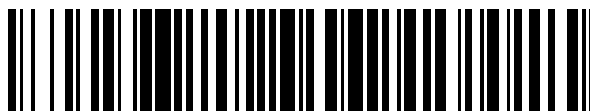


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 433**

51 Int. Cl.:

C08G 59/34 (2006.01)

C08G 59/02 (2006.01)

C07H 13/06 (2006.01)

C07H 15/203 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2015 PCT/EP2015/066690**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2016 WO16026641**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2015 E 15748188 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3183284**

54 Título: **Derivados poliésteres de ácidos grasos de poliglicósidos**

30 Prioridad:

22.08.2014 FR 1457946

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2018

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER (50.0%)
163, rue Auguste Broussonnet
34090 Montpellier, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PATRY, STÉPHANE y
HABAS, JEAN-PIERRE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 689 433 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

Derivados poliésteres de ácidos grasos de poliglicósidos

La presente invención tiene por objeto derivados poliésteres de ácidos grasos de poliglicósidos de origen biológico, su procedimiento de preparación y su uso como sintones en la preparación de diferentes materiales.

5 Los polímeros sintéticos son parte del mundo cotidiano. Ligeros, resistentes, aislantes, fáciles de aplicar, se utilizan en sectores tan diversos como la construcción, el embalaje, la industria eléctrica y electrónica, los electrodomésticos, el sector del juguete y los transportes (automovilístico, ferroviario, aeronáutico...). El carácter fósil y limitado de los recursos petrolíferos y las consideraciones relativas a la calidad del medio ambiente (cambio climático, gestión de residuos) ofrecen una oportunidad real a los polímeros de origen biológico, es decir, provenientes no ya del petróleo, sino de la biomasa.

10 Entre estos polímeros, las resinas epoxídicas, por sus propiedades fisicoquímicas (mecánicas, eléctricas, ...) constituyen una clase polivalente de polímeros termoendurecibles ampliamente utilizados en los campos de la electrónica, la construcción, las pinturas o incluso los transportes. La gran mayoría de las que se comercializan actualmente son de origen petroquímico. Se forman mezclando uno (o varios) "prepolímero(s) epoxídico(s)" (dicho de otro modo, de una molécula portadora de grupos reactivos epoxídicos) con un endurecedor denominado igualmente con el término "agente de reticulación". Estas dos familias de compuestos (prepolímero y endurecedor) reaccionan entre sí por polimerización que, dependiendo de la funcionalidad de las especies químicas implicadas, puede conducir a la producción de una red polímera tridimensional. Las resinas epoxídicas se denominan entonces reticuladas.

20 Numerosas formulaciones epoxídicas recurren a un prepolímero de origen petrolífero, el éter diglicidílico de bisfenol A (o DGEBA). Ahora bien, éste se formula a partir de bisfenol A que es un compuesto clasificado CMR (carcinógeno, mutágeno, reprotóxico). Su epoxidación es en sí misma criticable en el plano sanitario, ya que utiliza epíclorhidrina cuya toxicidad química se encuentra actualmente en debate y cuyo uso corre el riesgo a medio plazo de ser también restringido e incluso suprimido.

25 Por tanto, para encontrar una respuesta a las restricciones normativas cada vez más exigentes (REACH, RoHS...), sino también para hacer frente al agotamiento inevitable de los recursos petrolíferos, se han llevado a cabo diversas investigaciones para tratar de desarrollar materiales, incluyendo polímeros, en particular resinas epoxídicas, obtenidas de la biomasa.

30 De esta forma, los inventores han descrito en la solicitud WO 2013/124574 resinas epoxídicas que comprenden el producto de reacción de uno o varios derivados lipídicos epoxidado de origen biológico extraídos de un aceite vegetal natural, con al menos un agente de reticulación, en presencia de al menos un co-reactivo escogido entre derivados éteres glicidílicos de polioles de origen biológico.

35 Posteriormente, los inventores han buscado por una parte aumentar aún más los rendimientos de estas resinas de origen biológico, principalmente en términos de temperatura de transición vítrea, y por otra parte desarrollar un método polivalente que permita la creación de moléculas plataforma dotadas de características químicas (naturaleza y número de funcionalidades) que permita una amplia gama de variaciones (poliepóxido, poliamina, polioles...) con aplicaciones potenciales.

40 La patente francesa FR2962131 describe cuerpos grasos de origen natural funcionalizados por funciones alcoholes primarios o aminas primarias por una reacción de tipo tiol-eno y su uso para preparar, por policondensación, polímeros de diferentes tipos: poliésteres, poliamidas, poliuretanos, resinas epoxídicas.

La patente de EE.UU. 6995232 describe la síntesis de poliésteres de sacarosa (SEFOSE) por la reacción de ésteres de ácido graso individual con sacarosa. La estructura final está así formada por un núcleo de tipo sacarídico (un ciclo de glucosa unido "de forma natural" a un ciclo de fructosa) sobre el cual están injertados hasta ocho cadenas grasas (SEFOSE).

45 La solicitud de patente internacional WO 2011/097484 describe la funcionalización por epoxidación de las SEFOSE descritas por la patente de EE.UU. 6995232 y la solicitud de patente internacional WO 02/060975. El concepto químico propuesto no se refiere más que a la fase llamada de epoxidación estrictamente hablando y no permite ninguna modulación del núcleo central de las estructuras moleculares iniciales, lo que lleva esencialmente a una polivalencia de función y uso.

50 Sin embargo, todavía existe la necesidad de disponer de estructuras moleculares polivalentes con el fin de permitir la fabricación de materiales de origen parcial o totalmente biológico y que presenten una amplia gama de características mecánicas, en particular para competir con las de los polímeros de origen petroquímico y con el fin de ser adaptados a numerosas funciones de uso final.

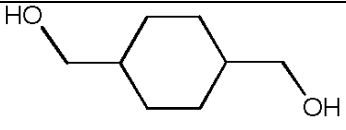
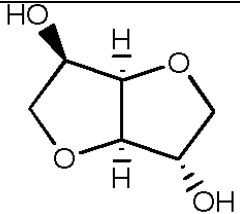
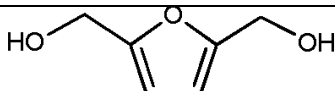
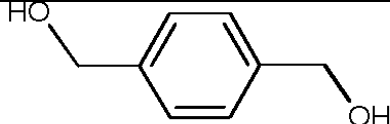
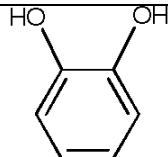
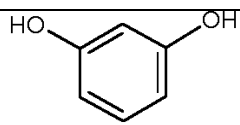
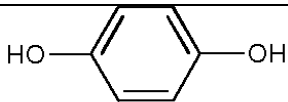
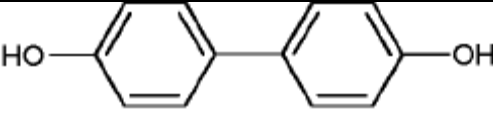
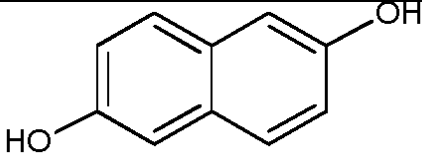
55 Ahora, los inventores han descubierto que injertando cadenas grasas individuales (principalmente ácidos grasos obtenidos de aceites vegetales o ésteres de ácidos grasos obtenidos de aceites vegetales) en una estructura de

- n, número de carbohidratos reductores adicionales, es inferior o igual a m-2.

Por tanto, de acuerdo con la invención, los compuestos son bien derivados poliésteres de ácidos grasos de biglicósidos, de triglicósidos, de tetraglucósidos, de pentaglucósidos, de hexaglucósidos, de heptaglucósidos, de octaglucósidos, de nonaglucósidos o de decaglucósidos.

- 5 Ventajosamente X es una estructura química portadora de grupos hidroxilo que proviene de un poliol escogido entre glicerol, xilitol, floroglucinol, eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, arabitol, ribitol, sorbitol, dulcitol, manitol, volemitol, maltitol, isomaltitol y lactitol, o de un diol escogido entre los dioles que responden a una de las fórmulas siguientes:

Nombre	Fórmula
1,3-propanodiol	
1,4-butanodiol	
1,5-pentanodiol	
1,12-dodecanodiol	
dietilenglicol	
pentaetilenglicol	
2-buteno-1,4-diol	
2-butino-1,4-diol	
1,4-ciclohexanodiol	
2,5-bis(hidroximetil)tetrahidrofurano	

1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano	
Isosorbida	
2,5-bis(hidroximetil)furano	
1,4-bis(hidroximetil)benceno	
Catecol	
Resorcinol	
Hidroquinona	
4,4'-dihidroxibifenilo	
2,6-dihidroxinaftaleno	

En otro modo de realización ventajoso de la solicitud, los derivados poliésteres de los ácidos grasos de poliglicósidos son biglicósidos y responden a la fórmula (Ia)



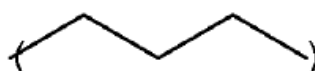
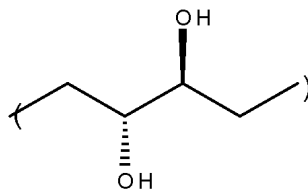
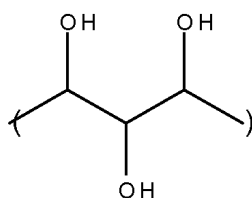
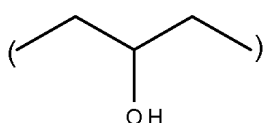
5 en la que

- A y Z representan cada uno, independientemente uno del otro, un carbohidrato reductor escogido del grupo de monosacáridos que comprende glucosa, fructosa, galactosa y manosa, o del grupo de disacáridos que comprende lactosa y maltosa,

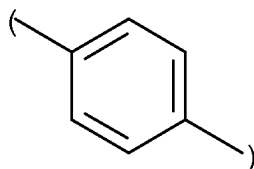
- 5
- o estando unidos dichos monosacáridos y dichos disacáridos a -O-X-O- por el carbono anomérico que lleva inicialmente el OH hemiacetálico,
 - o estando esterificado uno al menos de los otros OH de dicho monosacárido o de dicho disacárido por un derivado lipídico portador de al menos un doble enlace eventualmente procedente de un aceite vegetal o animal o una mezcla de aceites vegetales o animales,
 - o estando funcionalizado el doble enlace o uno al menos de los dobles enlaces de dicho derivado lipídico por un grupo escogido entre los grupos epoxi, aminas, alcoholes y ácidos, y
- X es la estructura química portadora de funciones hidroxilo en un compuesto escogido del grupo que comprende polioles alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

10 Esta fórmula (Ia) es derivada de la fórmula (I) considerando $m = 2$ cuando $n = 0$.

Por tanto, cuando X es la estructura química portadora de las funciones hidroxilo que provienen respectivamente del glicerol, xilitol, eritritol, propanodiol o hidroquinona, entonces X representa respectivamente:



15

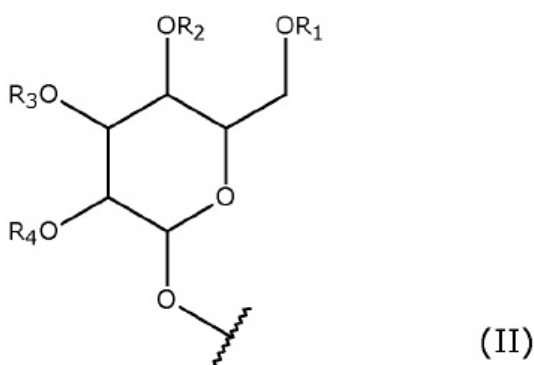


donde (- y -) representan el punto de unión de O-A y de O-Z y donde las otras funciones OH pueden igualmente estar esterificadas por mono- o di-sacáridos, tales como los mencionados anteriormente.

- 20 Los derivados lipídicos están bien disponibles comercialmente o bien preparados por técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Las cadenas comprenden entre 4 y 36 átomos de carbono (cadena de C_4-C_{36}), ventajosamente entre 12 y 20 átomos de carbono (cadena de $C_{12}-C_{20}$). Pueden obtenerse de aceites vegetales, entre los que se pueden citar, aceites vegetales de linaza, girasol, colza, cáñamo, salvia, soja, oliva, granos de uva, madera de Tung, margosa, algodón, maíz, avellana, nuez, coco, aguacate, palma, ricino, cártamo, germen de trigo, calabaza de Siria, anacardo y cacahuete, o de aceites animales, como por ejemplo manteca de cerdo, sebo de bovino, grasa de pato y aceites de pescado (salmón, sardina, anchoa, caballa, atún, arenque...). De acuerdo con la
- 25 invención, cuando se utilizan estos aceites, se pueden usar los aceites solos o mezclas de aceites independientemente de su origen, vegetal o animal.

5 En un modo de realización ventajoso de la invención, en los derivados poliésteres de ácidos grasos de poliglicósidos según la invención, el derivado lipídico se selecciona entre ácidos grasos mono- o poli-insaturados y ésteres de ácidos grasos mono- o poli-insaturados. Como ejemplo se pueden citar los ácidos grasos y sus derivados que comprenden entre 1 y 6 insaturaciones, ventajosamente entre 2 y 3 insaturaciones. Según la invención, los ácidos grasos se eligen entre ácido araquidónico, ácido docosahexaenoico, ácido icosapentaenoico, ácido erúxico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido nervónico, ácido oleico, ácido palmitoleico, ácido ricinoleico, ácido vernólico. Los derivados de ácidos grasos se eligen principalmente entre ésteres de ácidos grasos, tales como, por ejemplo, oleato de metilo o linoleato de metilo, amidas grasas obtenidas por amidificación de ácidos grasos y tioésteres grasos procedentes de la tioesterificación de ácidos grasos, especialmente ácidos grasos según la invención.

10 En un modo de realización ventajoso de la invención, en los derivados poliésteres de ácidos grasos de poliglicósidos, A y Z, idénticos o diferentes, representa cada uno una unidad glucósica de fórmula (II)



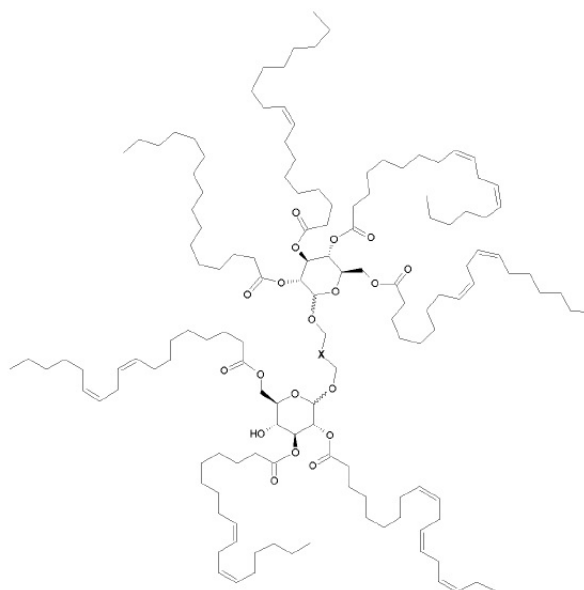
en la que

15 R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , idénticos o diferentes, representa cada uno:

- bien un átomo de hidrógeno,
- bien un grupo $-C(O)$ alquilo (C_4-C_{36}), ventajosamente un grupo $-C(O)$ alquilo ($C_{12}-C_{20}$), derivado de un ácido graso saturado que proviene de un aceite vegetal o animal o de una mezcla de aceites vegetales o animales,
- 20 - bien un grupo $-C(O)$ alquenoilo (C_4-C_{36}), ventajosamente un grupo $-C(O)$ alquenoilo ($C_{12}-C_{20}$), derivado de un ácido graso insaturado procedente de un aceite vegetal o animal o de una mezcla de aceites vegetales o animales, pudiendo llevar dicho grupo después de la funcionalización química de al menos uno de sus dobles enlaces, un grupo funcional escogido entre las funciones epoxi, aminas, alcoholes y ácidos, y si están funcionalizados varios dobles enlaces, entonces la funcionalidad es idéntica para todos los dobles enlaces de dicho grupo $-C(O)$ alquenoilo (C_4-C_{36}),

25 y con la condición de que uno al menos de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 sea un grupo $-C(O)$ alquenoilo (C_4-C_{36}) funcionalizado tal como se ha definido anteriormente.

La invención permite el empleo paralelo de varios ácidos o ésteres de ácidos grasos. Además, un derivado biglucósido X según la invención podría ser representado por la fórmula general (Ib) siguiente:



(Ib)

donde X es tal como se ha definido anteriormente. Esta fórmula presentada como ejemplo, corresponde a una fórmula (Ia) en la que A es una glucosa portadora de 4 cadenas grasas derivadas respectivamente de estearato de metilo (ninguna insaturación), oleato de metilo (una insaturación) o incluso linoleato de metilo (dos insaturaciones) cuando Z es una glucosa portadora de 3 cadenas grasas derivadas respectivamente de linoleato de metilo (dos insaturaciones) o de linolenato de metilo (tres insaturaciones).

En un modo de realización particularmente ventajoso de la invención, X es un residuo de 1,3-propanodiol o un residuo de hidroquinona.

De acuerdo con la invención, los derivados se pueden preparar por cualquier método conocido por los expertos en la técnica, descrito en la bibliografía a partir de productos comercialmente disponibles o descritos en la bibliografía.

Por tanto, se pueden obtener, por ejemplo, por un procedimiento que comprende 3 etapas:

- una etapa de "glicosidación" de glicosilo donador o una etapa de glicosilación del aceptor (el poliol) que permite obtener el poliglicósido desnudo, es decir sin injerto de las cadenas grasas,
- una etapa de injerto de las cadenas grasas, por ejemplo, por interesterificación en el caso de ésteres de ácidos grasos que reaccionan con unidades de glicosilo peracetiladas y
- una etapa de funcionalización de los dobles enlaces, por ejemplo, por epoxidación por medio de perácido que se basa en el empleo combinado de ácido acético, peróxido de hidrógeno en presencia de una resina intercambiadora de iones (tipo Amberlite 120H).

La etapa de síntesis de los poliglicósidos se puede realizar, por ejemplo, por una de las siguientes técnicas:

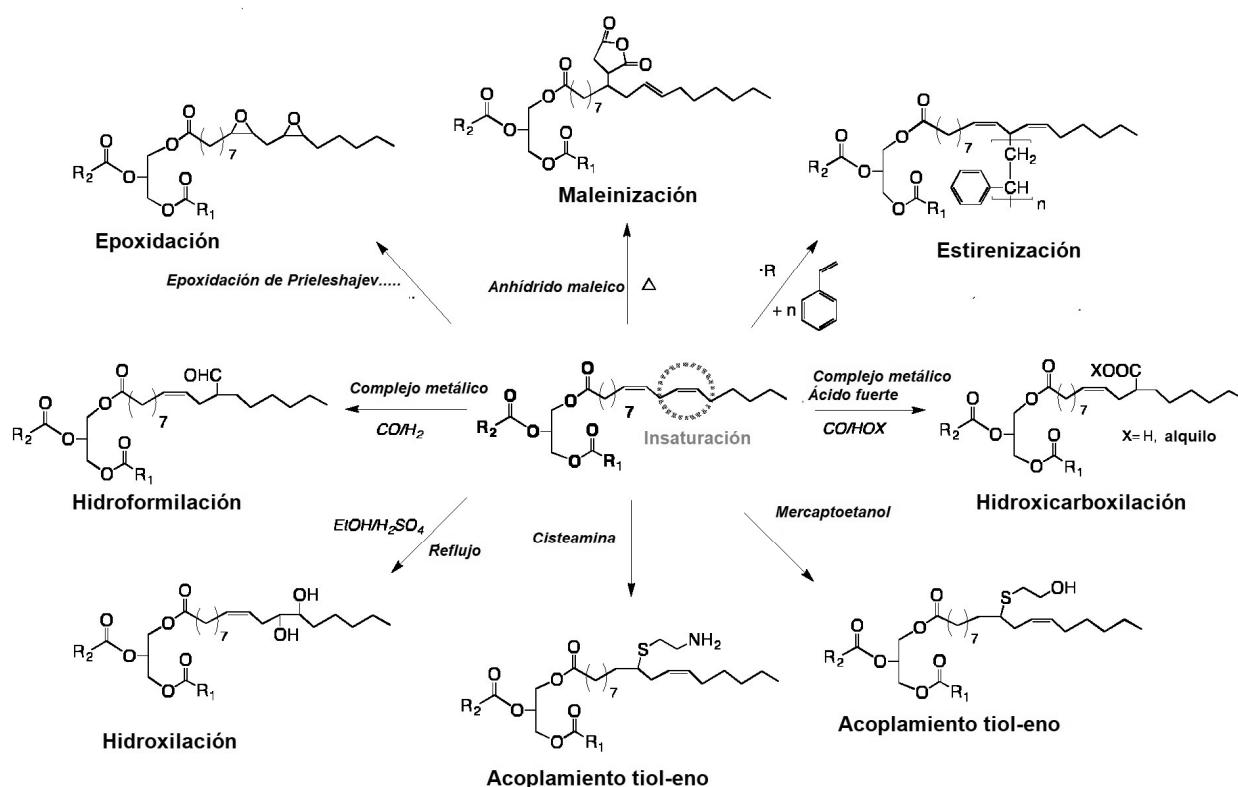
- glicosilación de agliconas de naturaleza poliol con un glicosilo donador peracetilado catalizada por un ácido de Lewis según la metodología de Smits, E., *et al.*, (*J. Chem Soc., Perkin Trans. 1*, 1996, p. 2873-2877) o la descrita en la solicitud de patente internacional WO 2004/007516, o
- glicosidación que implica glicosilos donadores, como por ejemplo bromuros, cloruros, tioimidatos o tiocianatos y catalizadores, como por ejemplo SnCl₄, TMSOTf, FeCl₃ o TrClO₄,
- preactivación de una aglicona,
- "química clic", tal como ha sido descrita por Neto, V., *et al.*, *Tetrahedron*, 2010, p. 4633-4646 y Marra, A., *et al. J. Org. Chem.*, 2008., p. 2458-2461,
- acoplamiento de Sonogashira-Heck-Cassar (paladio) según la técnica de Dondoni, A., *et al.*, 2002, p. 1850-1854,
- metátesis catalizada por rutenio según la técnica de Neto V., *et al.*, (ya citado) o la de Roy, R. *et al. Chem. Commun.* (Cambridge), 2000, p. 519-529,

- acoplamiento de Ullman (paladio) según la técnica de Bergeron-Brelek, M., *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2012, p. 2971-2977,
 - acoplamiento de Heck (paladio) según la técnica de Giguere, D., *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, 2008, p. 7811-7823,
- 5
- acoplamiento de Glaser según la técnica de Siemsen, P., *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, p. 2632-2657.

La segunda etapa se puede realizar, por ejemplo:

- por interesterificación de bisglucósidos X peracetilados con derivados lipídicos, por ejemplo, con ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG), como oleato de metilo, en presencia de sodio o de una sal de sodio, como metanolato de sodio. Estas técnicas están descritas principalmente por Akoh, C.C., *et al.*, (*J. Food Sci.*, vol. 55, 1990, p 236-243; *J. Food Sci.*, vol. 52, 1987, p 1570-1576; *J. Am Oil Chem. Soc.*, vol. 66, 1989, p. 1581-1587), Mieth, G., *et al.*, (*Nahrung*, vol. 27, 1983, p. 747-751) y en las solicitudes DD156263 y US4973489 o
- por transesterificación entre carbohidratos no protegidos con EMAG según el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 9938875.

15 La tercera etapa es la funcionalización de las insaturaciones llevadas por las cadenas grasas y que se puede realizar por diversos métodos ilustrados en la figura siguiente y que recurre a métodos conocidos por los expertos en la técnica.



20 Cuando la funcionalización de los dobles enlaces consiste en una epoxidación, se puede realizar, por ejemplo, por la técnica descrita por Pan, X., *et al.*, *Green Chem.*, 2011, p. 965-975 y en la solicitud de patente internacional WO 2011/097484.

25 Cuando se trata de un acoplamiento tiol-eno (TEC: *Thiol-Ene Coupling*), la funcionalización se puede realizar por adición por radicales a los dobles enlaces C=C de mercaptoetanol según la técnica de Desroches, M., *et al.*, *Polymer Reviews*, 2012, 52(1): p. 38-79 o de hidrocloreto de cisteamina (CAHC) según la técnica de Stemmelen, M., *et al.*, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2011, 49(11): p. 2434-2444. Esta reacción se puede realizar térmicamente o fotoquímicamente bajo UV.

La tercera etapa puede consistir igualmente en:

- una estirenización que consiste en crear, en una primera etapa, radicales en los carbonos alílicos gracias a la descomposición térmica de un iniciador de radicales como el peróxido de benzoilo. Los sitios activados de

este modo permiten por homopolimerización del estireno implantar injertos de poliestireno en las cadenas de ácido graso según la técnica de Guner, F. S., *et al.*, *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(7): p. 633-670,

- 5 - una hidroformilación denominada igualmente “proceso oxo”, que permite introducir por intermedio de insaturaciones una función aldehído en las cadenas lipídicas utilizando un complejo metálico, generalmente, a base de cobalto, según la técnica de Kandamarachchi, P., *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2002, 184(1-2): p. 65-71,
- una hidroxicarboxilación o una reacción de Koch que permite introducir funciones ácido carboxílico en los dobles enlaces de los segmentos lipídicos, según la técnica de Corma, A., *et al.*, *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): p. 2411-2502,
- 10 - una maleinización que permite injertar unidades de anhídrido maleico en cadenas grasas según la técnica de Stefanou, F., *et al.*, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2008, 110(5): p. 441-447.

Los derivados según la invención se pueden usar para preparar formulaciones líquidas o sólidas que son nuevas y forman parte de la invención. Se entiende por “formulación” una mezcla de al menos dos compuestos reactivos. Por ejemplo, según esta terminología, una formulación epoxídica designará la mezcla de reacción de al menos una molécula funcionalizada epoxídica (= prepolímero) con al menos un endurecedor (poliamina, poliácido, anhídrido cíclico...).

También la invención tiene igualmente por objeto formulaciones líquidas o sólidas que comprenden al menos un derivado según la invención y eventualmente un agente de reticulación.

20 Cuando la tercera etapa es una epoxidación, entonces se obtiene un prepolímero epoxídico apto para entrar en la composición de resinas termoendurecibles y por tanto permitir la producción de materiales por reacción con diversos agentes de reticulación de origen biológico o no, tales como anhídridos de diácido, compuestos portadores de aminas primarias o secundarias, como diaminas, poliaminas y sus mezclas, ventajosamente diaminas, diácidos y poliácidos, alcoholes, incluyendo fenoles, y polimercaptanos.

25 Se pueden citar como ejemplo de anhídridos de diácidos: anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido metil-tetrahidroftálico, anhídrido metil-endo-metilentrahidroftálico, anhídrido de ácido cítrico, anhídrido de ácido oxálico, anhídrido itacónico y anhídrido aconítico.

30 Se pueden citar como ejemplo aminas, de origen biológico o no, diaminas alifáticas, como por ejemplo etilendiamina, hexametildiamina, bis(3-aminopropil)amina, 1,10-decanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,12-dodecanodiamina o 1,18-octadecanodiamina, diaminas cicloalifáticas, como isoforona-diamina (IPDA), diaminas aromáticas, como fenilendiamina en sus formas orto, meta y para, xililendiamina en sus formas orto, meta y para, 2,5-diaminotolueno, 4,4'-diaminobifenilo, 4,4'-diaminodifenilmetano o lisina, poliaminas portadoras de al menos 5 grupos N-H, principalmente dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, poli(oxipropil)etriamina y polieteraminas, polioxialquilenaminas o polipéptidos naturales.

35 Se pueden citar como ejemplos de diácidos, ácido heptanodioico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido tereftálico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido hexahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido metil-tetrahidroftálico y ácido piromelítico.

40 Se pueden citar como ejemplo polimercaptanos o politioles, 1,2,5-trimercapto-4-tiapentano, 3,3-dimercaptometil-1,5-dimercapto-2,4-ditiapentano, 3-mercapto-metil-1,5-dimercapto-2,4-ditiapentano, 3-mercaptometiltio-1,7-dimercapto-2,6-ditiaheptano, 1,2,7-trimercapto-4,6-ditiaheptano, 3,6-dimercaptometil-1,9-dimercapto-2,5,8-tritianonano, 1,2,9-trimercapto-4,6,8-tritianonano, 3,7-dimercaptometil-1,9-dimercapto-2,5,8-tritianonano, 4,6-dimercaptometil-1,9-dimercapto-2,5,8-tritianonano, 3-mercaptometil-1,6-dimercapto-2,5-ditiahexano, 3-mercaptometiltio-1,5-dimercapto-2-tiapentano, 1,1,2,2-tetrakis(mercaptometiltio)etano, 1,1,3,3-tetrakis(mercaptometiltio)propano, 1,4,8,11-tetramercapto-2,6,10-tritiaundecano, 1,4,9,12-tetramercapto-2,6,7,11-tetradiadodecano, 2,3-ditia-1,4-butanoditio y 45 2,3,5,6-tetratia-1,7-heptanoditio, 2,3,5,6,8,9-hexatia-1,10-decanoditio....

La invención tiene igualmente por objeto resinas epoxídicas de origen biológico que comprenden el producto de reacción de uno o varios derivados según la invención con al menos un agente de reticulación y eventualmente en presencia de al menos un co-reactivo escogido entre los derivados glicidiléteres de polioles de origen biológico, tales como los descritos en la solicitud de patente internacional WO 2013/124574.

50 Una de las vías privilegiadas de funcionalización se basa en la química del tiol-eno (acoplamiento tiol-eno en la figura anterior) que consiste en poder hacer reaccionar en las insaturaciones un injerto R-SH, en donde R es un segmento molecular que permite la implantación de una nueva terminación química. Por ejemplo, el uso de cisteamina permite injertar en las cadenas lipídicas segmentos moleculares cortos terminados en grupos amina y, por tanto, disminuir la molécula plataforma según la invención en poliamina. Esta poliamina se puede valorar 55 principalmente como agente de reticulación de resinas epoxídicas. Por tanto, es posible preparar una formulación basada totalmente en los derivados según la invención ya que la estructura de poliéster lipídico se puede

funcionalizar a medida. Se puede usar un derivado para producir el prepolímero epoxídico cuando otro se puede modificar por química de tiol-eno para sintetizar el agente de reticulación de tipo poliamina. Después de mezclar las dos moléculas, preferiblemente en cantidad estequiométrica (isoproporción de grupos epoxídicos y grupos amina), es posible por reacción de reticulación producir un material cuyo rendimiento último depende:

- 5 - de la funcionalidad del espaciador central (diol o polioli),
- de su naturaleza (alifática, aromática o cicloalifática),
- de la naturaleza misma de las unidades glicosídicas reductoras elegidas,
- de la cantidad de cadenas lipídicas insaturadas inicialmente injertadas en las unidades glicosídicas,
- del número de insaturaciones llevadas por cada cadena grasa (comprendido entre 1 y 6)
- 10 - de la funcionalización química (amina, ácido carboxílico, alcohol...) de estas mismas insaturaciones para la producción del agente de reticulación,
- del grado de epoxidación (caso de producción del prepolímero).

15 La invención permite producir soluciones alternativas a numerosas formulaciones petroquímicas ya sea mediante el desarrollo de arquitecturas prepolímeras, tales como los poliepoxi, o de diferentes clases de endurecedores (poliaminas, polianhídridos, poliácidos...). Otras clases de polímeros son accesibles a la imagen de poliuretanos o poliamidas por la aparición de estructuras de polioles. El mercado potencial está cubierto por polímeros de origen petrolífero principalmente en aplicaciones técnicas en las que numerosos productos son o se quedarán obsoletos por ser tóxicos (matrices de materiales compuestos, adhesivos, pinturas, barnices, aislantes eléctricos...). Sobre el
20 único componente de los prepolímeros epoxídicos, el punto fuerte de la invención es la producción de estructuras rígidas sin epiclorhidrina y sin bisfenol A.

La presente invención tiene por tanto por objeto el uso de estos derivados como prepolímeros para la fabricación de polímeros escogidos del grupo que comprende en particular poliésteres, poliamidas, poliuretanos y resinas epoxídicas.

25 Estos polímeros se pueden preparar a partir de los derivados según la presente invención por cualquier método conocido por los expertos en la técnica, principalmente por modificación química o física.

Los modos de realización son relativamente numerosos. Si no se consideran más que los clásicamente utilizados con los materiales termoendurecedores, se pueden citar los procedimientos de tipo SMC (moldeo de compuestos preimpregnados en láminas o *Sheet Moulding Compound*), BMC (moldeo de compuestos preimpregnados en masa o *Bulk Moulding Composite*), preimpregnado, RTM (moldeo por inyección de resina líquida o *Resin Transfert Molding*), pultrusión, infusión, termoconformación o incluso enrollamiento de filamentos. Estos procedimientos requieren el empleo de una resina de viscosidad bien definida y que pueda ser modulada según la presente
30 invención por la naturaleza y la funcionalidad del núcleo central, la naturaleza de las unidades glicosídicas reductoras retenidas, la cantidad de cadenas lipídicas injertadas en cada unidad glucosídica, así como la densidad y naturaleza de la funcionalización química de su insaturación. Por ejemplo, con injerto y funcionalidad idénticos, las
35 moléculas que tienen un núcleo aromático mostrarán una viscosidad más elevada que la observada con moléculas cuya estructura central es alifática. La densidad de la funcionalización es otro parámetro eficaz para ajustar la viscosidad inicial de la resina (véase el ejemplo 1 en el caso de los sistemas epoxídicos). Por tanto, es posible preparar moléculas que producirán soluciones fluidas perfectamente adaptadas a procesos de impregnación directa (infusión, RTM, enrollamiento de filamentos...) o inversamente resinas dotadas de alta viscosidad necesarias para su
40 empleo por técnicas SMC, BMC incluso preimpregnadas. Los ejemplos 5 y 6 ilustran principalmente este concepto mediante la aplicación de la presente invención en el desarrollo de prepolímeros epoxídicos.

También la invención tiene por objeto materiales obtenidos por modificación química o física de una formulación según la invención.

Los ejemplos 1 a 6 y las figuras 1 a 3 que siguen ilustran la invención, aunque sin limitarla.

45 La figura 1 ilustra la cinética de reticulación de la mezcla BGH8E-IPDA preparada según el ejemplo 4 para diferentes temperaturas de reticulación, 120°C, 140°C y 160°C. Las curvas representan la evolución cinética de los componentes viscoelásticos de dicha mezcla de reacción. El componente G' (curvas de trazo continuo) se denomina "módulo de conservación"; refleja la energía almacenada y luego restituida por el material e ilustra su rigidez mecánica. El componente G'' (curvas de puntos) representa el "módulo de pérdida" característico de la energía
50 mecánica disipada debido a los movimientos moleculares que se producen en el seno del material.

La figura 2 ilustra el perfil termomecánico del material BGH8E-MHPPA obtenido según el ejemplo 5 después de reticulación durante 3 horas a 140°C. La curva, denominada tg(delta), es la relación G''/G' medida a diferentes temperaturas.

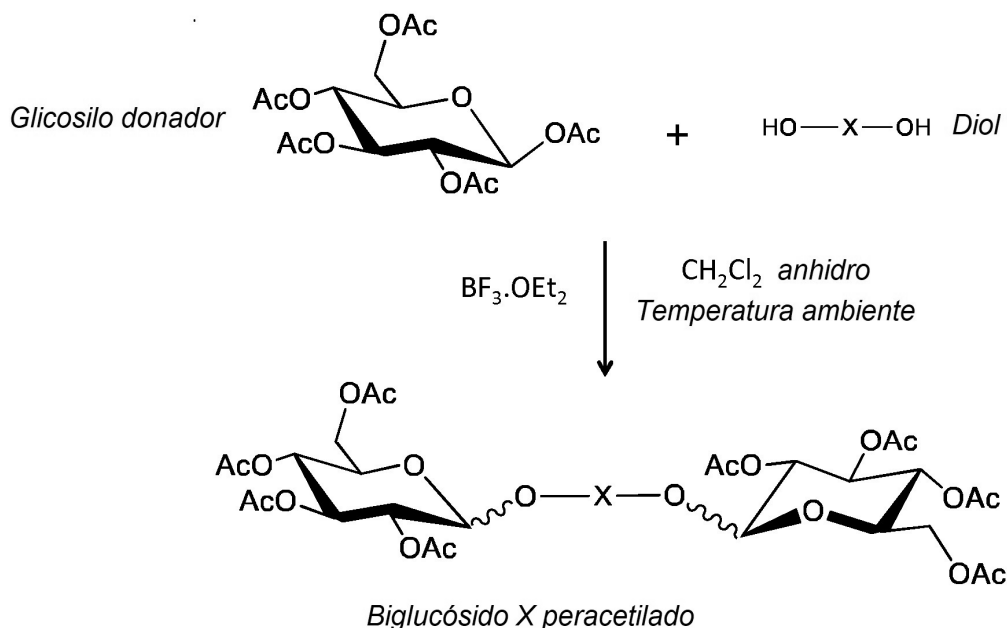
La figura 3 es una comparación de las respuestas termomecánicas de los materiales BGH8E-MHHPA y BGH16E-MHHPA obtenidos respectivamente según los ejemplos 5 y 6. Los símbolos vacíos designan la respuesta de BGH8E-MHHPA y los símbolos llenos designan la respuesta de BGH16E-MHHPA. La evolución del componente G' está representada por los símbolos circulares (\circ , \bullet) mientras que la del componente G'' está representada por los símbolos triangulares (Δ , \blacktriangle).

La figura 4 reúne los perfiles termomecánicos de materiales obtenidos por reticulación respectiva de las formulaciones reactivas BGH8E-IPDA y BGH16E-IPDA. Las curvas de trazo continuo son características del "módulo de conservación" G' de cada matriz mientras que las curvas de puntos representan la evolución del "módulo de pérdida" G'' de estos mismos materiales. La temperatura de transición vítrea se puede evaluar elevando la temperatura de relajación principal, es decir, al máximo de la curva G'' . Esta serie permite analizar el efecto inducido por la naturaleza de la cadena lipídica e indirectamente por el número de funciones epoxídicas "x" por unidad molecular de BGHxE sobre los rendimientos últimos de las matrices que han utilizado IPDA como endurecedor.

La figura 5 permite la comparación directa del perfil termomecánico de la matriz reticulada BGH16E-IPDA con el característico del material obtenido a partir de la mezcla estequiométrica de aceite de linaza epoxidado (ELO) endurecido con el mismo agente de reticulación (IPDA). Las curvas de trazo continuo son características del "módulo de conservación" G' de cada matriz, mientras que las curvas de puntos representan la evolución del "módulo de pérdida" G'' . La temperatura de transición vítrea se evalúa de nuevo al máximo de curva G'' . Más allá del número de funciones epoxídicas por molécula (16 para BGH16E y 6 para ELO), esta figura ilustra principalmente la influencia del núcleo molecular del prepolímero epoxídico (BGH en el caso de BGH16E y glicerol en el caso de ELO) sobre las propiedades termomecánicas de cada matriz después de reticulación.

Ejemplo 1: Síntesis general de un poliéster de ácido graso de biglicósidos

1.1. Preparación del biglicósido X peracetilado

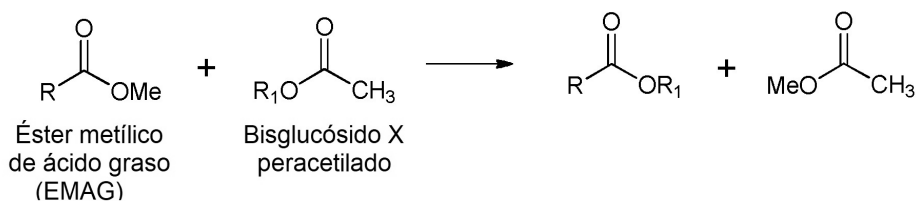


De acuerdo con el esquema anterior, se usa pentaacetato de β -D-glucosa (β -D-Glc(OAc)₅) como glicosilo donador. Existe comercialmente o se puede obtener fácilmente por acción del anhídrido acético sobre la glucosa (según el método de peracetilación conocido por los expertos en la técnica). El diol está representado por la fórmula HO-X-OH. El glicosilo donador y el diol se solubilizan en diclorometano (CH_2Cl_2) anhidro. A continuación, se añade gota a gota a la mezcla de reacción eterato de trifluoruro de boro (*boron trifluoride etherate*, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) en una relación molar glicosilo donador/HO-X-OH/ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ de 1:0,5:1. El medio de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas en una atmósfera inerte (nitrógeno). La fase orgánica se purifica por extracción líquido-líquido con una solución acuosa saturada de hidrogenocarbonato de sodio (NaHCO_3) y luego cloruro de sodio (NaCl). La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio (MgSO_4) y luego se concentra por evaporación del CH_2Cl_2 a presión reducida. Los biglicósidos X (también denominados bisglicósidos y codificados por BGX) se aíslan por cromatografía en columna o por recristalización según la naturaleza del diol.

Los rendimientos de los bisglicósidos BGX y sus eventuales subproductos dependen de la nucleofilia del diol.

1.2. Interesterificación (intercambio éster-éster)

La reacción empleada durante la síntesis de bisglucósidos poliésteres de ácidos grasos por interesterificación se indica en el esquema siguiente en el que R representa una cadena lipídica y R₁ un bisglucósido



5 Se mezclan bisglucósido X peracetilado obtenido en la etapa 1.1, éster metílico de ácido graso (EMAG) y 2% de Na expresado con relación a la masa total de la mezcla y se realiza la interesterificación a 110-120°C durante 2-6 horas bajo una presión reducida entre 0 y 667 Pa (0-5 mm de Hg) con el fin de atrapar el acetato de metilo formado. La relación molar grupo acetato:EMAG es 1:1.

10 Al final de la reacción, la mezcla de reacción se diluye en caliente con hexano y luego se neutraliza con ácido acético. La fase orgánica se purifica por extracción líquido-líquido con metanol. Los bisglucósidos poliéster con DS elevados de 5-8 se aíslan después de evaporación del hexano a presión reducida. El grado de sustitución medio de la mezcla se determina por RMN ¹H y MALDI.

1.3. Funcionalización de los dobles enlaces

1.3.1. Epoxidación

15 Los bisglucósidos poliésteres de ácidos grasos (BGP) que tienen “n” moles de dobles enlaces obtenidos según la etapa 1.2, el ácido acético y la resina Amberlite 120H (20% en masa de la masa de BGP) se introducen en un reactor con agitación mecánica. La relación molar ácido acético/H₂O₂/dobles enlaces es 0,5:2:1. La mezcla de reacción se realiza bajo atmósfera inerte y se calienta hasta aproximadamente 60-70°C con el fin de reducir la viscosidad de BGP y por tanto obtener una mezcla homogénea. Se añade gota a gota el peróxido de hidrógeno (H₂O₂; 50% en masa en solución acuosa). Después de la adición, la mezcla de reacción se realiza durante 30 minutos a 4 horas dependiendo del grado de epoxidación deseado. Al final de la reacción, la mezcla de reacción se diluye con éter dietílico y luego se filtra la resina. La mezcla se purifica por extracción líquido-líquido con H₂O, luego con una solución acuosa saturada de NaHCO₃ y luego con NaCl. La fase orgánica se seca con MgSO₄ y luego se evapora a presión reducida para recuperar los bisglucósidos poliésteres de ácidos grasos epoxidados (BGPE). Los rendimientos aislados son todos superiores al 95%.

25 1.3.2. Funcionalización por química tior-eno

- Vía térmica

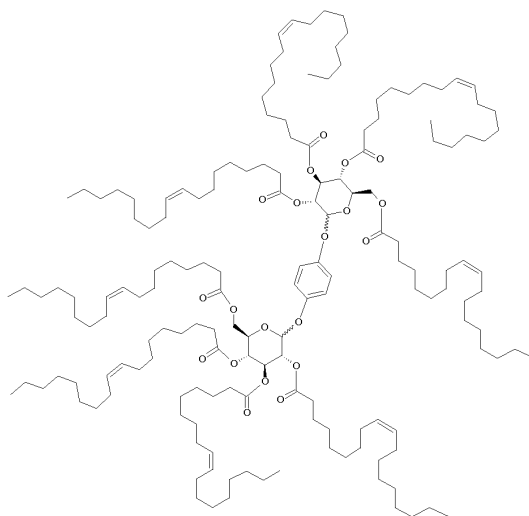
30 Este método requiere el empleo de un iniciador (2,2'-azobisisobutironitrilo o AIBN) a un nivel de 0,02 eq. por 3 eq. de hidrocloreuro de cisteamina (3 eq.). Este último se dosifica de modo que la relación molar [CAHC]/[C=C] sea igual a 3. El bisglucósido poliésteres de ácidos grasos insaturados preparado según el protocolo de la etapa 1.3.2, el AIBN y el CAHC se ponen en solución en una mezcla de 1,4-dioxano-etanol (70-30). La mezcla de reacción se calienta a 80°C con agitación durante 24 horas y luego se filtra a través de un embudo Buchner. El filtrado se concentra a vacío y luego se solubiliza en cloroformo (100 mL). La solución se lava con una solución saturada de NaCl (5 x 350 mL). La fase orgánica se seca con MgSO₄ y luego se concentra a vacío. El rendimiento es del orden del 70%.

- Vía fotoquímica

35 En un matraz Erlenmeyer, el bisglucósido poliésteres de ácidos grasos insaturados preparado según el protocolo de la etapa 1.3.2, hidrocloreuro de cisteamina (3 eq por dobles enlaces presentes en las cadenas lipídicas) y un fotoiniciador (2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona - DMPA dosificado a 0,1 eq por [C=C]) se ponen en solución en una mezcla de 1,4-dioxano/etanol (según la relación en masa 70/30 m/m). La mezcla se calienta ligeramente hasta una temperatura máxima de 40°C y luego se deja en agitación mecánica hasta la disolución del hidrocloreuro de cisteamina. Luego se vierte la mezcla en un fotorreactor con agitación e irradiación UV durante un tiempo comprendido entre 8 y 96 horas (variable según el nivel de funcionalización deseado). La temperatura se mantiene a 20°C por medio de un sistema refrigerante adaptado. Para una baja tasa de conversión, el etanol se puede evaporar y la fase orgánica se lava con una solución saturada de Na₂CO₃. Luego se tiene a -20°C durante 24 horas para que recristalice el hidrocloreuro de cisteamina. Este último se elimina entonces por filtración por un embudo Buchner (sinterizado de porosidad 4). Las etapas de recristalización-filtración se repiten hasta que no haya más hidrocloreuro de cisteamina que recristalizar. La solución se lava luego con una solución saturada de Na₂CO₃ (3 x 150 mL). La fase orgánica se seca con MgSO₄ y luego se concentra a vacío. Para obtener una elevada tasa de conversión, es necesario reemplazar los disolventes por cloroformo. La fase orgánica se lava y se aísla como anteriormente. La tasa de conversión es del orden de 87 a 90%.

Ejemplo 2: Síntesis de BGH8

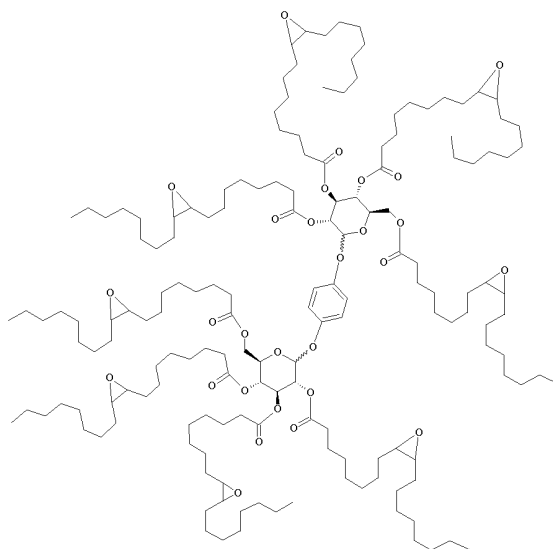
El BGH8 de fórmula:



5 se sintetizó según el procedimiento general del ejemplo 1 (etapas 1.1 y 1.2) a partir de glucosa, hidroquinona y oleato de metilo.

Ejemplo 3: Síntesis de BGH8E

Este compuesto BGH8E de fórmula:



se prepara por epoxidación del BGH8 del ejemplo 2 según el protocolo descrito en el ejemplo 1.3.1.

10 Ejemplo 4: Resina epoxídica preparada a partir de BGH8E y el endurecedor IPDA (BGH8E-IPDA)**4.1. Preparación de la resina**

En este ejemplo, la resina se forma por la mezcla de reacción del prepolímero epoxídico BGH8E con una diamina cicloalifática, isoforona-diamina (IPDA). La dosificación del prepolímero y del endurecedor se efectúa para garantizar un consumo total de las especies reactivas. Este último necesita que el número total de grupos amina N-H sea igual al número total de grupos epoxídicos presentes en el medio. Puesto que el BGH8E lleva 8 funciones epoxídicas por molécula, cuando la diamina IPDA comprende 4 funciones NH por molécula, la dosis molar asociada es 1:2. Lo que quiere decir que 100 partes de BGH8E derivado de la biomasa se asocian a 12,7 partes de la diamina IPDA derivada de productos petroquímicos. La proporción de carbono fósil es pues baja.

Respecto a la fase de mezclamiento propiamente dicha, el prepolímero epoxídico BGH8E se calienta previamente a la temperatura de 50°C con el fin de que presente una baja viscosidad. La diamina IPDA es líquida a temperatura

20

ambiente, pero se calienta a la misma temperatura para permitir su incorporación y su mezclamiento más fácil con el prepolímero.

La diamina se vierte en el prepolímero. El mezclamiento mecánico se lleva a cabo durante 5 minutos mientras que la temperatura de la mezcla BGH8-IPDA se mantiene constante e igual a 50°C.

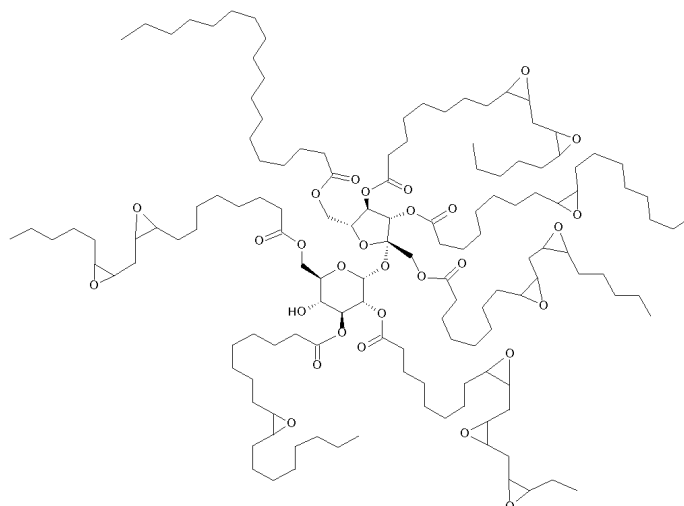
- 5 La mezcla de reacción se vierte entonces en un molde adecuado antes de realizar la reticulación a una temperatura comprendida en el intervalo de reacción cuyos límites se han determinado previamente por análisis calorimétrico.

4.2. Resultados del BGH8E-IPDA

10 El estudio de la cinética de la reticulación se lleva a cabo por medio de análisis reológicos isotérmicos de la mezcla de reacción. Los resultados obtenidos a tres temperaturas específicas de nuevas mezclas se muestran en la figura 1.

De este modo, es posible definir cuidadosamente los tiempos mínimos de reticulación asociados con cada temperatura de cocción. El material BGH8E-IPDA se ha producido por tanto en condiciones de tiempo y temperatura optimizados.

15 De este modo, después de una reticulación completa con un endurecedor amina, BGH8E, que tiene 8 grupos epoxídicos, permite obtener un material cuyos rendimientos son equivalentes a los observados con un endurecedor equivalente con SEFOSE11 epoxidado (SEFOSE11E) de fórmula:



descrita en la solicitud de patente internacional WO 2011/097484 y que comprende 11 grupos epoxídicos. En efecto, el material BGH8E-IPDA presenta una Tg de 18°C frente a 22°C del material SEFOSE11E-IPDA.

20 **Ejemplo 5: Resina epoxídica preparada a partir de BGH8E y del endurecedor MHPA (BGH8E-MHPA)**

5.1. Preparación de la resina

25 En este nuevo ejemplo, la resina se prepara a partir de la mezcla entre el prepolímero epoxídico BGH8E y un agente de reticulación de tipo anhídrido (anhídrido metilhexahidroftálico designado con el acrónimo MHPA). La dosificación del prepolímero y el endurecedor se efectúa según una relación entre el número de grupos anhídrido y el número de grupos epoxídicos igual a 0,8 con el fin de evitar la presencia residual de funciones ácido carboxílico nefastas para las propiedades fisicoquímicas del material. A nivel molar, esto equivale a dosificar 6,4 moles de funciones de anhídrido por un mol de BGH8E. En términos de proporciones en masa, 100 partes de BGH8E se asocian a 40,1 partes de anhídrido MHPA. Se añaden a la mezcla de reacción 0,4 partes de catalizador de tipo 2-metil-imidazol.

30 En lo que se refiere a la fase de mezclamiento propiamente dicha, el prepolímero epoxídico BGH8E se calienta previamente a la temperatura de 50°C para conseguir una baja viscosidad. Aunque líquido a la temperatura ambiente, el anhídrido líquido se calienta a la misma temperatura para permitir su mejor incorporación y facilitar su mezclamiento con el prepolímero.

35 El anhídrido se añade así al prepolímero y luego se realiza el mezclamiento mecánico durante 5 minutos a una temperatura constante e igual a 50°C. Finalmente se añade el catalizador y el mezclamiento se realiza mecánicamente durante 1 minuto más.

Después de la determinación de las condiciones óptimas de reticulación según el mismo protocolo que el presentado en el ejemplo 4, la mezcla de reacción se coloca en un recinto térmico para que polimerice.

5.2. Resultados de BGH8E-MHHPA

El material a base de BGH8E presenta características termomecánicas muy superiores a las registradas con la formulación basada en la mezcla de SEFOSE11E y el mismo endurecedor.

5 La figura 2 demuestra que después de la reticulación durante 3 horas a 140°C, el pico de relajación mecánica del material es del orden de 70°C, mientras que la SEFOSE11E que comprende 11 funciones epoxídicas presenta después de reticulación con MHHPA una temperatura de 48,4°C, como se recoge en Pan *et al.*, *Biomacromolecules*, 2011, 12(6): p. 2416-2428.

10 El núcleo central aromático que confiere la rigidez al esqueleto químico contribuye a la temperatura de transición vítrea más elevada. Este resultado destaca la importancia de la modulación de la estructura central puesto que nuestra molécula produce mejores resultados a pesar de un número más reducido de funciones epoxídicas.

Inversamente, el empleo de un diol central alifático permite producir un material muy flexible.

Ejemplo 6: Resina epoxídica preparada a partir de BGH16E y del endurecedor MHHPA (BGH16E-MHHPA)

6.1. Preparación de la resina

6.1.1. Preparación de BGH16E

15 Como se ha establecido previamente, la presente invención permite la utilización de una amplia gama de ésteres de ácido graso. Por tanto, usando linoleato de metilo en lugar de oleato de metilo, es posible producir un bisglucósido epoxidado que comprenda dos funciones epoxídicas por cadena grasa es decir un número total de 16 funciones epoxídicas por molécula. Se utiliza el procedimiento general del ejemplo 1 (etapas 1.1 y 1.2) a partir de glucosa, hidroquinona y linoleato de metilo.

20 6.1.2. Preparación de la resina

Se prepara según el modo operatorio del ejemplo 5 a partir de BGH16E y MHHPA. La dosificación del prepolímero y el endurecedor se efectúa según una relación entre el número de grupos anhídrido y el número de grupos epoxídicos igual a 0,8 para evitar la presencia residual de funciones ácido carboxílico nefastas para las propiedades fisicoquímicas del material. A nivel molar, esto equivale a dosificar 12,8 moles de funciones anhídrido por un mol de BGH16E. En términos de proporciones en masa, 100 partes de BGH16E se asocian a 72,3 partes de anhídrido MHHPA. Se añaden a la mezcla de reacción 0,7 partes de catalizador de tipo 2-metilimidazol.

6.2. Resultados del BGH16E-MHHPA

30 Esta polivalencia de síntesis es interesante porque si las otras características de modulación de las propiedades se mantienen constantes (es decir, un núcleo aromático derivado de hidroquinona y de unidades glucósicas, un endurecedor MHHPA) el nivel de rendimiento final es todavía más alto que con el material BGH8E-MHHPA como se muestra en la figura 3. El pico de relajación mecánica asociado a la transición vítrea del material, situado en el máximo de la curva del módulo de pérdida G", aumenta así desde 49°C para BGH8E-MHHPA hasta 137°C para BGH16E-MHHPA.

Ejemplo 7: Resina epoxídica preparada a partir de BGH16E y el endurecedor IPDA (BGH16E-IPDA)

35 7.1. Preparación de la resina

El BGH16E se prepara según el modo operatorio del ejemplo 6. Su mezclamiento con el endurecedor IPDA se realiza según el protocolo ya detallado en el ejemplo 4 con la pareja BGH8E-IPDA. Se efectúa la dosificación del prepolímero y del endurecedor con el fin de garantizar un consumo total de las especies reactivas. Este último necesita que el número total de grupos amina N-H sea igual al número total de grupos epoxídicos presentes en el medio. Puesto que el BGH16E lleva 16 funciones epoxídicas por molécula, cuando la diamina IPDA comprende 4 funciones de NH por molécula, la dosificación molar asociada es de 1:4. Esto quiere decir que 100 partes de BGH16E de origen biológico se asocian a 24,4 partes de diamina IPDA derivada de productos petroquímicos.

7.2. Resultados del BGH16E-IPDA

Se dan en las figuras 4 y 5.

45 La figura 4 permite evaluar los rendimientos termomecánicos del material reticulado a partir de la formulación reactiva BGH16E-IPDA. El pico de relajación mecánica asociado a la transición vítrea del material, situado en el máximo de la curva del módulo de pérdida G", proporciona una buena evaluación de la temperatura de transición vítrea de este material. Es del orden de 42°C para BGH16E-IPDA frente a 18°C para BGH8E-IPDA descrito anteriormente en el ejemplo 4. Se ve por consiguiente el efecto aportado directamente por las cadenas linoleicas (caso del BGH16) en lugar de las cadenas oleicas (caso del BGH8). Un mayor grado de insaturación (BGH16E con relación a BGH8E) permite una tasa de epoxidación superior e incluso una malla macromolecular más compacta,

50

prueba de rendimientos termomecánicos superiores. El material BGH8E será por el contrario más interesante que el BGH16E si el sustrato reticulado debe presentar una mayor flexibilidad mecánica.

5 La figura 5 permite la comparación directa de la matriz de BGH16E-IPDA con la obtenida de aceite de linaza epoxidado (ELO) que comprende 6 funciones epoxídicas, tal como está descrito en la solicitud de patente internacional WO 2012/136940. La dosificación de ELO con IPDA se lleva a cabo según una relación molar de 1:1,5 y su reticulación se realiza completamente a 140°C durante 24 horas. La superioridad de rendimiento del material BGH16E-IPDA ($T_g = 42^\circ\text{C}$) es innegable por comparación con los de ELO-IPDA ($T_g = 11^\circ\text{C}$). Las propiedades superiores de BGH16E-IPDA son inducidas por el mayor número de funciones epoxídicas y sobre todo por la presencia del núcleo central bisglucosídico cuya rigidez molecular es mayor que la del núcleo de glicerol de ELO.

10

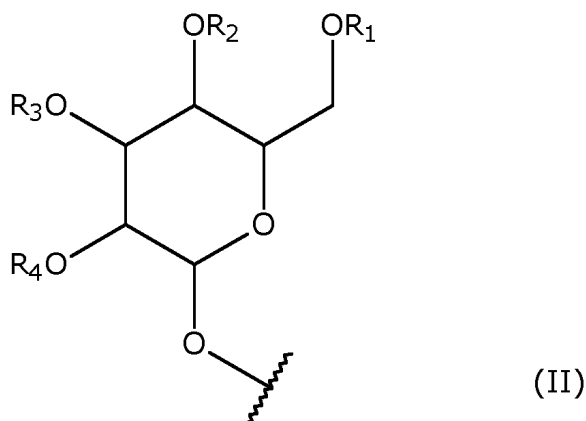


en la que

- A y Z representan cada uno, independientemente uno del otro, un carbohidrato reductor escogido del grupo de monosacáridos que comprende glucosa, fructosa, galactosa y manosa, o del grupo de disacáridos que comprende lactosa y maltosa,
 - o estando unidos dichos monosacáridos y dichos disacáridos a -O-X-O- por el carbono anomérico que lleva inicialmente el OH hemiacetalico,
 - o estando esterificado uno al menos de los otros OH de dicho monosacárido o de dicho disacárido por un derivado lipídico, portador de al menos un doble enlace, eventualmente obtenido de un aceite vegetal o animal o una mezcla de aceites vegetales o animales,
 - o estando funcionalizado el doble enlace o uno al menos de los dobles enlaces de dicho derivado lipídico por un grupo escogido entre los grupos epoxi, aminas, alcoholes y ácidos, y
- X es la estructura química portadora de funciones hidroxilo en un compuesto escogido del grupo que comprende polioles alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

5. Derivados según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que el derivado lipídico se selecciona entre los ácidos grasos mono- o poli-insaturados y los ésteres de ácidos grasos mono- o poli-insaturados.

6. Derivados según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que A y Z, idénticos o diferentes, representa cada uno una unidad glucósica de fórmula (II):



en la que

R₁, R₂, R₃ y R₄, idénticos o diferentes, representa cada uno:

- bien un átomo de hidrógeno,
- bien un grupo -C(O)alquilo (C₄-C₃₆), ventajosamente un grupo -C(O)alquilo (C₁₂-C₂₀), derivado de un ácido graso saturado procedente de un aceite vegetal o animal o de una mezcla de aceites vegetales o animales,
- bien un grupo -C(O)alqueno (C₄-C₃₆), ventajosamente un grupo -C(O)alqueno (C₁₂-C₂₀), derivado de un ácido graso insaturado procedente de un aceite vegetal o animal o de una mezcla de aceites, vegetales o animales, pudiendo llevar dicho grupo después de la funcionalización química de al menos uno de sus dobles enlaces, un grupo funcional escogido entre las funciones epoxi, aminas, alcoholes y ácidos, y si están funcionalizados varios dobles enlaces, entonces la funcionalidad es idéntica para todos los dobles enlaces de dicho grupo -C(O)alqueno (C₄-C₃₆),

y con la condición de que uno al menos de R₁, R₂, R₃ y R₄ sea un grupo -C(O)alqueno (C₄-C₃₆) funcionalizado.

7. Derivados según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que X es un residuo de 1,3-propanodiol o un residuo de hidroquinona.

8. Formulación líquida o sólida que comprende al menos un derivado según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes y eventualmente un agente de reticulación.

9. Resinas epoxídicas de origen biológico que comprenden el producto de reacción de uno o varios derivados según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con al menos un agente de reticulación y eventualmente en presencia de al menos un co-reactivo elegido entre derivados glicidil-éteres de polioles epoxidados de origen biológico.

5 10. Material obtenido por modificación química o física de una formulación según la reivindicación 8.

11. Utilización de un material según la reivindicación 10, como matrices de materiales compuestos o en la fabricación de adhesivos, pinturas, barnices y aislantes eléctricos.

FIGURA 1

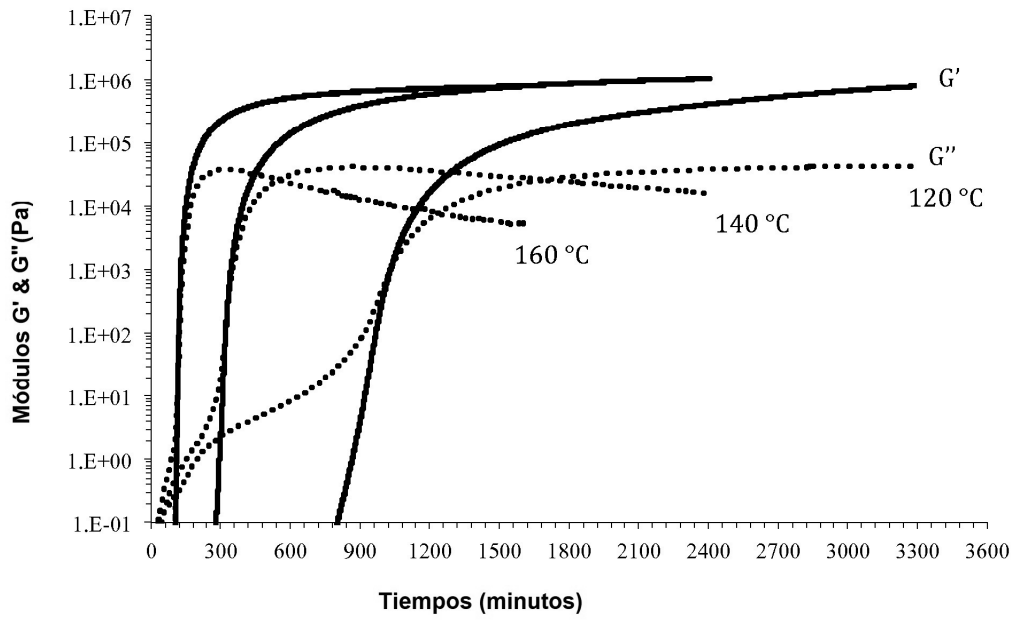


FIGURA 2

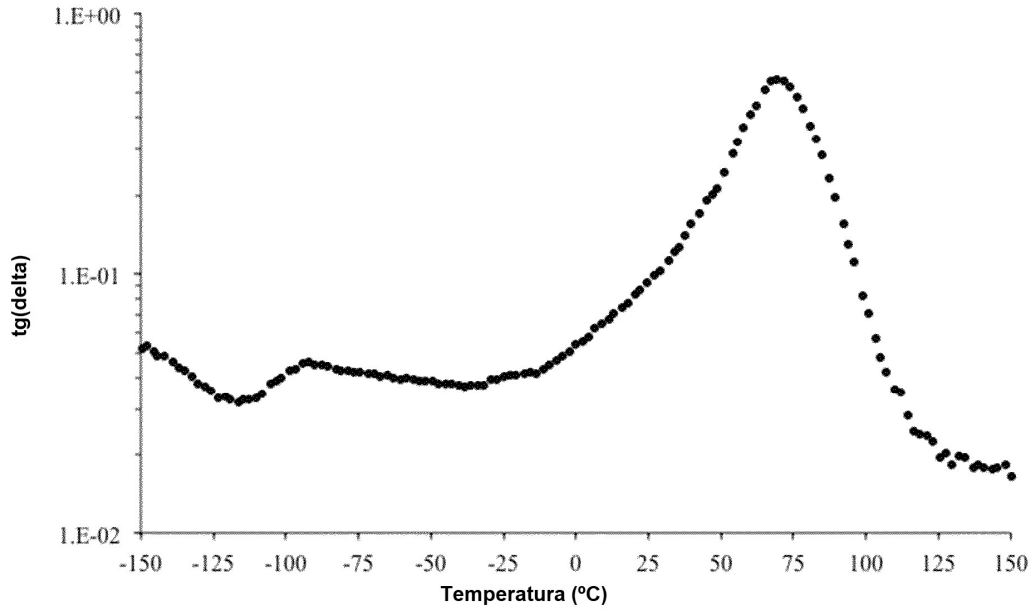


FIGURA 3

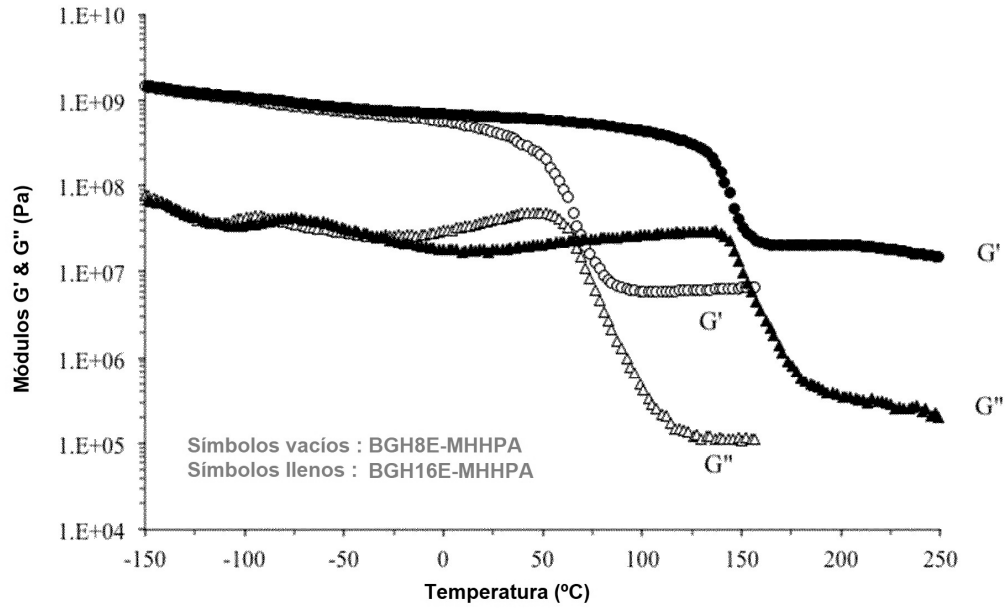


FIGURA 4

