara reducción en el diámetro de las esferulitas cuando se aumenta el porcentaje En PLA. Esto significa que los núcleos cristalinos son más numerosos y por lo tanto que el material tiene una cristalinidad más importante.

[0317] Finalmente, se realizaron ensayos mecánicos en películas de copolímero (sin recocido) con el fin de evaluar y medir el aumento en el alargamiento a la ruptura generado por la presencia del bloque de poli(ricinoleato de metilo) (derivado del compuesto 3) sabiendo que el PLLA solo presenta un alargamiento a la rotura que oscila entre el 3 y el 7%. Los copolímeros que presentan 17% y 29% de poli(ácido ricinoleico) se rompen para los respectivos alargamientos del 98% y 95%. De este modo, ha sido posible validar esta estrategia destinada a limitar la fragilidad del PLLA mediante la incorporación de segmentos flexibles con  $T_g$  bajas mediante los ensayos mecánicos.

## 55 **Ejemplo 2: Preparación de polirricinoleato de polipropilenglicol (7)**

[0318] Se cargaron en el reactor ésteres metílicos de aceite de ricino (6) (1 eq.), polipropilenglicol (PPG) (0,1 a 0,2 eq.), el catalizador  $Ti(BuO)_4$ . El medio se calentó lentamente al vacío hasta alcanzar las condiciones de funcionamiento deseadas ( $T$ :  $200^\circ C$ ,  $P$ : de 6 a 20 mbar). El medio de reacción se mantuvo bajo estas condiciones durante 6 a 10 horas. Al final de la reacción, la mezcla se enfrió y a continuación se rompió el vacío para dar un producto de color naranja claro que no se

sometió a ningún proceso de tratamiento posterior.



30 en la que PPG corresponde a un radical derivado de poli(propilenglicol) sin grupos funcionales terminales.

Tabla 2: Diferentes polímeros (7) según las condiciones de trabajo

Copolímero	7a	7b	7c	7d
catalizador (% molar de Ti(BuO) <sub>4</sub> con respecto a (6))	0,1	0,1	0,05	0,05
relación molar de PPG con respecto a (6)	0,1n	0,2n	0,1n	0,2n
T(°C) final	200	200	200	200
P (mbar) final	12	6	15	11
tiempo (h)	6	6	10	10
IA (mg KOH/g) <sup>a</sup>	0,14	0,11	0,12	0,11
IOH (mg/KOH/g) <sup>b</sup>	28,7	59,7	40,7	59,3

(a) Índice de acidez (b) Índice de hidroxilo

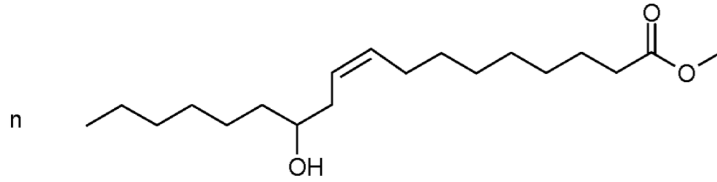
35 **Ejemplo 3: Preparación de polirricinoleato de Pripol® (R) (9)**

[0319] El polirricinoleato se sintetizó de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 2, y de acuerdo con las condiciones específicas de la Tabla 3 siguiente.

40

45

5



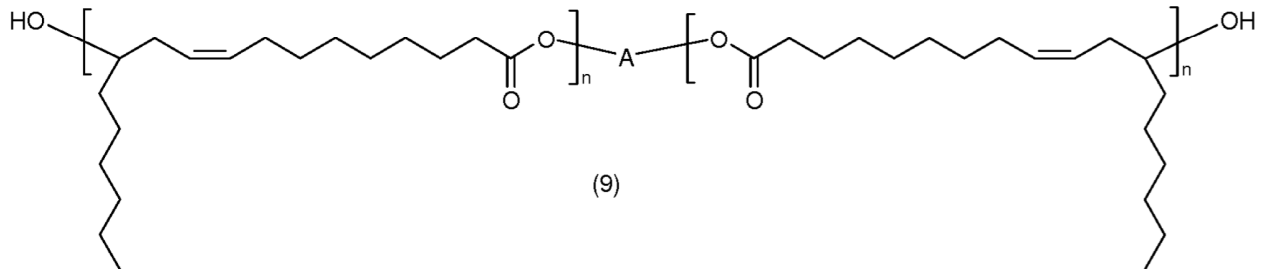
10

(6)

15



20



25

(9)

30

con A correspondiente al radical resultante de pripol sin grupos funcionales OH terminales.

En particular, A representa el grupo siguiente:

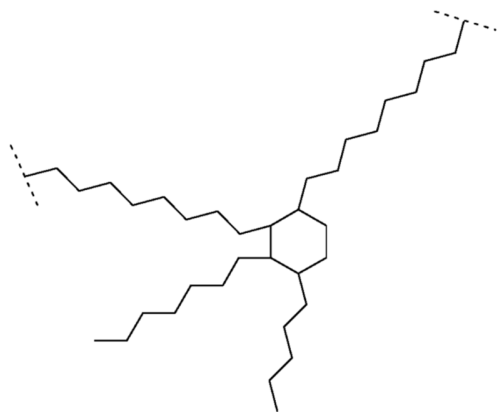
35

[0320]

40

45

50



55

Tabla 3: Diferentes polímeros (9) según las condiciones de trabajo

Copolímero	9a	9b	9c	9d
catalizador (% molar de Ti(BuO) <sub>4</sub> con respecto a (6))	0,05	0,05	0,05	0,05
relación molar de	0,1n	0,2n	0,3n	0,4n



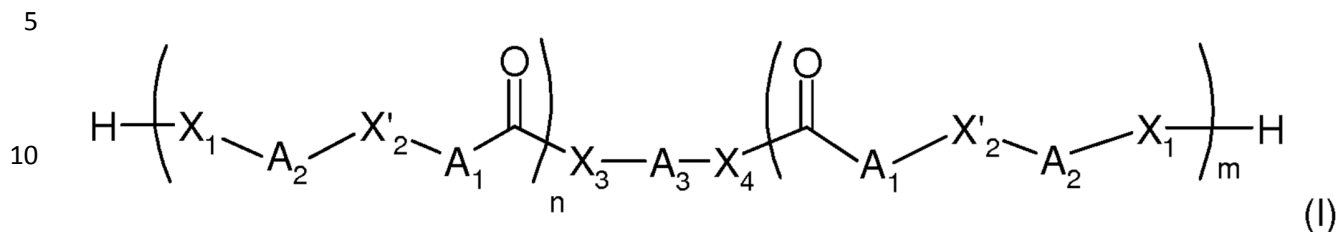
<b>PPG con respecto a (6)</b>				
<b>T(°C) final</b>	200	200	200	200
<b>P (mbar) final</b>	10	16	16	15
<b>tiempo (h)</b>	3	3	3	3
<b>IA (mg KOH/g)<sup>a</sup></b>	0,22	0,48	0,60	0,44
<b>IOH (mg/KOH/g)<sup>b</sup></b>	26,8	63,1	76,9	91,0
(a) Índice de acidez (b) Índice de hidroxilo				

**Ejemplo 4: Estudio de mezcla ternaria**

- 5 [0321] Se llevó a cabo y se estudió una mezcla ternaria de PLA/poli(ácido ricinoleico)/copolímero de tribloques (5).
- [0322] También se prepararon mezclas binarias: PLA/poli (ácido ricinoleico) utilizando una máquina de mini-extrusión.
- 10 [0323] Los ensayos de tracción a una velocidad de 10 mm/min se llevaron a cabo primero sobre las mezclas binarias variando el porcentaje de poli(ácido ricinoleico) en la mezcla.
- [0324] Se observó que el aumento en el porcentaje de poli(ácido ricinoleico) en la mezcla implicaba un aumento significativo del alargamiento a la ruptura. También se observó la inestabilidad de la mezcla binaria con el tiempo.
- 15 [0325] Se ha demostrado que una mezcla ternaria de PLA/poli(ácido ricinoleico)/copolímero de tribloques (5):90-5-5 tiene un alargamiento a la rotura del 190%, mientras que una mezcla binaria PLA-PRIC:95-5 rompe al 25%. La presencia del copolímero en la interfaz parece tener de este modo una fuerte influencia en las propiedades mecánicas de la mezcla.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto que tiene la siguiente fórmula (I):

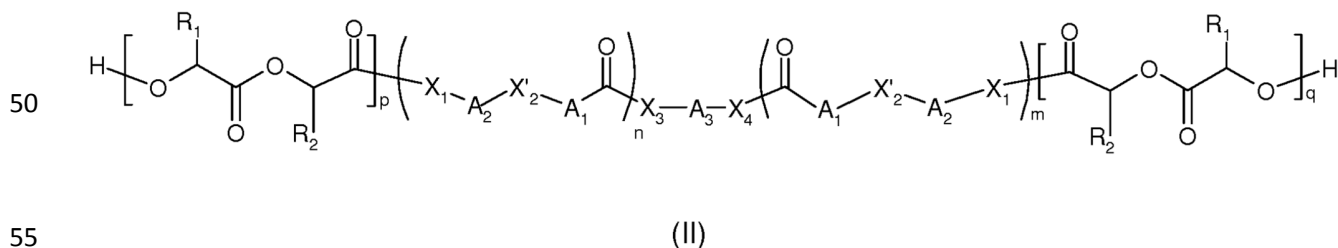


en la que:

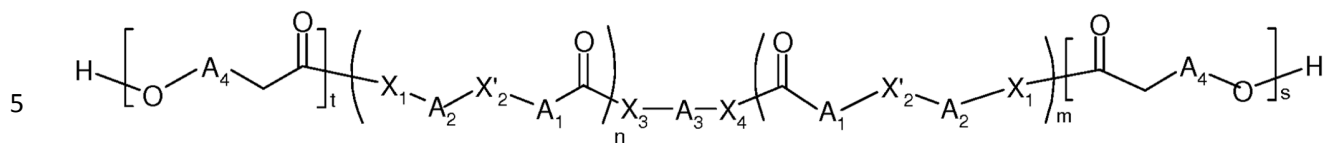
- 15  
20  
25  
30  
35  
40
- A<sub>1</sub> representa un radical alquileo divalente, que es lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 18, y preferiblemente de 6 a 17, comprendiendo dicho radical posiblemente una o más insaturaciones, y estando posiblemente sustituido por al menos un sustituyente -OAlq, representando Alq un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
  - A<sub>2</sub> representa un radical alquileo divalente, que es lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12, y preferiblemente de 2 a 10, comprendiendo dicho radical posiblemente una o más insaturaciones, y estando posiblemente sustituido por al menos un sustituyente -OAlq, representando Alq un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
  - A<sub>3</sub> se selecciona del grupo que consiste en los siguientes radicales divalentes:
    - un alquileo lineal o ramificado, que comprende de 2 a 600 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 400, y preferiblemente de 2 a 100, comprendiendo dicho radical posiblemente una o más insaturaciones, estando posiblemente interrumpido por al menos un heteroátomo elegido entre O, N y S, y estando posiblemente sustituido por al menos un sustituyente -OAlq, representando Alq un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
    - y
    - un arileno que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, estando dicho radical posiblemente sustituido por al menos un sustituyente -OAlq, representando Alq un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
  - X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan, independientemente uno del otro, -O- o -NH-;
  - X'<sub>2</sub> se selecciona del grupo que consiste en: -S-, -CH<sub>2</sub>- y un enlace; y
  - n y m representan, independientemente uno de otro, un número entero que varía de 1 a 1000, preferiblemente de 1 a 100, y preferiblemente de 1 a 50;
- siempre que el número total de átomos de carbono de los radicales A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y X'<sub>2</sub> sea igual o superior a 8, preferiblemente igual o superior a 10;
- para la preparación de aditivos en una matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina.

2. Uso, según la reivindicación 1, para aumentar el refuerzo contra los choques de una matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina, y/o para ayudar con la nanoestructuración de dicha matriz, y preferiblemente, la matriz es una matriz de poli(ácido láctico).

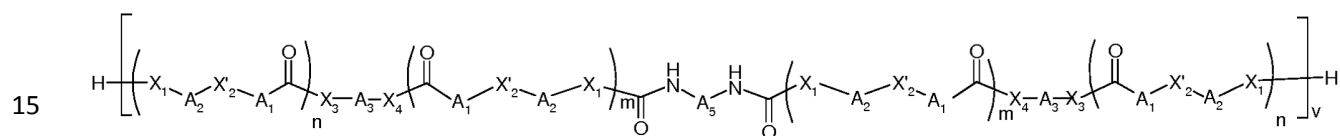
3. Uso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que los aditivos se selecciona del grupo que consiste en los compuestos que tienen las siguientes fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI):



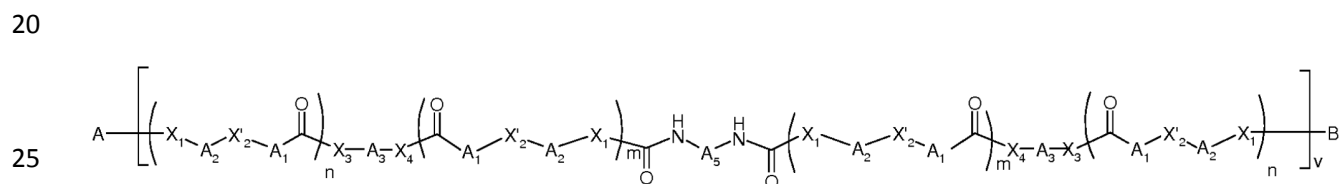
60



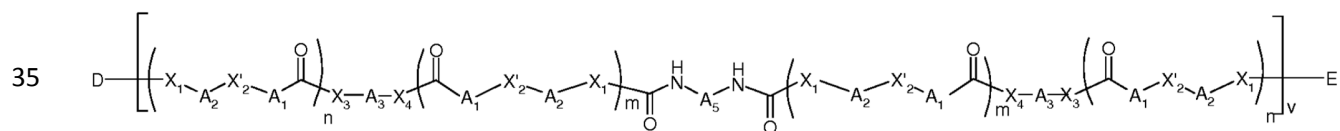
(III)



(IV)

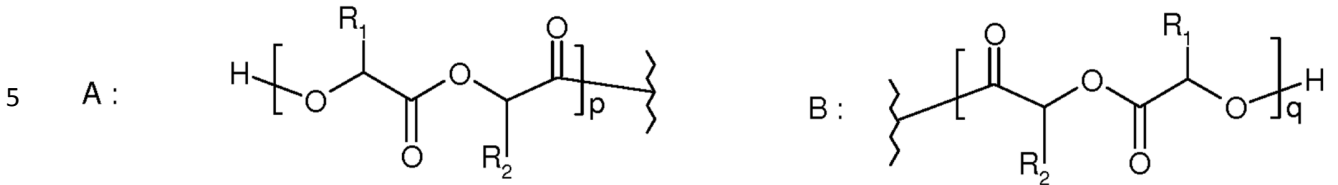


(V)

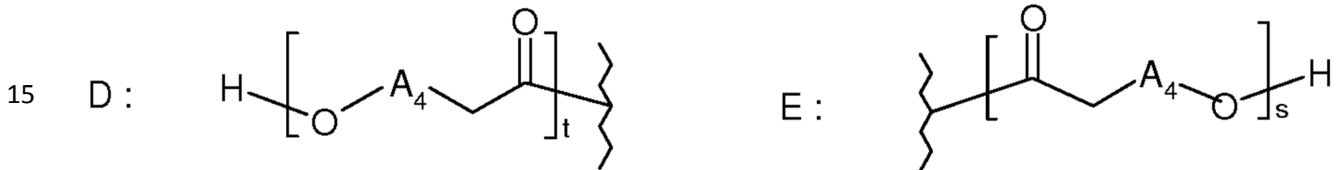


(VI)

- 40
- en las que:
- 45
- X<sub>1</sub>, X'<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, n y m son tal como se han definido en la reivindicación 1;
  - R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, independientemente uno del otro, H o un grupo alquilo, que es lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12, y preferiblemente de 1 a 10, en el que dicho grupo alquilo puede posiblemente comprender al menos un doble enlace o un triple enlace;
  - A<sub>4</sub> representa un radical alquileno divalente, que es lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6, comprendiendo dicho radical posiblemente al menos una insaturación;
  - 50 - A<sub>5</sub> se selecciona del grupo que consiste en los radicales:
    - alquileno, que es lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12, comprendiendo dicho radical posiblemente al menos una insaturación;
    - arileno que comprende de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12, estando dicho radical arileno posiblemente sustituido;
    - 55 • cicloalquileno que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 10, estando dicho radical cicloalquileno posiblemente sustituido;
    - cicloalquileno-alquileno-cicloalquileno que comprende de 6 a 30 átomos de carbono; y
    - alquileno-cicloalquileno que comprende de 4 a 15 átomos de carbono;
  - v representa un número entero que varía de 1 a 5000, preferiblemente de 1 a 1000, y preferiblemente de 2 a 500;
  - 60 - A y B representan los radicales siguientes:

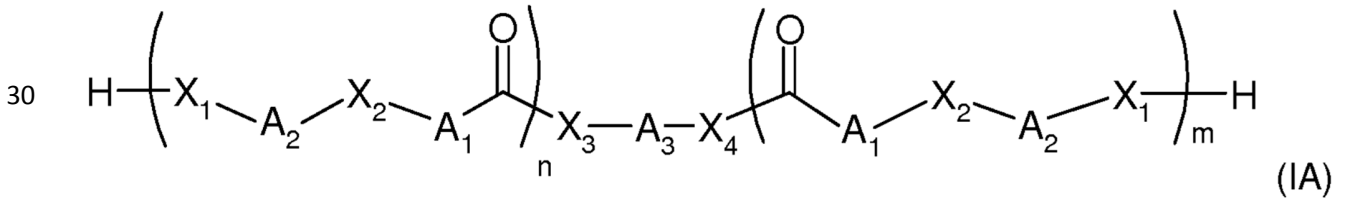


10 - D y E representan los radicales siguientes:



20 - p y q representan, independientemente uno del otro, un número entero que varía de 1 a 5000, preferiblemente de 1 a 1000, y preferiblemente de 2 a 500;  
 - t y s representan, independientemente uno del otro, un número entero que varía de 1 a 5000, preferiblemente de 1 a 1000, y preferiblemente de 2 a 500.

25 4. Compuestos que tienen la siguiente fórmula (IA):



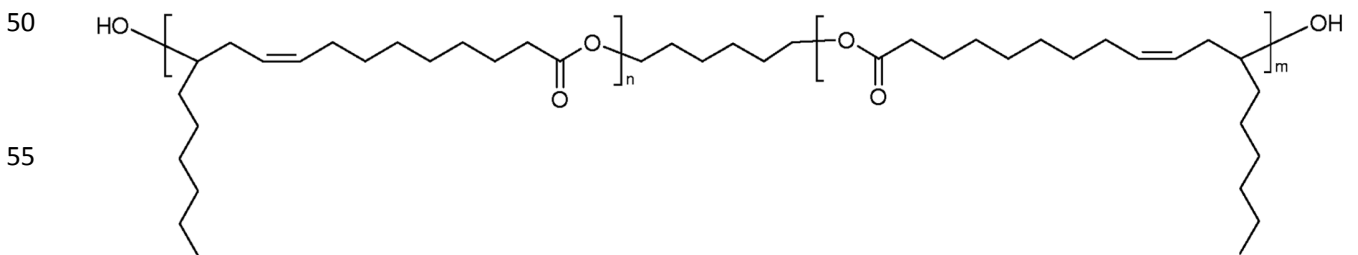
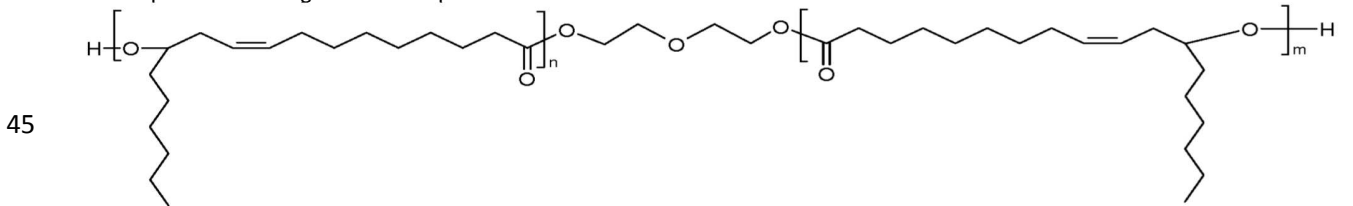
35 en la que:

- X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, n y m son tal como se han definido en la reivindicación 1;

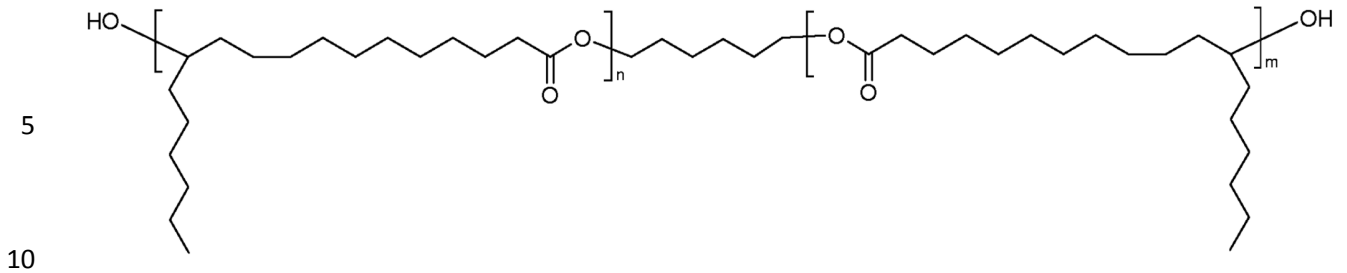
- X<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>- o un enlace; y

siempre que el número total de átomos de carbono de los radicales A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y X<sub>2</sub> sea igual o superior a 8, preferiblemente igual o superior a 10;

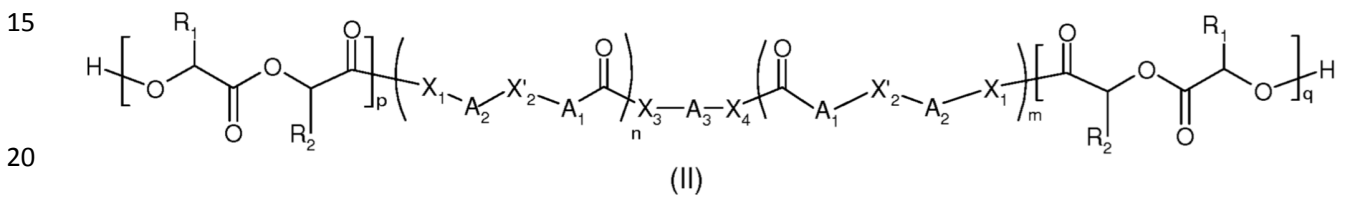
40 a excepción de los siguientes compuestos:



60



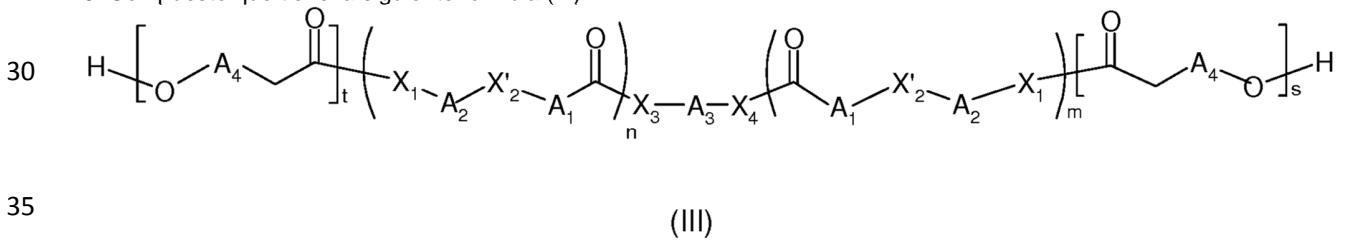
5. Compuesto que tiene la siguiente fórmula (II):



en la que:

- 25
- X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, n y m son tal como se han definido en la reivindicación 1;
  - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, p y q son tal como se han definido en la reivindicación 3.

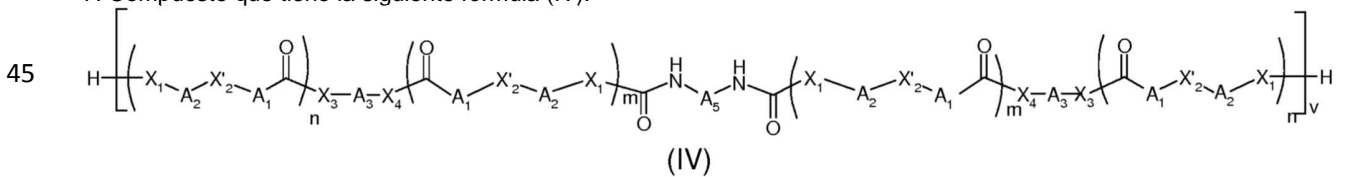
6. Compuesto que tiene la siguiente fórmula (III):



en la que:

- 40
- X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, n y m son tal como se han definido en la reivindicación 1; y
  - A<sub>4</sub>, t y s son tal como se han definido en la reivindicación 3.

7. Compuesto que tiene la siguiente fórmula (IV):



50

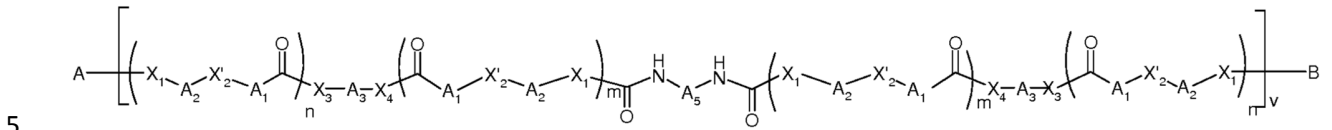
en la que:

- X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>2</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, n, v y m son tal como se han definido en la reivindicación 1; y
- A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub> y v son tal como se han definido en la reivindicación 3.

8. Compuesto que tiene la siguiente fórmula (V):

55

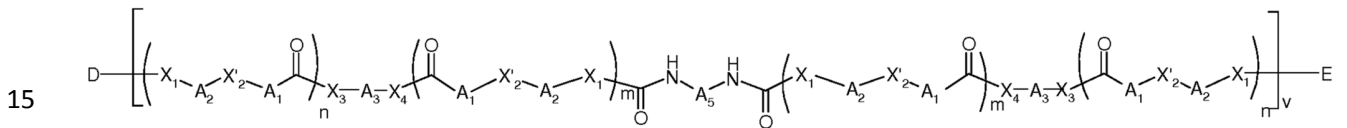
60



en la que:

- X<sub>1</sub>, X'<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, n, y m son tal como se han definido en la reivindicación 1; y
- A, B, A<sub>5</sub>, v, p y q son tal como se han definido en la reivindicación 3.

10 9. Compuesto que tiene la siguiente fórmula (VI):



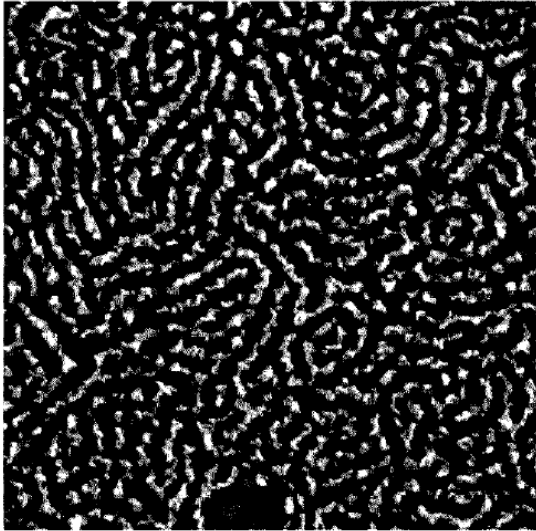
en la que:

- X<sub>1</sub>, X'<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, n, y m son tal como se han definido en la reivindicación 1; y
- D, E, A<sub>5</sub>, v, s y t son tal como se han definido en la reivindicación 3.

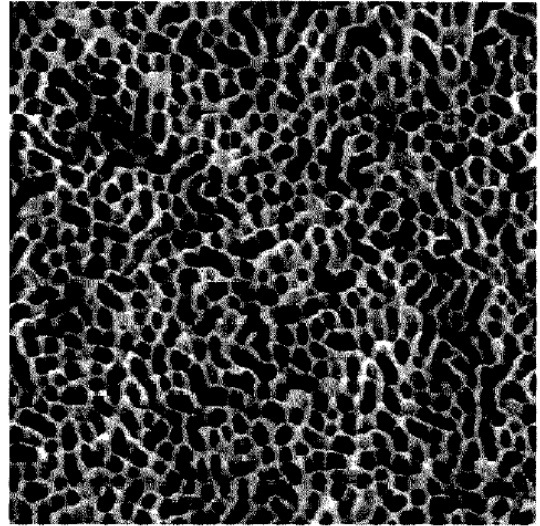
10. Uso de los compuestos que tienen las fórmulas (IV), (V) o (VI), según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, para la preparación de adhesivos, agentes tensioactivos, películas, elastómeros termoplásticos, pinturas o fibras.

25 11. Composición que comprende una matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno o poliolefina, y al menos un compuesto que tiene las fórmulas (II), (III), (IV), (V) o (VI), tal como se han definido en la reivindicación 3, o mezclas de los mismos, y, posiblemente, al menos otro polímero, en particular seleccionado entre poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ε-caprolactona), poli(tetrahidrofurano) y poli(ácido ricinoleico).

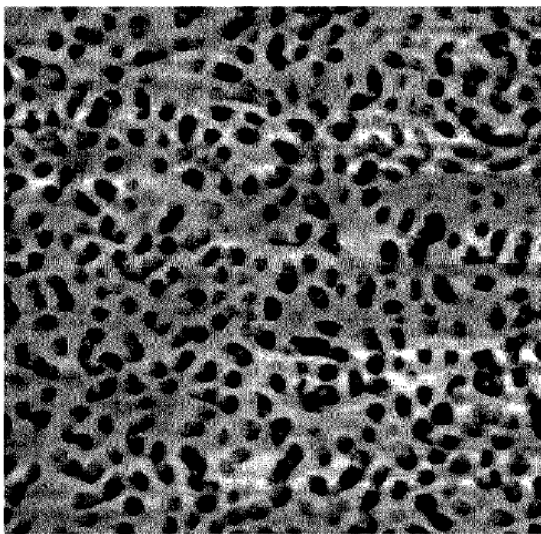
30



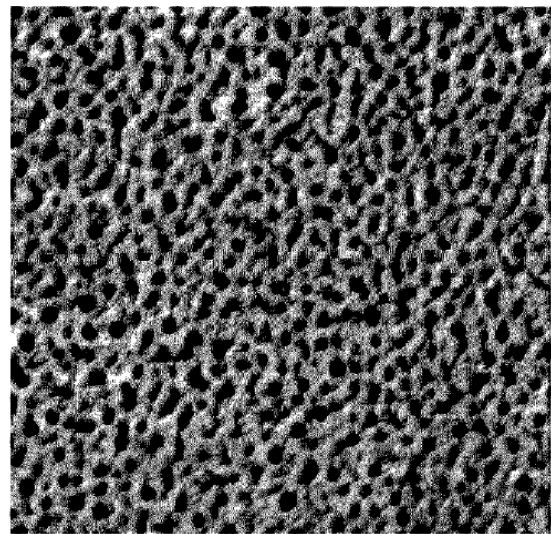
(a)



(b)



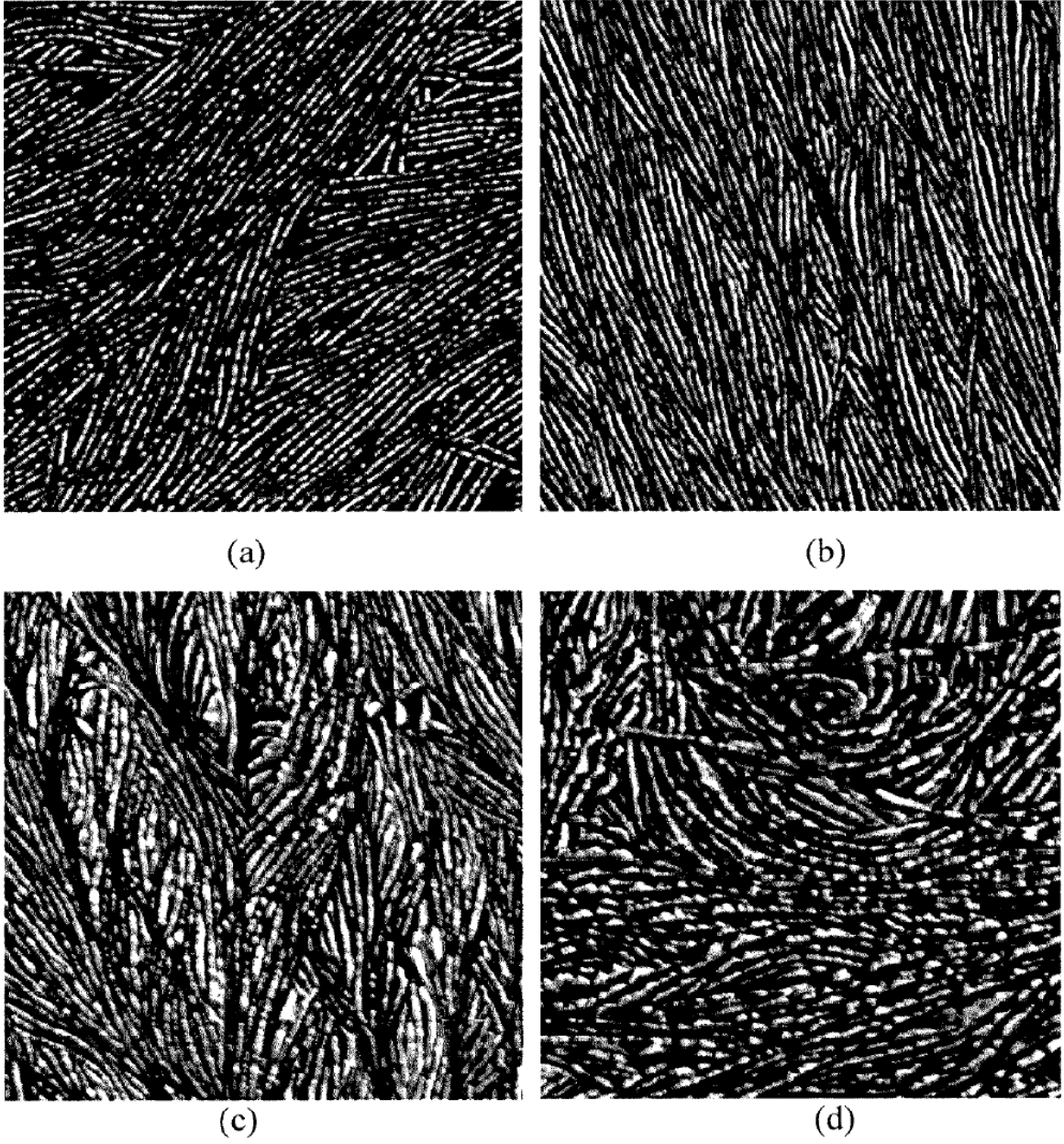
(c)



(d)

Escala  $1\mu\text{m} * 1\mu\text{m}$

**Figura 1**



Escala :  $1\mu\text{m} * 1\mu\text{m}$

**Figura 2**



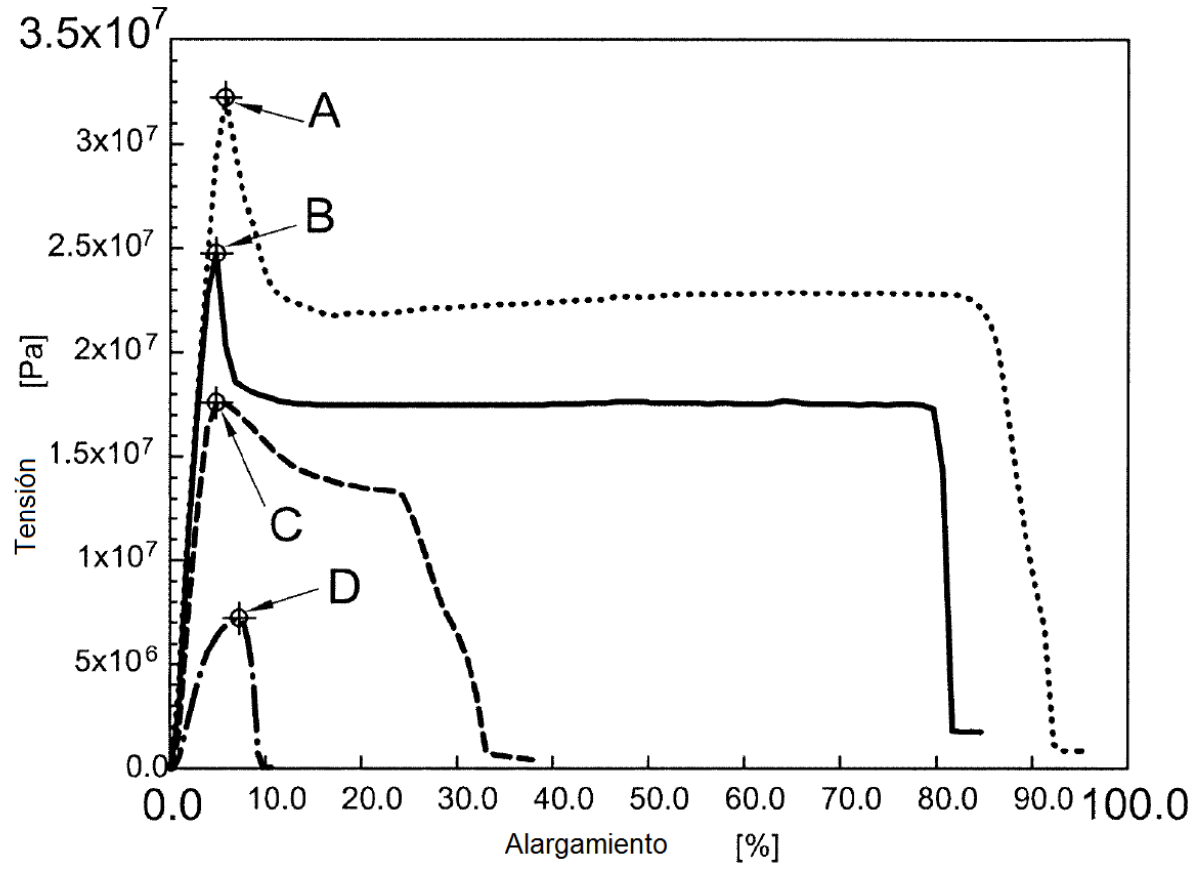


Figura 3