

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 876**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2014 PCT/EP2014/057081**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2014 WO14166959**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2014 E 14718541 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 2984139**

54 Título: **Uso de polímeros como aditivos en una matriz polimérica**

30 Prioridad:

08.04.2013 FR 1353138

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.03.2019

73 Titular/es:

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX (25.0%)
35 Place Pey Berland
33000 Bordeaux, FR;
INSTITUT DES CORPS GRAS ETUDES ET
RECHERCHES TECHNIQUES - ITERG (25.0%);
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (25.0%) y
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX
(25.0%)

72 Inventor/es:

CRAMAIL, HENRI;
LEBARBE, THOMAS;
GADENNE, BENOIT y
ALFOS, CARINE

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

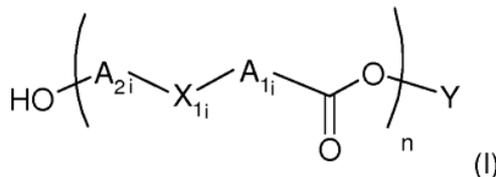
ES 2 705 876 T3

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

Uso de polímeros como aditivos en una matriz polimérica

- 5 **[0001]** La presente invención tiene por objeto el uso de polímeros para mejorar la resistencia al impacto y/o para ayudar a la nanoestructuración de una matriz polimérica, especialmente poli(ácido láctico).
- [0002]** La presente invención también tiene por objeto composiciones que comprenden al menos un polímero según la invención y una matriz polimérica, especialmente poli(ácido láctico).
- 10 **[0003]** Los materiales termoplásticos, especialmente poli(ácido láctico) presentan generalmente propiedades mecánicas interesantes. Sin embargo, algunos materiales termoplásticos a menudo tienen un uso limitado debido a su naturaleza frágil caracterizada por una baja resistencia al impacto así como una baja deformación a la ruptura.
- 15 **[0004]** Con el fin de remediar este problema, se ha previsto modificar los materiales termoplásticos por plastificación, por mezcla o bien por copolimerización. La mezcla de polímeros ha demostrado ser una buena técnica. Sin embargo, se sabe por el estado de la técnica que el uso de polímeros flexibles en una matriz de polímeros termoplásticos, y en particular matriz de PLA, conduce a problemas de incompatibilidad, y en particular a una fuerte segregación de fase. Además, los polímeros flexibles conocidos del estado de la técnica se derivan
- 20 principalmente de productos petroquímicos. Entre los polímeros flexibles, se pueden mencionar polibutadieno ($T_g = -80\text{ }^\circ\text{C}$), poli(óxido de propileno) ($T_g = -70\text{ }^\circ\text{C}$), poli(ϵ -caprolactona) ($T_g = -60\text{ }^\circ\text{C}$).
- [0005]** El artículo de Robertson y col., (ACS APPLIED MATERIALS AND INTERFACES. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 3. no. 9, 28 September 2011, páginas 3402-3410) se refiere al uso de copolímeros
- 25 en dibloque poli(ácido ricinoleico)-PLLA como agente compatibilizante para mezclas PLLA: aceite de ricino (resumen y pág. 3406, col. Derecha), poli(ácido ricinoleico) (PRA) se utiliza únicamente como producto intermedio en la síntesis de los copolímeros en bloque PRA/PLLA).
- [0006]** Por ende, existe la necesidad de disponer de nuevos polímeros flexibles que permitan mejorar el
- 30 refuerzo al impacto de una matriz de polímeros frágiles, y en particular de una matriz de poli(ácido láctico), mientras que no presentan los inconvenientes de los polímeros existentes mencionados anteriormente. En particular, existe la necesidad de disponer de nuevos polímeros flexibles para el refuerzo de la matriz polimérica de origen biológico.
- [0007]** La presente invención tiene por objeto el uso de polímeros, en particular derivados de ácido
- 35 ricinoleico, para mejorar el refuerzo al impacto de una matriz polimérica.
- [0008]** Otro objeto de la invención es el uso de polímeros, en particular derivados de ácido ricinoleico, como aditivos de una matriz polimérica seleccionada del grupo constituido de una matriz de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefinas, y en
- 40 particular en una matriz de poli(ácido láctico).
- [0009]** Otro objeto de la invención es proporcionar composiciones novedosas a base de polímeros y matriz polimérica de origen biológico.
- 45 **[0010]** La presente invención se refiere al uso de un polímero de la siguiente fórmula (I):



en la que:

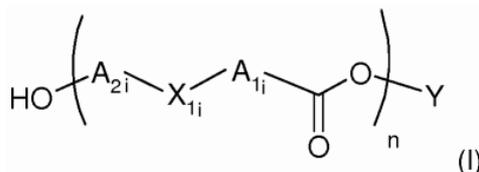
- 50 - A_{1i} representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono; carbono, preferentemente de 5 a 18, y preferentemente de 6 a 17, comprendiendo dicho radical opcionalmente una o más insaturaciones, y estando opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- 55 - A_{2i} representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 15, y preferentemente de 5 a 10, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, y está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;

- X_{1i} se selecciona del grupo que consiste en: -S-, -CH₂- y un enlace;
- Y representa H, un grupo fenilo o un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- i representa un número entero que varía de 1 a n;
- n representa un número entero comprendido de 2 a 1.000, preferentemente de 2 a 500, y lo más preferentemente de 2 a 100;

siempre y cuando el número total de átomos de carbono de los radicales A_{2i} , X_{1i} y A_{1i} sea superior o igual a 8, preferentemente superior o igual a 10; para la preparación de aditivos en una matriz polimérica seleccionada del grupo que consiste en matrices de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefina.

[0011] De este modo, los polímeros de fórmula (I) se utilizan como aditivos en una matriz polimérica.

[0012] La presente invención se refiere al uso de un polímero de la siguiente fórmula (I):



en la que:

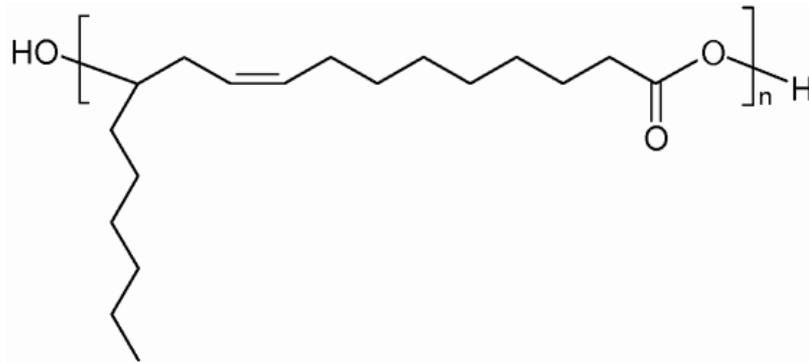
- A_{1i} representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 18, y preferentemente de 6 a 17, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, y está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- A_{2i} representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 15, y preferentemente de 5 a 10, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, y está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- X_{1i} se selecciona del grupo que consiste en: -S-, -CH₂- y un enlace;
- Y representa H, un grupo fenilo o un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- i representa un número entero que varía de 1 a n;
- n representa un número entero comprendido de 2 a 1.000, preferentemente de 2 a 500, y lo más preferentemente de 2 a 100;

siempre y cuando el número total de átomos de carbono de los radicales A_{2i} , X_{1i} y A_{1i} sea superior o igual a 8, preferentemente superior o igual a 10; dicho polímero de fórmula (I) es diferente de poli(ácido ricinoleico); como aditivo en una matriz polimérica seleccionada del grupo que consiste en matrices de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefina.

[0013] Según una realización, la presente invención se refiere al uso de los polímeros de fórmula (I) mencionados anteriormente, con la excepción del poli(ácido ricinoleico), para aumentar el refuerzo al impacto de la matriz polimérica mencionada anteriormente y/o para ayudar a la nanoestructuración de dicha matriz.

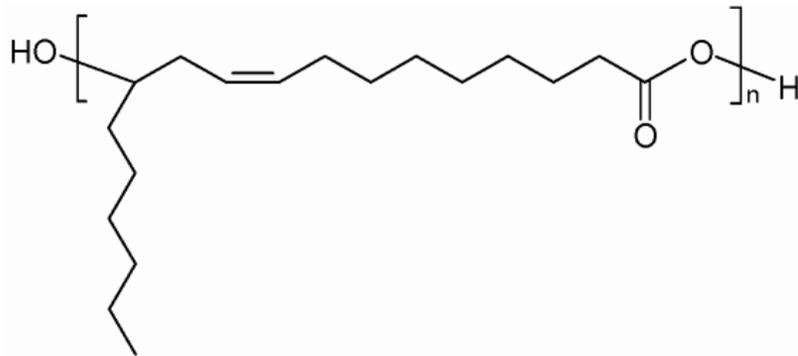
[0014] La presente invención se refiere al uso de un polímero de fórmula (I) como se define anteriormente, con la excepción del poli(ácido ricinoleico), en una matriz polimérica seleccionada del grupo que consiste en matrices de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefina.

[0015] En el contexto de la invención, el poli(ácido ricinoleico) responde a la siguiente fórmula:



en la que n es como se define anteriormente.

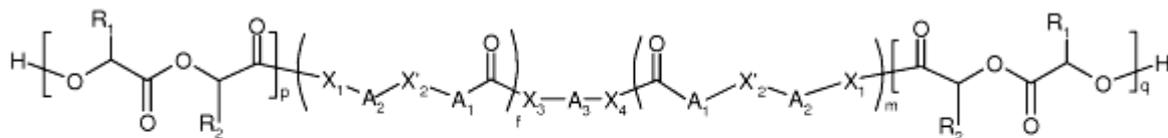
- 5 **[0016]** La presente invención, por lo tanto, se refiere al uso de un polímero de fórmula (I) mencionada anteriormente, con la excepción del poli(ácido ricinoleico) de la siguiente fórmula:



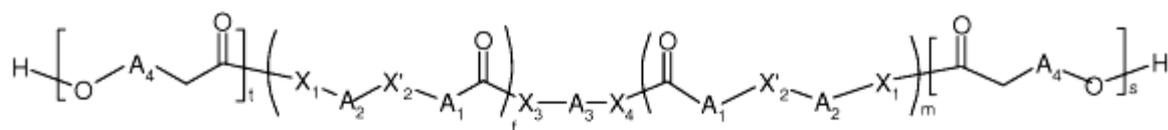
- 10 en la que n es como se define previamente;
 en una matriz polimérica seleccionada del grupo que consiste en matrices de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefina.

- [0017]** Según una realización preferida, en el contexto del uso según la invención, el contenido de polímero de fórmula (I) es superior o igual a 5 % en masa con respecto a la suma de las masas totales de dicho polímero de fórmula (I) y dicha matriz polimérica.

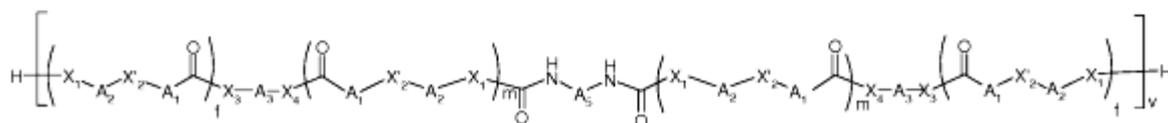
- [0018]** Según una realización preferida, dicha matriz polimérica no comprende un compuesto correspondiente a una de las siguientes fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI):



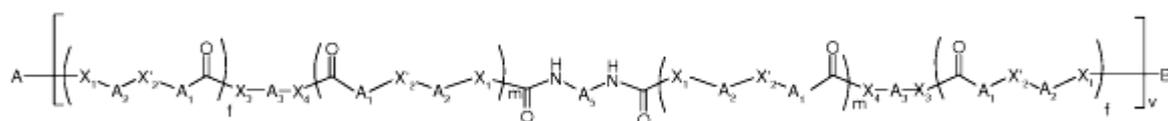
(II)



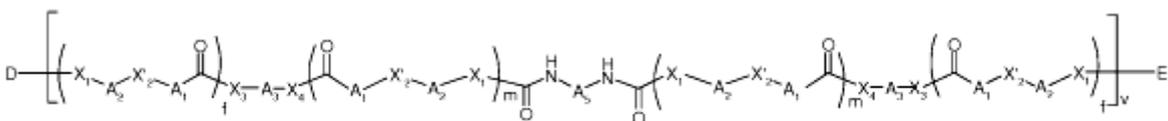
(III)



(IV)



(V)



(VI)

en las que:

- 5
- A₁ representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 18, y lo más preferentemente de 6 a 17, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, y está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
 - 10 - A₂ representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12, y lo más preferentemente de 2 a 10, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, y está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
 - A₃ se selecciona del grupo que consiste en los siguientes radicales divalentes:
 - 15
 - un alquileo lineal o ramificado que comprende de 2 a 600 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 400, y lo más preferentemente de 2 a 100, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, estando opcionalmente interrumpido por al menos un heteroátomo seleccionado entre O, N y S, y estando opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
 - 20
 - un arileno que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, dicho radical está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
 - X₁, X₃ y X₄, idénticos o diferentes, representan, independientemente entre sí, -O- o -NH-;
 - 25 - X'₂ se selecciona del grupo que consiste en: -S-, -CH₂- y un enlace; y
 - f y m representan, independientemente entre sí, un número entero comprendido de 1 a 1.000, preferentemente de

1 a 100, y preferentemente de 1 a 50;

siempre y cuando el número total de átomos de carbono de los radicales A₁, A₂ y X'₂ sea superior o igual a 8, preferentemente superior o igual a 10;

5

- R₁ y R₂ representan, independientemente entre sí, H o un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12, y lo más preferentemente de 1 a 10, dicho grupo alquilo puede comprender opcionalmente al menos un doble enlace o un triple enlace;

10 - A₄ representa un radical alquilenno divalente, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6, dicho radical comprende opcionalmente al menos una insaturación;

- A₅ se selecciona del grupo que consiste en radicales:

◦ alquilenno, lineal o ramificado, que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12, dicho radical comprende opcionalmente al menos una insaturación;

15 ◦ arileno que comprende de 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 12, dicho radical arileno está opcionalmente sustituido;

◦ cicloalquilenno, que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 10, dicho radical cicloalquilenno está opcionalmente sustituido;

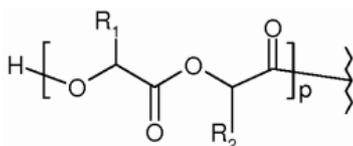
20 ◦ cicloalquilenno-alquilenno-cicloalquilenno que comprende de 6 a 30 átomos de carbono; y

◦ alquilenno-cicloalquilenno que comprende de 4 a 15 átomos de carbono;

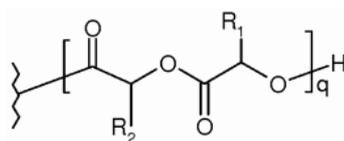
- v representa un número entero comprendido de 1 a 5.000, preferentemente de 1 a 1.000, y lo más preferentemente de 2 a 500;

- A y B representan los siguientes radicales: A:

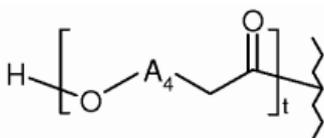
25



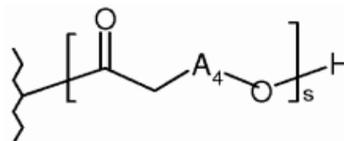
B:



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



E:



35

- p y q representan, independientemente entre sí, un número entero comprendido de 1 a 5.000, preferentemente de 1 a 1.000, y lo más preferentemente de 2 a 500;

40 - t y s representan, independientemente entre sí, un número entero comprendido de 1 a 5.000, preferentemente de 1 a 1.000, y lo más preferentemente de 2 a 500.

[0019] En el contexto del uso según la invención, preferentemente, el contenido de polímero de fórmula (I) en la matriz polimérica mencionada anteriormente es superior o igual a 10 % en masa con respecto a la suma de las masas totales de dicho polímero de fórmula (I) y de dicha matriz polimérica.

45

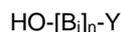
[0020] En el contexto del uso según la invención, preferentemente, el contenido de polímero de fórmula (I) en la matriz polimérica mencionada anteriormente es superior o igual a 15 % en masa con respecto a la suma de las masas totales de dicho polímero de fórmula (I) y dicha matriz polimérica.

5 **[0021]** En el contexto del uso según la invención, preferentemente, el contenido de polímero de fórmula (I) en la matriz polimérica mencionada anteriormente es superior o igual a 20 % en masa con respecto a la suma de las masas totales de dicho polímero de fórmula (I) y dicha matriz polimérica.

[0022] Según la invención, i es un número entero que toma todos los valores comprendidos de 1 a n.

10

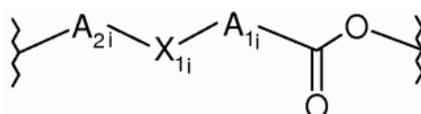
[0023] Según la invención, los polímeros de fórmula (I) se pueden representar mediante la siguiente fórmula:



15 en la que cada B_i, representa -A_{2i}-X_{1i}-A_{1i}-COO- para cada valor de i dado, A_{1i}, A_{2i}, X_{1i}, Y, i y n como se han definido anteriormente.

[0024] Según la invención, los polímeros de fórmula (I) comprenden los siguientes motivos de repetición B_i:
B_i:

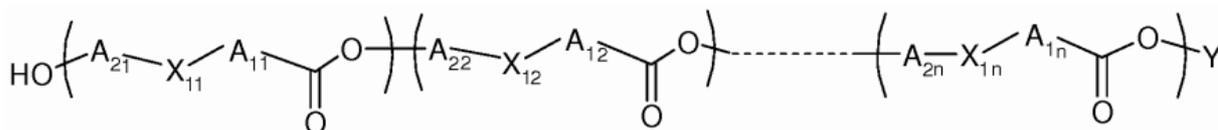
20



dichos motivos de repetición B_i se repiten n veces.

25 **[0025]** Según la invención, los motivos de repetición B_i pueden ser idénticos o diferentes dependiendo del valor de i. Por lo tanto, los grupos X_{1i}, A_{2i} y A_{1i} pueden ser iguales o diferentes para cada motivo de repetición.

[0026] En particular, el polímero de fórmula (I) se puede representar según la siguiente fórmula:

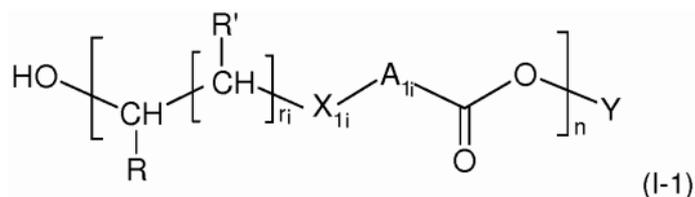


30

[0027] Según una realización, los motivos B_i, son idénticos.

[0028] Según una realización, la presente invención se refiere al uso como aditivos de polímeros de la siguiente fórmula (I-1):

35



en la que:

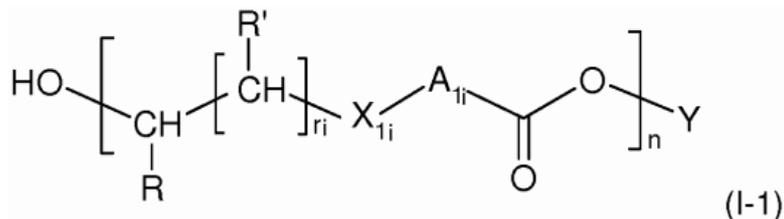
40

- X_{1i}, A_{1i}, Y y n son como se han definido anteriormente;
- R representa H o un radical alquilo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10, preferentemente de 4 a 9, dicho radical alquilo está opcionalmente sustituido con al menos un grupo OAlk, Alk es como se definió anteriormente;

45

- R' representa H o un grupo OAlk, Alk es como se definió anteriormente;
- r_i representa un número entero comprendido de 0 a 5, preferentemente de 0 a 2.

[0029] Según una realización, la presente invención se refiere al uso como aditivos de polímeros de la siguiente fórmula (I-1):



en la que:

- 5
- X_{1i} , A_{1i} , Y y n son como se definieron previamente;
 - R representa H o un radical alquilo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10, lo más preferentemente de 4 a 9, dicho radical alquilo está opcionalmente sustituido con al menos un grupo OAlk; Alk es como se definió previamente;
- 10
- R' representa H o un grupo OAlk, Alk es como se definió anteriormente;
 - r_i representa un número entero comprendido de 0 a 5, preferentemente de 0 a 2, siendo dicho polímero de fórmula (I-1) diferente de poli(ácido ricinoleico).

[0030] Según la invención, los polímeros de fórmula (I-1) corresponden a compuestos de fórmula (I) en la que al menos un grupo A_{2i} representa $-\text{CH}(\text{R})-[\text{CH}(\text{R}')]_{r_i}$.

[0031] Según una realización, todos los grupos A_{2i} representan $-\text{CH}(\text{R})-[\text{CH}(\text{R}')]_{r_i}$.

[0032] Preferentemente, en las fórmulas (I) y (I-1), n está comprendido de 2 a 1.000, preferentemente de 2 a 500, y lo más preferentemente de 2 a 100.

[0033] Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), al menos un grupo A_{1i} , comprende una insaturación.

25 **[0034]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), al menos un grupo A_{1i} no está sustituido.

[0035] Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), al menos un grupo A_{1i} representa un radical alquileo que comprende de 2 a 9 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 9 átomos de carbono.

30 **[0036]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), al menos un grupo A_{1i} representa un radical alquileo lineal que comprende 9 átomos de carbono y una insaturación. Preferentemente, al menos un grupo A_{1i} , representa $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-$.

35 **[0037]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), al menos un grupo A_{1i} , representa $-(\text{CH}_2)_7-$.

[0038] Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), al menos un grupo A_{1i} representa $-(\text{CH}_2)_6-$.

40 **[0039]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), al menos un grupo A_{1i} representa $-(\text{CH}_2)_{10}-$.

[0040] Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), al menos un grupo A_{1i} representa un radical alquileo ramificado que comprende 17 átomos de carbono. Preferentemente, al menos un grupo A_{1i} representa $-\text{CH}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]-(\text{CH}_2)_8-$.

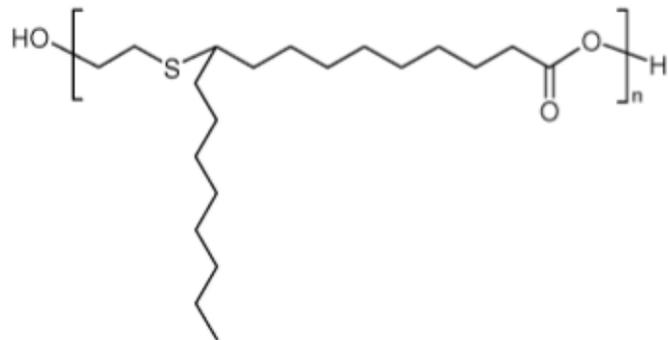
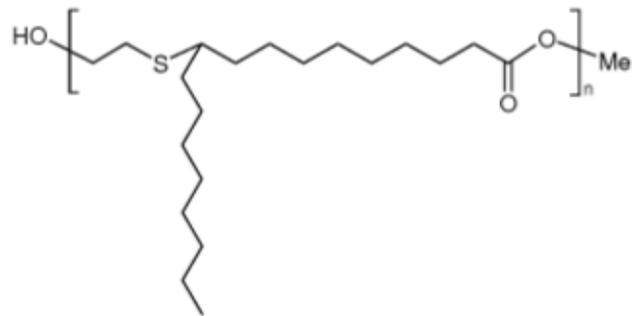
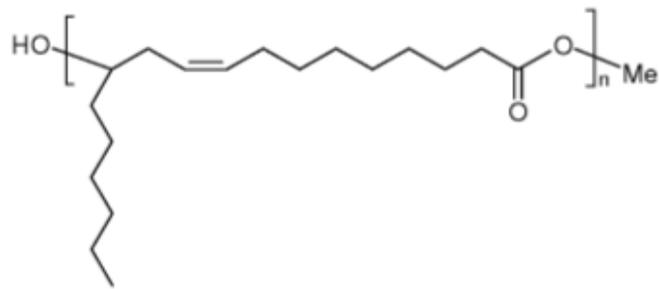
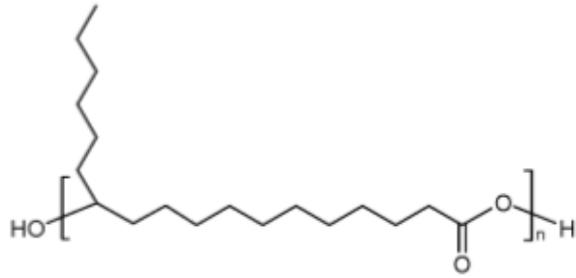
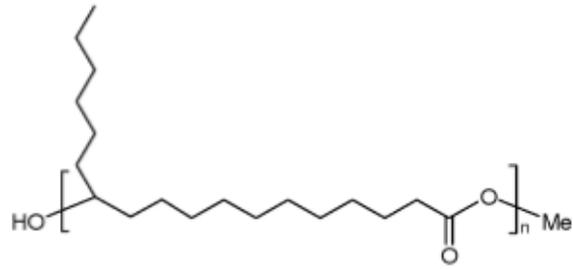
[0041] Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), todos los grupos A_{1i} , son idénticos para cada motivo de repetición.

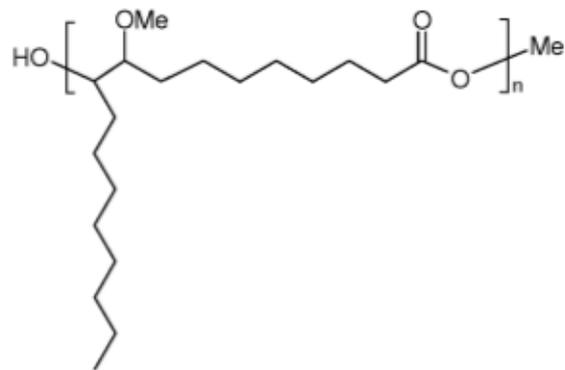
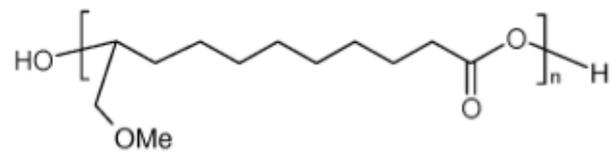
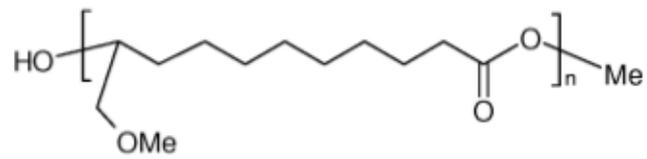
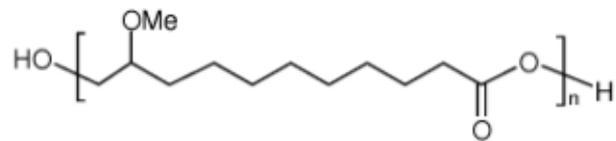
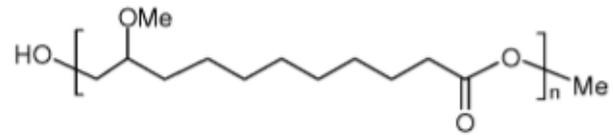
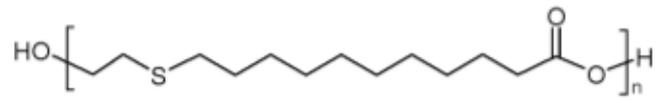
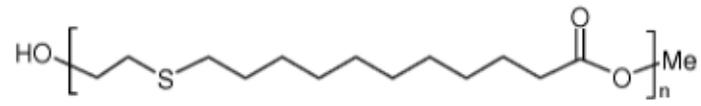
50 **[0042]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), al menos un grupo X_{1i} representa un enlace.

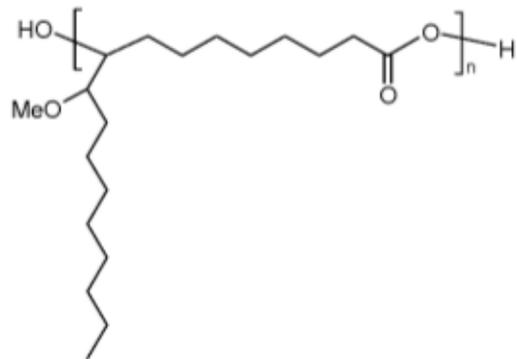
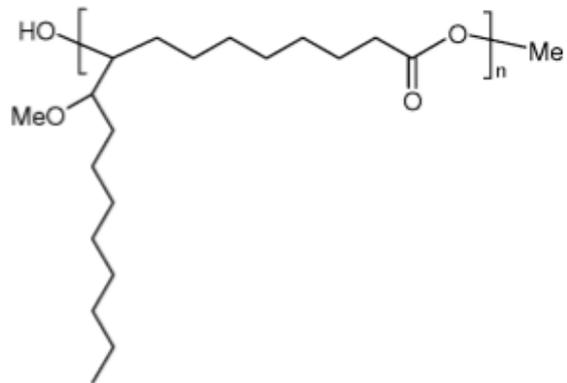
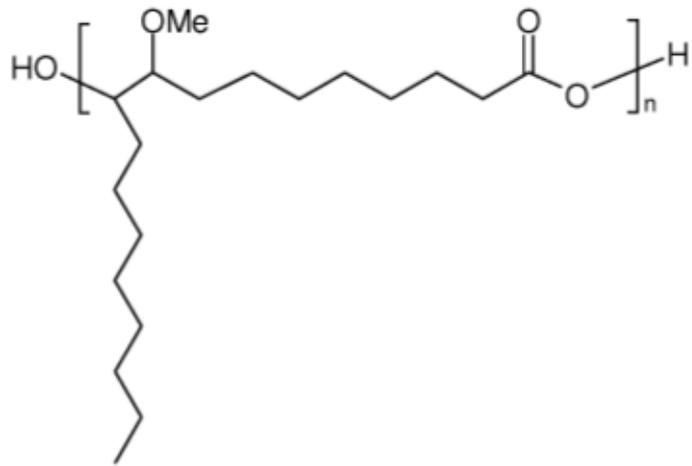
[0043] Según otra realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), el grupo X_{1i} representa $-\text{CH}_2-$.

55 **[0044]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1) el grupo X_{1i} representa S.

- [0045]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), todos los grupos X_{1i} son idénticos para cada motivo de repetición.
- [0046]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), el grupo Y representa H.
- 5 **[0047]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), el grupo Y representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, y preferentemente un grupo metilo.
- [0048]** Según una realización, en los polímeros de fórmula (I), al menos un grupo A_{2i} representa un radical alquileo lineal que comprende dos átomos de carbono, y opcionalmente sustituido con un grupo OAlk, en particular un grupo OMe.
- 10 **[0049]** Preferentemente, al menos un grupo A_{2i} representa $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OMe})-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.
- 15 **[0050]** Según otra realización, en los polímeros de fórmula (I), al menos un grupo A_{2i} representa un radical alquileo ramificado que comprende de 2 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con un grupo OAlk, en particular un grupo OMe. Preferentemente, al menos un grupo A_{2i} representa $-\text{CH}[(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]-$, $-\text{CH}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]-$, $-\text{CH}(\text{OMe})-$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OMe})-$, o $-\text{CH}[\text{CH}(\text{OMe})-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]-$.
- 20 **[0051]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), todos los grupos A_{2i} son idénticos para cada motivo de repetición.
- [0052]** Según una realización, en los polímeros de fórmula (I-1), al menos una r_i representa 0 o 1.
- 25 **[0053]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), todas las r_i son idénticas para cada motivo de repetición.
- [0054]** Según una realización, en los polímeros de fórmula (I-1), al menos un grupo R' representa H.
- 30 **[0055]** Según una realización, en los polímeros de fórmula (I-1), al menos un grupo R' representa OAlk, y en particular OMe.
- [0056]** Según una realización, en los polímeros de fórmula (I-1), al menos un grupo R representa H.
- 35 **[0057]** Según una realización, en los polímeros de fórmula (I-1), al menos un grupo R representa $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$.
- [0058]** Según una realización, en los polímeros de fórmula (I-1), al menos un grupo R representa $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$.
- [0059]** Según una realización, en los polímeros de fórmula (I-1), al menos un grupo R representa $-\text{CH}_2\text{OMe}$.
- 40 **[0060]** Según una realización, en los polímeros de fórmula (I-1), al menos un grupo R representa $-\text{CH}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3](\text{OMe})-$.
- [0061]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), todos los grupos R son idénticos para cada motivo de repetición.
- 45 **[0062]** Según una realización, en los polímeros de fórmulas (I) y (I-1), todos los grupos R' son idénticos para cada motivo de repetición.
- 50 **[0063]** Según una realización particular, los polímeros de fórmulas (I) y (I-1) se eligen del grupo que consiste en polímeros correspondientes a una de las siguientes fórmulas:

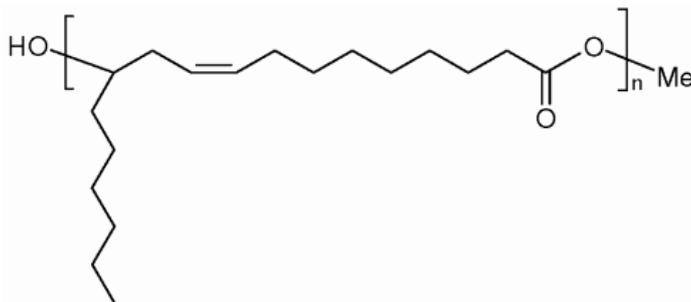






n es como se define anteriormente.

5 [0064] Preferentemente, el aditivo según la invención es el siguiente polímero:



en el que n es como se define anteriormente. Este polímero corresponde al poli(ricinoleato de metilo).

5 **[0065]** Según una realización, el poli(ricinoleato de metilo) mencionado anteriormente tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 g/mol a 30.000 g/mol.

[0066] Según una realización, el poli(ricinoleato de metilo) mencionado anteriormente tiene un índice de polidispersidad de 1,2 a 3.

10 **[0067]** En el contexto de la invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "aditivos" los compuestos de fórmulas (I) o (I-1) que se agregan en una matriz polimérica.

[0068] En el contexto de la invención, y salvo que se indique lo contrario, los "compuestos de fórmula (I) o (I-1)" son "polímeros de fórmula (I) o (I-1)".

15 **[0069]** En el contexto de la invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "matriz polímero", "matriz de polímero" o "matriz polimérica" una fase dispersante predominante y continua de un polímero que comprende una fase dispersa y discontinua que comprende uno o más aditivos según la invención y opcionalmente al menos un polímero flexible. Por ejemplo, se puede mencionar una matriz de poli(ácido láctico).

20 **[0070]** Según la invención, se puede elegir una matriz de poliéster del grupo que consiste en matrices de poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), poli(ε caprolactona) y poli(butiro lactona).

[0071] Según la invención, una matriz de poli(acrilato de alquilo) puede ser en particular una matriz de 25 poli(acrilato de metilo) o poli(acrilato de butilo).

[0072] En particular, una matriz de poli(metacrilato de alquilo) es una matriz de poli(metacrilato de metilo).

30 **[0073]** Según una realización, la matriz polimérica no es una matriz de policarbonato.

[0074] Según una realización, la presente invención se refiere al uso de los polímeros de fórmulas (I) o (I-1) mencionadas anteriormente para aumentar el refuerzo al impacto de la matriz polimérica mencionada anteriormente y/o para ayudar a la nanoestructuración de dicha matriz.

35 **[0075]** Según una realización, la presente invención se refiere a la mejora de las propiedades mecánicas de los materiales termoplásticos, en particular la resistencia al impacto, así como a la nanoestructuración de una matriz polimérica, en particular una matriz de poli(ácido láctico).

40 **[0076]** Según una realización, el uso de los polímeros de fórmulas (I) o (I-1) mencionado anteriormente, con la excepción del poli(ácido ricinoleico), permite un alargamiento a la ruptura de una matriz de poli(ácido láctico) de 3 a 50 veces más elevada que la de dicha matriz sola, preferentemente de 35 a 50 veces más elevada.

[0077] Preferentemente, el uso de los polímeros de fórmula (I) o (I-1) mencionado anteriormente permite un alargamiento a la ruptura de una matriz de poli(ácido láctico) de 3,5 a 50, preferentemente de 35 a 50.

45 **[0078]** En el contexto de la invención, y salvo que se indique lo contrario, se entiende por "elongación a la ruptura" o "alargamiento a la ruptura", o A %, la capacidad de un material para alargarse antes de romperse cuando se estresa en tracción. Esta característica está determinada por un ensayo de tracción según la siguiente expresión:

$$A\% = 100 \cdot \frac{L_u - L_0}{L_0}$$

50 - Lu representa la longitud final justo antes de la ruptura;

- Lo representa la longitud inicial antes del inicio del ensayo de tracción.

Lu y Lo se expresan en la misma unidad, en particular en milímetros.

5 **[0079]** En el contexto de la invención, la tasa de cristalinidad se puede medir según la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times \frac{1}{\omega}$$

10 en la que ΔH_m es la entalpía de fusión de PLLA, ΔH_{cc} , la entalpía de cristalización en frío, ΔH_m^0 la entalpía de fusión de un PLLA 100 % cristalino (93 J/g) y ω una fracción másica de PLLA en una mezcla.

[0080] Según una realización, el uso de los polímeros de fórmulas (I) o (I-1) mencionadas anteriormente con la excepción del poli(ácido ricinoleico), es tal que la tasa de cristalinidad de la matriz de poli(ácido láctico) está comprendida de 38 % a 50 %.

15

[0081] En el contexto de la invención, y a menos que se indique lo contrario, se entiende por "refuerzo al impacto" una mejora de las propiedades mecánicas (mejor alargamiento a la ruptura, reducción de la naturaleza frágil del material), en particular mediante la dispersión de un aditivo en la matriz que permite dicho refuerzo al impacto.

20

[0082] En el contexto de la invención, y salvo que se indique lo contrario, se entiende por "ayuda mediante la nanoestructuración de una matriz", una ayuda para la cristalización y/o una ayuda para la segregación de fases de dicha matriz según las leyes de la termodinámica, dando lugar en particular a la obtención de fases cilíndricas, laminares, girósidas...

25

[0083] Según una realización, la matriz es de tipo poliéster, y en particular de tipo poli(ácido láctico) (PLA). Preferentemente, la matriz es de tipo poli(ácido L-láctico).

[0084] Según una realización, la matriz de PLA mencionada anteriormente tiene un peso molecular promedio en número de 50.000 g/mol a 500.000 g/mol.

30

[0085] Según una realización, la matriz de PLA mencionada anteriormente tiene un índice de polidispersidad comprendido de 1,1 a 3.

35 **[0086]** Entre los radicales "alquilo", se pueden mencionar, cuando son lineales, los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo y decilo. Cuando están ramificados o sustituidos con uno o más radicales alquilo, se pueden mencionar especialmente los radicales isopropilo, terc-butilo, 2-etilhexilo, 2-metilbutilo, 2-metilpentilo, 1-metilpentilo y 3-metilheptilo.

40 **[0087]** En el contexto de la presente invención, los radicales "alquileo" representan radicales (también llamados alquilideno) derivados de alcanos cuyos dos átomos de hidrógeno terminales han sido suprimidos. Cuando dichos radicales alquileo son lineales, pueden representarse por la fórmula $-(CH_2)_k-$, k corresponde al número de átomos de carbono del alcano del cual se deriva el radical alquileo.

45 **[0088]** La presente invención también se refiere a una composición que comprende:

- una matriz polimérica elegida del grupo que consiste en matrices de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefina;

- al menos un polímero de fórmula (I) mencionada anteriormente, con la excepción del poli(ácido ricinoleico); y

50 - opcionalmente al menos otro polímero especialmente elegido de poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ϵ -caprolactona), poli(tetrahidrofurano), poli(propilenglicol) y poli(óxido de propileno).

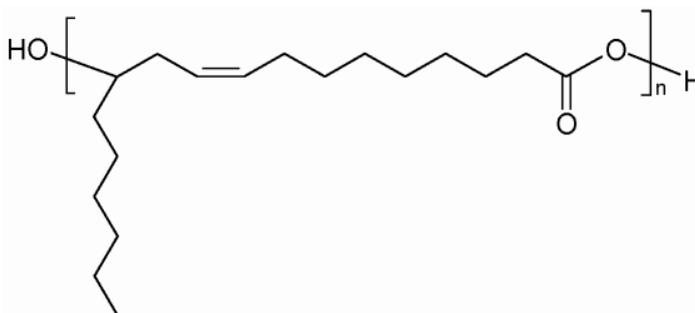
[0089] Por lo tanto, la composición de la invención mencionada anteriormente no comprende poli(ácido ricinoleico).

55

[0090] Según una realización, la invención se refiere a una composición que comprende una matriz de poli(ácido láctico), y al menos un polímero correspondiente a una de las fórmulas (I), (I-1) o sus mezclas, excepto el poli(ácido ricinoleico).

60 **[0091]** Según una realización, la invención se refiere a una composición que comprende una matriz de poli(ácido láctico), y al menos 5 % en masa de un polímero que corresponde a una de las fórmulas (I), (I-1) o sus mezclas, con la excepción del poli(ácido ricinoleico), en relación con la masa total de dicha composición.

[0097] En particular, se puede mencionar el siguiente polímero de fórmula (I)



5 en la que n es como se definió anteriormente. Este polímero corresponde al poli(ácido ricinoleico).

[0098] Según una realización, la presente invención se refiere a una composición que consiste en

- una matriz polimérica seleccionada del grupo que consiste en matrices de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefina;
- 10 - al menos un polímero de fórmula (I), con la excepción del poli(ácido ricinoleico); y
- opcionalmente al menos otro polímero elegido en particular entre poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ϵ -caprolactona), poli(tetrahidrofurano), poli(propilenglicol) y poli(óxido de propileno).

15 **[0099]** La presente invención también se refiere a una composición que consiste en:

- una matriz polimérica seleccionada del grupo que consiste en matrices de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefina;
- 20 - al menos 5 % en masa de un polímero de fórmula (I) con respecto a la masa total de dicha composición; y
- opcionalmente al menos otro polímero elegido en particular entre poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ϵ -caprolactona), poli(tetrahidrofurano), poli(propilenglicol) y poli(óxido de propileno).

[0100] Según una realización, en las composiciones mencionadas anteriormente, los polímeros de fórmula (I) como se definen anteriormente responden a la fórmula (I-1).

25

[0101] Según una realización, las composiciones mencionadas anteriormente pueden comprender una mezcla de polímeros de fórmula (I).

[0102] En particular, estas mezclas de polímeros de fórmula (I) pueden ser:

30

- mezclas de polímeros de fórmula (I);
- mezclas de polímeros de fórmulas (I) y (I-1);
- mezclas de polímeros de fórmula (I-1).

35 **[0103]** Según una realización, una mezcla de polímeros de fórmula (I) puede corresponder a una mezcla de polímeros de fórmula (I) para los cuales al menos un radical A_{1i} , A_{2i} y/o X_{1i} , tiene una definición diferente o n tiene un valor diferente.

[0104] Según una realización, la invención se refiere a una composición que consiste en una matriz de poli(ácido láctico), y al menos un polímero que responde a una de las fórmulas (I), (I-1) o sus mezclas.

[0105] Según una realización, la invención se refiere a una composición que consiste en una matriz de poli(ácido láctico), y al menos 5 % en masa de un polímero que responde a una de las fórmulas (I), (I-1) o sus mezclas, con respecto a la masa total de dicha composición.

45

[0106] Según una realización, la invención se refiere a composiciones que consisten en 5 % a 20 % en masa de un copolímero de fórmula (I), con respecto a la masa total de la composición.

[0107] Según una realización, la invención se refiere a composiciones que consisten en 60 % a 95 % en masa, preferentemente 80 % a 90 %, de la matriz polimérica mencionada anteriormente.

50

[0108] Según una realización, la invención se refiere a composiciones que consisten en 95 % en masa de dicha matriz polimérica y 5 % en masa de un polímero de fórmula (I).

[0109] Según una realización, la invención se refiere a composiciones que consisten en 90 % en masa de dicha matriz polimérica y 10 % en masa de un polímero de fórmula (I).

[0110] Según una realización, la invención se refiere a composiciones que consisten en 85 % en masa de dicha matriz polimérica y 15 % en masa de un polímero de fórmula (I).

[0111] Según una realización, la invención se refiere a composiciones que consisten en 80 % en masa de dicha matriz polimérica y 20 % en masa de un polímero de fórmula (I).

[0112] Las composiciones según la invención pueden obtenerse mediante extrusión convencional, y en particular mediante extrusión usando una extrusora de doble husillo.

[0113] Las composiciones según la invención pueden, por lo tanto, adoptar diferentes formas a la salida de la extrusora según el uso para el que están destinadas (gránulos, hilos, fibras, filamentos por hilatura por fusión).

[0114] La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición según la invención que comprende una etapa de mezcla, en particular la mezcla mecánica por extrusión convencional, al menos un polímero de fórmula (I) como se definió anteriormente, una matriz polimérica mencionada anteriormente, y opcionalmente al menos otro polímero elegido en particular de poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ϵ -caprolactona), poli(tetrahidrofurano), poli(propilenglicol) y poli(óxido de propileno), realizándose dicha etapa de mezcla a una temperatura comprendida de 180 °C a 190 °C durante menos de 15 minutos.

[0115] Según una realización, la etapa de mezcla se lleva a cabo mediante extrusión usando una extrusora de doble husillo.

[0116] Según una realización, la etapa de mezcla se lleva a cabo a 180 °C durante 5 minutos.

[0117] Según la invención, el tiempo de mezcla es lo suficientemente corto para evitar la creación de enlaces covalentes entre el polímero de fórmula (I), la matriz polimérica y, opcionalmente, otro polímero elegido especialmente de poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ϵ -caprolactona), poli(tetrahidrofurano), poli(propilenglicol) y poli(óxido de propileno). Se trata ventajosamente de una mezcla física de dichos compuestos antes mencionados.

[0118] Por lo tanto, la presente invención se refiere ventajosamente a composiciones de materiales termoplásticos mejorados que comprenden al menos una matriz polimérica, especialmente poli(ácido láctico).

[0119] Se sabe que la naturaleza quebradiza de un polímero puede limitarse dispersando un polímero flexible en la matriz del polímero a mejorar. Sin embargo, se sabe por el estado de la técnica que la incompatibilidad de la fase dispersa y la fase dispersante (matriz) conduce con mayor frecuencia a una segregación de fase con escala macroscópica que deteriora las propiedades mecánicas de la mezcla con el tiempo.

[0120] Por lo tanto, se ha demostrado que el uso de al menos un polímero de fórmula (I), (I-1) o sus mezclas, en una matriz polimérica que comprende opcionalmente un polímero flexible, permite ventajosamente aumentar el refuerzo al impacto de dicha matriz polimérica al tiempo que limita los problemas de incompatibilidad, y en particular limita los problemas de segregación de fase observados en ausencia de los compuestos según la invención.

[0121] Los polímeros de fórmula (I) o (I-1) son particularmente interesantes como aditivos en la medida en que se derivan de recursos biológicos.

[0122] El uso de los polímeros de fórmulas (I) o (I-1) permite de manera ventajosa aumentar el refuerzo al impacto de una matriz polimérica, elegida en particular del grupo que consiste en matrices de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefina, sin afectar mucho a las otras propiedades mecánicas del polímero de dicha matriz. Más particularmente, el uso de los compuestos de fórmulas (I) o (I-1) según la invención permite ventajosamente aumentar el alargamiento a la ruptura del polímero de dicha matriz, y así se permite que el polímero sea menos quebradizo y/o mejore su capacidad de deformación en caliente y/o en frío. En particular, se sabe que el PLA es fácilmente quebradizo. Por lo tanto, el uso de polímeros de fórmulas (I) o (I-1) según la invención permite ventajosamente aumentar el refuerzo al impacto del PLA, y por lo tanto hacerlo menos quebradizo. Por lo tanto, el PLA se rompe en elongaciones mucho más elevadas que sin usar los polímeros de fórmulas (I) o (I-1) según la invención.

[0123] Además, el uso de los polímeros de fórmulas (I) o (I-1) como aditivos para una matriz de PLA permite ventajosamente ayudar a la nanoestructuración del polímero de dicha matriz, y en particular a la cristalización de dicha matriz polimérica. La incorporación de polímeros de fórmula (I) o (I-1) permite ventajosamente aumentar significativamente la tasa de cristalinidad de una matriz de PLA, así como la cinética de cristalización de dicha matriz.

[0124] Además, el refuerzo al impacto de una matriz polimérica elegida especialmente del grupo que consiste en poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefina, y especialmente PLA, así como la ayuda a la nanoestructuración, se han observado ventajosamente al limitar los problemas de incompatibilidad entre la matriz y los aditivos, a diferencia de lo que se observa normalmente con los polímeros descritos en el estado de la técnica.

[0125] Finalmente, las composiciones según la invención también son ventajosas en la medida en que están compuestas en particular de PLA y de polímeros de fórmula (1), y en particular de poli(ricinoleato de metilo) que se derivan de fuentes biológicas. Dichas composiciones poseen por lo tanto de buenas propiedades de biocompostabilidad.

[0126] Los siguientes ejemplos permiten ilustrar la presente invención sin limitarla.

EJEMPLOS

15

[0127] Abreviaturas:

- PLA: poli(ácido láctico)
- PLLA: poli(ácido L-láctico)

20

[0128] Proveedores:

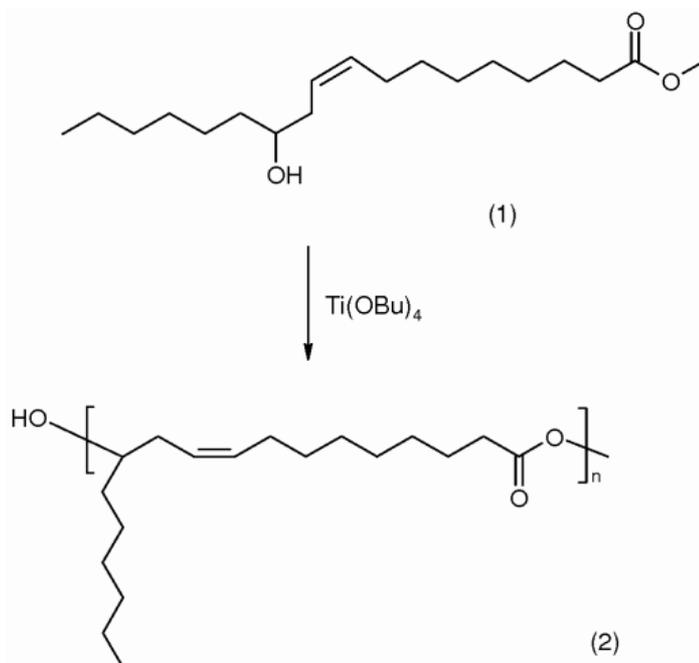
- Ricinoleato de metilo 85 %: ITERG
- Ti(OBu)₄ 99 %: Sigma Aldrich

25

Ejemplo 1: Preparación de poli(ricinoleato de metilo) (2)

[0129] Se obtuvo poli(ricinoleato de metilo) PRic mediante policondensación de ricinoleato de metilo (1) a 180 °C al vacío dinámico durante 24 horas utilizando Ti(OBu)₄ como catalizador. El material se analizó acto seguido por SEC revelando una masa molar en número de 12.600 g/mol y una dispersión de 2,02. Un análisis por DSC, por su parte, permitió medir una Tg de -70 °C.

30



35 Ejemplo 2: Estudio de mezclas binarias

[0130] Las mezclas binarias del polímero (2) con PLLA se realizaron mediante extrusión de doble tornillo a 180 °C durante 5 minutos. Los extruidos se analizaron mediante DSC, DMA además de MEB para evaluar la morfología de la mezcla y las propiedades termomecánicas.

40

[0131] Para los análisis por DSC, la muestra se calentó previamente hasta una temperatura de 190 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, luego se enfrió hasta -80 °C a una velocidad de 10 °C/min. Un segundo calentamiento hasta 200 °C permitió obtener las diferentes transiciones físicas del material.

5 ■ **Cristalización**

[0132] En primer lugar, al observar el termograma de DSC durante el descenso de la temperatura (10 °C/min) a partir del estado fundido, se observó una cristalización significativa para las diversas mezclas en vista de la importante exotermia hacia 110-120 °C. En el caso de PLLA solo, se observó una exotermia muy baja (1,76 J/g frente a 31-37 J/g para las mezclas), lo que demuestra una cristalización débil de las cadenas de PLLA. Esta cristalización incompleta de PLLA solo se caracteriza por cristalización en frío cuando la muestra se calienta a una velocidad de 10 °C/min. De hecho, la gran exotermia hacia 140 °C durante el calentamiento significa que las cadenas de polímero, una vez por encima de la T_g, poseen una movilidad suficiente para inducir la cristalización de las cadenas de PLLA. Esta cristalización en frío no es visible para las mezclas con el polímero (2) debido a la completa cristalización de las cadenas de PLLA durante el descenso de la temperatura. Este estudio demuestra así el carácter nucleante de las partículas de polímero (2) en la cristalización de PLLA.

[0133] En cuanto a la temperatura de fusión, se ha observado que permanece constante (entre 173 y 179 °C) a pesar de la incorporación de polímero (2). Los valores de entalpías de fusión y de cristalización en frío permitieron medir la tasa de cristalinidad (x_c) de PLLA solo y de PLLA en las mezclas según la siguiente relación:

$$x_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times \frac{1}{\omega}$$

en la que ΔH_m, es la entalpía de fusión de PLLA, ΔH_{cc} la entalpía de cristalización en frío, ΔH_m⁰, la entalpía de fusión de una PLLA 100 %cristalino (93 J/g) y ω la fracción másica de PLLA en la mezcla.

[0134] Los valores de las tasas de cristalinidad en función del porcentaje másico de polímero (2) en la mezcla se representan en la siguiente tabla:

Tabla 1: Tasa de cristalinidad de PLLA solo y PLLA en mezclas.

% en masa de PLLA (%)	x ^c (%)
100	10
95	39,9
90	45,8
80	44,6

[0135] La incorporación del polímero (2) en una matriz de PLLA permite, por lo tanto, aumentar significativamente la tasa de cristalinidad. De hecho, la tasa de cristalinidad de PLLA solo es del 10 % y aumenta hasta 46 % cuando se introduce el 10 % de polímero (2) en la mezcla.

[0136] El análisis mecánico dinámico de PLLA solo, así como las mezclas, también se realizó para determinar las propiedades específicas de las mezclas. En el caso de PLLA solo, se ha observado una caída brusca en el módulo elástico alrededor de 60 °C debido a la transición vítrea del polímero. Esto se traduce en una alta intensidad de tanδ a esta temperatura debido al alto amortiguamiento. El valor del módulo elástico luego aumenta a partir de 90 °C para alcanzar un valor del orden de 0,5.10⁸ Pa. Este aumento en el módulo elástico se debe a la cristalización de la PLLA generada por el aumento en la movilidad de las cadenas después de la transición vítrea. Este importante amortiguamiento de la T_g es uno de los principales inconvenientes de PLLA. Para superar esto, es necesario aumentar la velocidad de cristalización de PLLA para limitar la caída del módulo durante la T_g. Por lo tanto, sería posible prever varias aplicaciones de PLLA a temperaturas más altas. Sin embargo, los análisis de DSC han demostrado anteriormente que la incorporación del polímero (2) permitiría alcanzar niveles más altos de cristalinidad.

[0137] Esto se confirma mediante un análisis mecánico dinámico en vista de la limitación de la caída del módulo elástico durante la T_g en el caso de mezclas binarias. Además, el módulo elástico a las temperaturas más altas es más importante para las mezclas que para PLLA solo, lo que indica una mayor tasa de cristalinidad en el caso de las mezclas y, por lo tanto, una mejor resistencia mecánica. Al observar la curva tanδ en función de la temperatura en el caso de mezclas, se han observado algunas fluctuaciones de tanδ entre la T_g del polímero (2) ubicada alrededor de -60 °C y la de PLLA ubicada cerca de 60 °C. Esto refleja la miscibilidad parcial del polímero (2) con la matriz. Sin embargo, aún se observa una microseparación de fase en vista de las dos T_g distintas de los homopolímeros. Por lo tanto, se puede formular la hipótesis de miscibilidad parcial en la interfaz entre las partículas de polímero (2) y la matriz de PLLA. Esta miscibilidad parcial podría explicar el carácter nucleante del polímero (2) en la cristalización de PLLA debido a la acentuación de la movilidad de las cadenas de PLLA.

[0138] La microseparación de fase podría demostrarse de hecho mediante microscopía electrónica de barrido. En el caso de las tres mezclas, la microestructura de las muestras se caracteriza por microdominios de polímero (2) en una matriz de PLLA. El tamaño promedio de las partículas de polímero (2) en las mezclas podría medirse y se muestra en la siguiente tabla 2. Este tamaño promedio varía muy poco según el porcentaje másico de polímero (2) en la mezcla. La desviación típica también varía muy poco con el porcentaje másico de polímero (2). Esto muestra que la miscibilidad parcial del polímero (2) y PLLA conduce a una estabilización de la fase dispersa debido a la gran homogeneidad del tamaño de partículas.

Tabla 2: Tamaño promedio de las partículas de polímero (2) en las diferentes mezclas binarias.

% en masa de polímero (2) (%)	Tamaño promedio de partículas (2) (μm)
5	1,88 \pm 0,95
10	1,50 \pm 0,64
20	2,05 \pm 0,90

10

■ Ensayos mecánicos

[0139] Los ensayos mecánicos de tracción se llevaron a cabo en las mezclas (tabla 3). Se observó una transición frágil/dúctil cuando se incorporó el polímero (2) en la matriz de PLA. De hecho, aparece un umbral de flujo con la adición del polímero (2) que permite que la mezcla se rompa para alargamientos a la ruptura que van del 14 % al 197 %, mientras que el PLLA solo se rompe con un alargamiento del 4 %. El módulo de Young varía muy levemente con la incorporación de polímero (2) en la mezcla. Este pasa de 1,5 GPa a 1,2GPa cuando se introduce un 10 % en masa de polímero (2) en la matriz de PLLA. Esta disminución moderada del módulo de Young, así como la tensión máxima, pueden explicarse por la mayor tasa de cristalinidad en el caso de las mezclas.

20

Tabla 3: Propiedades mecánicas de PLLA y mezclas binarias.

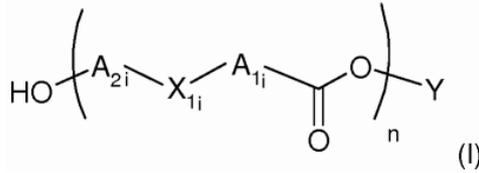
% en peso del polímero (2)	Módulo (Mpa)	E tensión (Mpa)	Alargamiento a la ruptura (%)
0 %	1510 \pm 304	47,1 \pm 6.0	3,8 \pm 1,4
5 %	1018 \pm 41	46,0 \pm 1.8	14,3 \pm 4,0
10 %	1201 \pm 43	43,6 \pm 2,9	155,4 \pm 61,5
20 %	1141 \pm 64	47,1 \pm 0,5	197,5 \pm 25,4

[0140] Este estudio mostró que la incorporación de polímero (2) en la matriz de PLLA no solo permite reforzar el PLLA en vista del aumento significativo en el alargamiento a la ruptura en el caso de las mezclas, sino que también permite mejorar la cinética de cristalización de la matriz. Este sistema de mejora de las propiedades de PLLA presenta las ventajas de ser sencillo de implementar y económico. De hecho, el aditivo que se incorporará a la matriz de PLLA se obtiene en dos etapas a partir de aceite de ricino, una materia prima barata, no alimenticia y que ya se utiliza industrialmente. Una primera etapa de transesterificación de aceite de ricino con metanol permite obtener ricinoleato de metilo que luego se polimeriza para dar poli(ricinoleato de metilo). En cuanto al uso de las mezclas, se realiza mediante extrusión de doble husillo en estado fundido. Este método se usa comúnmente a escala industrial y permite obtener una dispersión final del aditivo en la matriz, un criterio que es esencial para el buen refuerzo del polímero.

30

REIVINDICACIONES

1. Uso de polímeros de la siguiente fórmula (I):



5

en la que:

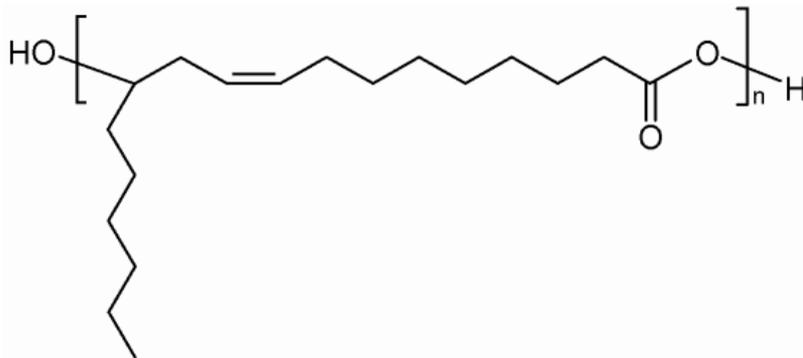
- A_{1i} representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 18, y lo más preferentemente de 6 a 17, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, y está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- A_{2i} representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 15, y lo más preferentemente de 5 a 10, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, y está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- X_{1i} se selecciona del grupo que consiste en: -S-, -CH₂- y un enlace;
- Y representa H, un grupo fenilo o un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- i representa un número entero que varía de 1 a n;
- n representa un número entero comprendido de 2 a 1.000, preferentemente de 2 a 500 y lo más preferentemente de 2 a 100;

20

siempre y cuando el número total de átomos de carbono de los radicales A_{2i} , X_{1i} y A_{1i} sea superior o igual a 8, preferentemente superior o igual a 10;

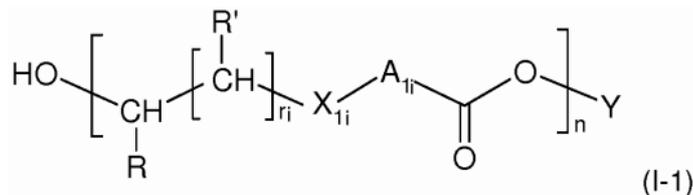
como aditivos en una matriz polimérica seleccionada del grupo que consiste en matrices de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliestireno y poliolefina, dicho polímero de fórmula (I) es diferente del poli(ácido ricinoleico) que responde a la siguiente fórmula:

25



30 en la que n es como se definió anteriormente.

2. Uso según la reivindicación 1, de polímeros de fórmula (I-1):



35

en la que:

- X_{1i} , A_{1i} , Y y n son como se han definido en la reivindicación 1;

- R representa H o un radical alquilo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10, preferentemente de 4 a 9, dicho radical alquilo está opcionalmente sustituido con al menos un grupo OAlk, Alk es como se definió anteriormente;

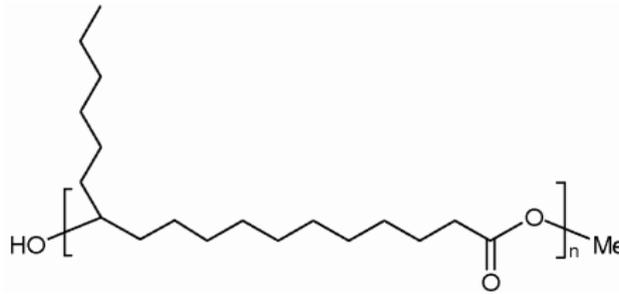
- R' representa H o un grupo OAlk, Alk es como se definió anteriormente;

5 - r_i representa un número entero comprendido de 0 a 5, preferentemente de 0 a 2.

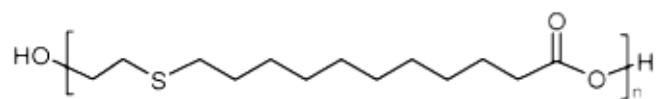
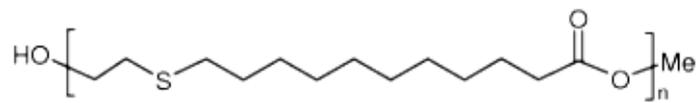
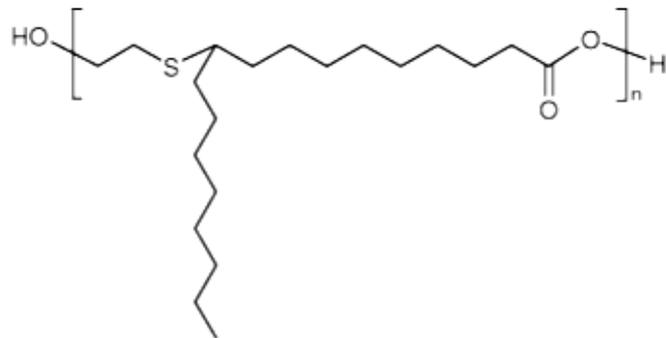
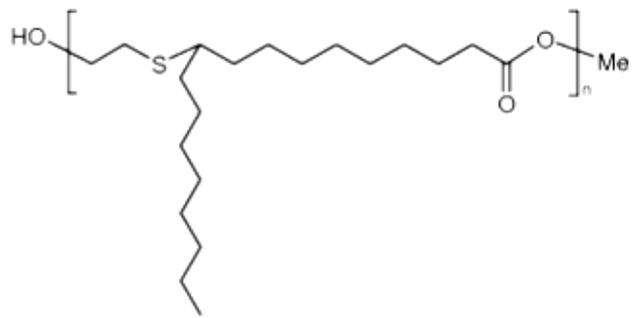
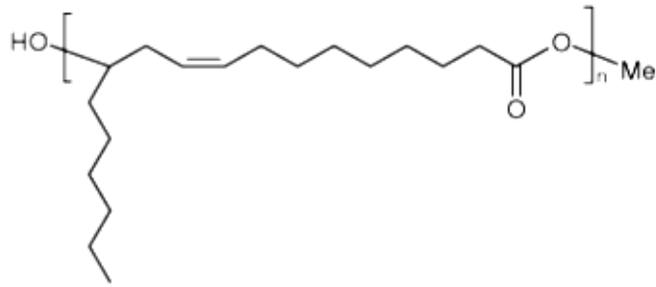
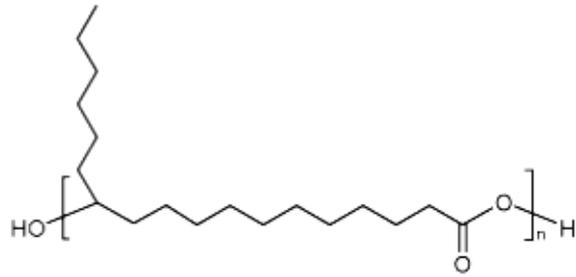
3. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que al menos un grupo A_{1i} comprende al menos una insaturación.

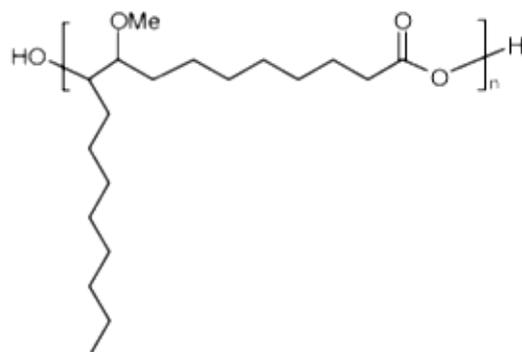
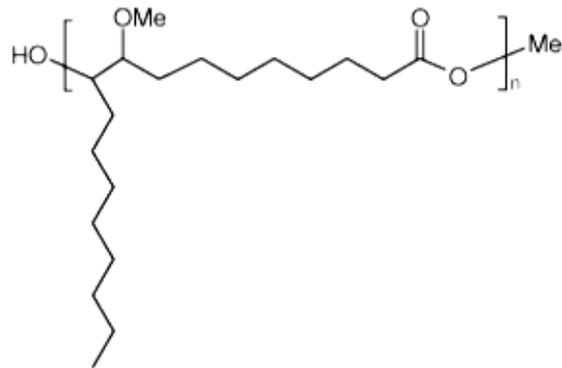
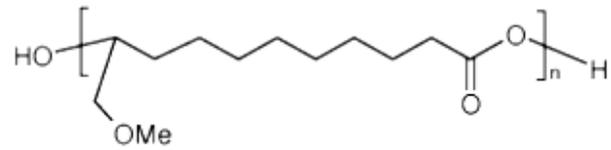
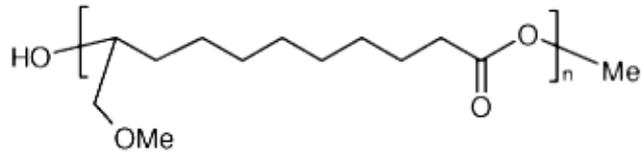
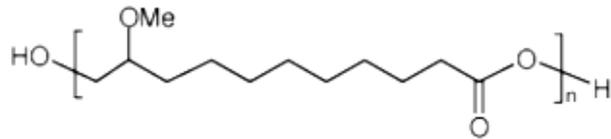
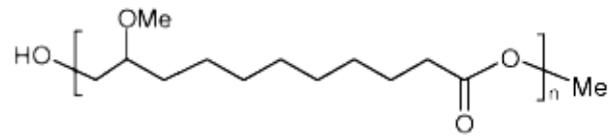
10 4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que al menos un grupo X_{1i} representa S.

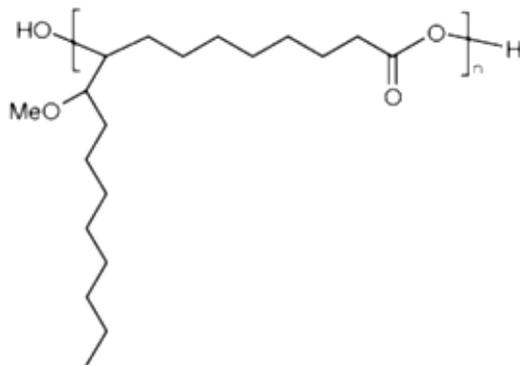
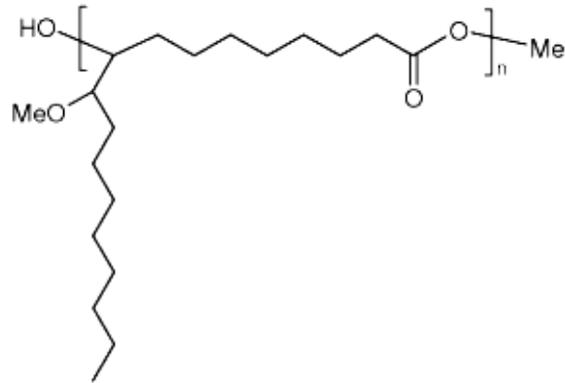
5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, de aditivos elegidos del grupo que consiste en polímeros que responden a una de las siguientes fórmulas:



15

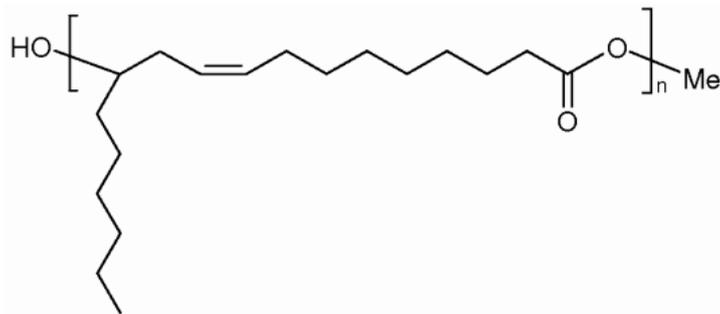






n es como se define en la reivindicación 1.

- 5 6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el aditivo es el compuesto poli(ricinoleato de metilo) de la siguiente fórmula:



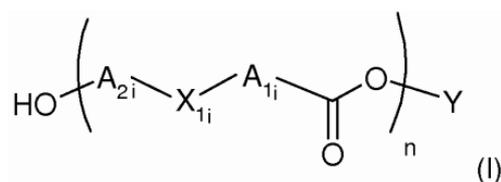
10 n es como se define en la reivindicación 1.

7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para mejorar el refuerzo al impacto de la matriz polimérica y/o para ayudar a la nanoestructuración de dicha matriz.

- 15 8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la matriz polimérica es una matriz de poli(ácido láctico).

9. Una composición que comprende:

- 20 - una matriz polimérica seleccionada del grupo que consiste en matrices de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), poliéstereno y poliolefina;
- al menos un polímero de fórmula (I):



en la que:

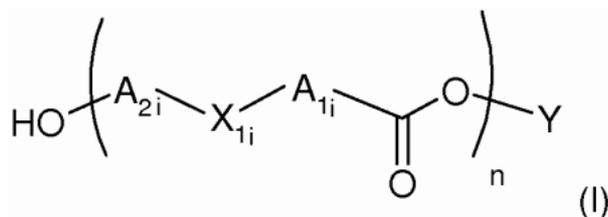
- 5 - A_{1i} representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 18, y lo más preferentemente de 6 a 17, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, y está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- 10 - A_{2i} representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 15, y lo más preferentemente de 5 a 10, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, y está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- X_{1i} se selecciona del grupo que consiste en: -S-, -CH₂- y un enlace;
- Y representa H, un grupo fenilo o un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- 15 - i representa un número entero que varía de 1 a n;
- n representa un número entero comprendido de 2 a 1.000, preferentemente de 2 a 500, y lo más preferentemente de 2 a 100;

siempre y cuando el número total de átomos de carbono de los radicales A_{2i} , X_{1i} y A_{1i} sea superior o igual a 8, preferentemente superior o igual a 10; con la excepción del poli(ácido ricinoleico); y

- opcionalmente al menos otro polímero elegido en particular a partir de poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ε-caprolactona) y poli(tetrahidrofurano).

25 10. Composición que consiste en:

- una matriz polimérica elegida del grupo que consiste en matrices de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliamida, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de metilo), poliestireno y poliolefina;
- 30 - al menos un polímero de fórmula (I)



en la que:

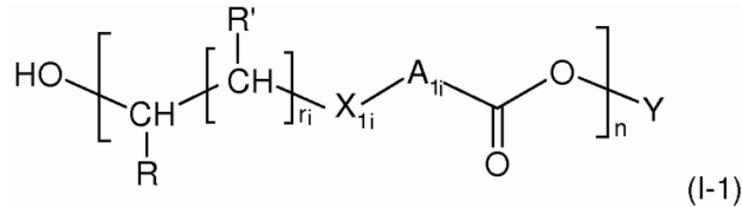
- 35 - A_{1i} representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 18, y lo más preferentemente de 6 a 17, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, y está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- 40 - A_{2i} representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 15, y lo más preferentemente de 5 a 10, dicho radical comprende opcionalmente una o más insaturaciones, y está opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente -OAlk, Alk representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- X_{1i} se selecciona del grupo que consiste en: -S-, -CH₂- y un enlace;
- Y representa H, un grupo fenilo o un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- 45 - i representa un número entero que varía de 1 a n;
- n representa un número entero comprendido de 2 a 1.000, preferentemente de 2 a 500, y lo más preferentemente de 2 a 100; siempre y cuando el número total de átomos de carbono de los radicales A_{2i} , X_{1i} y A_{1i} sea superior o igual a 8, preferentemente superior o igual a 10;

50 - y

opcionalmente al menos otro polímero elegido en particular a partir de poli(butadieno), poli(isopreno), poli(ϵ -caprolactona) y poli(tetrahidrofurano).

11. Composición según la reivindicación 10, en la que el polímero de fórmula (I) responde a la siguiente fórmula (I-1)

5



en la que

- X_{1i} , A_{1i} , Y y n son como se definen en la reivindicación 1;
- R representa H o un radical alquilo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10, preferentemente de 4 a 9, dicho radical alquilo está opcionalmente sustituido con al menos un grupo OAlk, Alk es como se definió anteriormente;
- R' representa H o un grupo OAlk, Alk es como se definió anteriormente;
- r_i representa un número entero comprendido de 0 a 5, preferentemente de 0 a 2.

10

15

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, que consiste en 5 % a 20 % en masa de un compuesto de fórmula (I), con respecto a la masa total de la composición.

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, que consiste en 60 % a 95 % en masa de la matriz polimérica, con respecto a la masa total de la composición.

14. Procedimiento de preparación de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende una etapa de mezcla de al menos un polímero de fórmula (I) según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, y de una matriz polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, dicha etapa de mezcla se realiza a una temperatura comprendida de 180 °C a 190 °C durante menos de 15 minutos.

25

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la etapa de mezcla se realiza a 180°C durante 5 minutos.