



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 326 455**

⑫ Número de solicitud: 200703205

⑮ Int. Cl.:
D01F 9/17 (2006.01)

B05B 7/06 (2006.01)

D01D 5/14 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **27.11.2007**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **09.10.2009**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
09.10.2009

⑰ Solicitante/s: **Universidad de Sevilla**
OTRI-Pabellón de Brasil
Paseo de las Delicias, s/n
41013 Sevilla, ES
Universidad de Málaga

⑱ Inventor/es: **Lallave Rivas, Manuel;**
Cordero Alcántara, Tomás;
Rodríguez Mirasol, José;
González Loscertales, Ignacio y
Barrero Ripoll, Antonio

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento para la fabricación a temperatura ambiente de micro y nanofibras de lignina y otros compuestos resinosos.**

㉑ Resumen:

Procedimiento para la fabricación a temperatura ambiente de micro y nanofibras de lignina y otros compuestos resinosos.

La presente invención describe un procedimiento que permite el hilado a temperatura ambiente de ligninas procedentes de procesos de extracción tipo Alcell y Organosolv. Se describe también el procedimiento y dispositivo para fabricar a temperatura ambiente, fibras de lignina, de diámetro micro y nanométrico, mediante electrospinning y co-electrospinning. Las fibras obtenidas pueden ser simples (electrospinning) y huecas o coaxiales (co-electrospinning). Las fibras de lignina se transforman en nanofibras de carbono después de un tratamiento térmico apropiado.

ES 2 326 455 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación a temperatura ambiente de micro y nanofibras de lignina y otros compuestos resinosos.

Resumen de la invención

Se describe aquí un procedimiento que permite el hilado a temperatura ambiente de ligninas procedentes de procesos de extracción tipo Alcell y Organosolv. Se describe también el procedimiento y dispositivo para fabricar, a temperatura ambiente, fibras de lignina, de diámetro micro y nanométrico, mediante electrospinning y co-electrospinning. Las fibras obtenidas pueden ser simples (electrospinning) y huecas o coaxiales (co-electrospinning). Las fibras de lignina se transforman en nanofibras de carbono después de un tratamiento térmico apropiado.

Objeto de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para fabricar a temperatura ambiente micro y nanofibras de lignina a partir de lignina o de otros compuestos resinosos y sin la adición de polímeros (binders) que encarecen enormemente el proceso de hilado. El objetivo de la invención es la fabricación de fibras de carbono a partir del tratamiento térmico de las fibras de lignina obtenidas mediante el procedimiento aquí descrito. Las fibras de carbono comerciales, que como es bien sabido, constituyen un material de gran importancia industrial y tecnológica debido a sus propiedades químicas, eléctricas, magnéticas y mecánicas son de dos tipos: las denominadas de altas prestaciones, caracterizadas por su excelente comportamiento mecánico (industria aeroespacial y otras) y las de propósito general, caracterizadas por los altos valores de su superficie específica (carbón activado, sustratos para aplicaciones catalíticas, almacenamiento de gases, adsorción, etc.). A la fabricación de estas últimas se orienta el procedimiento que se reivindica aquí. También es objeto de la presente invención el dispositivo, que se reivindica aquí, para la fabricación a temperatura ambiente de micro y nanofibras de lignina, mediante la técnica de co-electrospinning.

Atendiendo a su estructura, las fibras obtenidas, que una vez tratadas térmicamente dan lugar a fibras de carbono de las denominadas de propósito general, pueden ser simples o huecas, aunque también pueden ser de tipo coaxial, en las que el material lignina recubre coaxialmente a otro material distinto, que puede ser indistintamente de tipo polímero o cerámico. Las fibras pueden también doparse con partículas catalíticas, o incorporar otros materiales cuyo objeto sea la modificación de la estructura final y de las propiedades de las fibras de carbono obtenidas a partir de las de lignina.

Antes de obtener las fibras de lignina es necesario preparar ésta en forma de solución para que pueda ser hilada a temperatura ambiente. Esto se consigue mediante el procedimiento que aquí se reivindica. Posteriormente, para la obtención de las fibras de tamaño micro y nanométrico es necesario forzar la solución de lignina a través de un dispositivo como el esquematizado en la figura 1a, objeto también de la invención, que es capaz de generar, mediante fuerzas electrohidrodinámicas y de tensión superficial, un chorro de dos líquidos que fluyen coaxialmente, de modo que la solución de lignina fluya rodeada por otro líquido, fácilmente evaporable, cuya misión es retrasar la evaporación del solvente de la lignina que llevaría a la solidificación de ésta última antes de que las fibras hayan podido formarse. Una vez que el líquido que fluye por el exterior se ha evaporado, el solvente presente en la solución de lignina comienza a evaporarse y conduce rápidamente a la solidificación del chorro de lignina que da lugar a las fibras de lignina.

Cuando se desea formar fibras huecas o coaxiales (lignina recubriendo a un material distinto) se requiere formar, mediante el dispositivo de la figura 1b, un chorro coaxial triple (compuesto de tres líquidos) de modo que la solución de lignina fluya entre un líquido interior, al que rodea, y otro exterior, el líquido evaporable, por el que es rodeada. Dependiendo de su naturaleza, el líquido que fluye más interiormente puede tener diferentes misiones. Por ejemplo, si este líquido es inerte (en el sentido de que no solidifica durante el proceso de formación de la fibra) se obtienen nanofibras huecas una vez que el líquido inerte abandona espontáneamente el interior de las fibras (o se extraiga mediante un proceso adecuado). Por el contrario, si el líquido que fluye por el interior es susceptible de solidificar en un tiempo del mismo orden que el tiempo de solidificación de la lignina se obtendrían fibras coaxiales en las que el material interior está rodeado por una capa de lignina.

Estado de la técnica

Las fibras de carbono constituyen un material de extraordinaria importancia por la amplia variedad de sus aplicaciones en el campo de la ingeniería de materiales. Entre ellas se pueden destacar sus usos en catálisis, en lechos de adsorción y absorción, en los electrodos de pilas de combustible, en almacenamiento de gases, nanoelectrónica, y materiales compuestos, en procesos de separación y cualquier otra aplicación donde se requieran materiales con superficie específica muy alta.

El proceso para fabricar fibras de carbono requiere el hilado de un precursor en fibras que se transforman en fibras de carbono después de un tratamiento térmico adecuado. El hilado en fibras del precursor requiere la extrusión del mismo en estado líquido lo que, hasta la fecha, suele hacerse mediante el fundido por temperatura del precursor; este proceso se conoce como melt-extrusion o melt-spinning. Una vez fabricadas las fibras del precursor, éstas se someten a un tratamiento térmico para estabilizarlas y posteriormente carbonizarlas para finalmente producir las fibras de carbono. El diámetro mínimo de estas fibras de carbono es típicamente del orden de 10 μ m. Hoy en día, los precursores

de origen fósil son los más utilizados (E. Mora, C. Blanco, V. Prada, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, *Carbon* 2002, 40, 2719-2725; P.J. Walsh, *ASM Handbook* 2001, vol. 21, *Composites*) debido, principalmente, a su bajo coste comparado con el de otros precursores de tipo polímero, como el poli-acrilonitrilo (PAN) que es el precursor más empleado para producir fibras de carbono (P.J. Goodhew, A.J. Clarke, J.E. Bailey, *Material Science & Engineering* 1975, 17, 3-30). Cabe mencionar que, a diferencia de lo que ocurre con muchos precursores, el PAN puede hilarse en fibras a temperatura ambiente, por lo que no requiere el uso de melt-spinning. Recientemente se han considerado otras fuentes de origen renovable o material reciclado como posibles precursores para la fabricación de fibras de carbono (W. M. Qiao, M. Huda, Y. Song, S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, *Energy & Fuels* 2005, 19, 2576-2582).

Un precursor de bajo coste para producción de fibras de carbono de propósito general es la lignina. La lignina es el segundo polímero natural más abundante en la naturaleza, después de la celulosa. Esta bio-macromolécula heterogénea y aromática (fenólica) de origen natural se encuentra en la pared de las células en plantas, y constituye un residuo infrutilizado de la industria papelera (J. H. Lora, W. G. Glasser, *Journal of Polymers and the Environment* 2002, 10, Nos. 1/2, April). Aunque en principio, la lignina por sí sola no puede hilarse para obtener fibras, Kubo y colaboradores (S. Kubo, Y. Uraki and Y. Sano, *Carbon* 1998, 36, No. 7-8, pp. 1119- 1124) han reportado el uso de lignina como precursor para fibras de carbono. Para obtener fibras de la lignina, estos autores han propuesto la conversión de lignina en polímeros funcionales mediante un método apropiado de separación de la madera. Las fibras, obtenidas mediante extrusión del precursor fundido (melt-extrusion), pueden posteriormente carbonizarse, previa estabilización térmica, para obtener fibras de carbono. Desafortunadamente, aunque el precio de la lignina sea prácticamente nulo, el proceso de conversión de lignina en material hilable es de elevado coste.

Recientemente, otros grupos han reportado, el uso de mezclas de lignina con otros polímeros (binders) que son capaces de producir fibras mediante extrusión térmica; éstas, después de una estabilización apropiada, pueden carbonizarse para producir fibras de carbono (S. Kubo and J.F. Kadla, *Macromolecules* 2004, 37, 6904-6911, J.F. Kadla, S. Kubo, R.A. Venditti, R.D. Gilbert, A.L. Compere, W. Griffith, *Carbon* 2002, 40 2913-2920, S. Kubo, J. F. Kadla, *Journal of Polymers and the Environment* 2005, 13, No. 2, April, J.F. Kadla, S. Kubo, *Composites: Part A* 2004, 35 395-400). El diámetro de estas fibras de carbono varía entre las 30 y 80 micras y debido a las limitaciones propias del proceso de extrusión en fundido (obtención de las boquillas) es difícil reducir el diámetro de las fibras por debajo de los valores indicados. Aquí también, el coste del proceso se eleva sustancialmente debido al alto coste de los polímeros utilizados en las mezclas.

Como se menciona más arriba, el poli-acrilonitrilo (PAN) también se ha empleado como precursor para producir fibras a temperatura ambiente mediante la técnica de electrospinning (I. Chun, D.H. Reneker, H. Fong, X. Fang, J. Deitzel, N.C.B. Tan, K. Kearns, *J. of Adv. Materials* 1999, 31, 36; S.Y. Gu, J. Ren, Q.L. Wu, *Synthetic Metals* 2005, 155, 157-161). Tras su apropiada estabilización y posterior carbonización se obtienen fibras de carbono. No obstante, los elevados costes del polímero precursor ponen límites a la utilización generalizada de este proceso.

Encontrar un procedimiento que permitiera hilar a temperatura ambiente la lignina y otros residuos orgánicos altamente contaminantes para su transformación en micro y nanofibras de carbono de alto valor añadido sería de enorme interés tanto por los beneficios medioambientales como por la reducción de costes en el proceso de fabricación de las nanofibras.

Descripción detallada de la invención

La presente invención reivindica un método sencillo para hilar, a temperatura ambiente y sin aditivos polímeros, precursores de fibras de carbono tales como la lignina, breas y otros derivados de la pirólisis de residuos orgánicos naturales, así como resinas de origen vegetal.

Para transformar estos precursores, por ejemplo, la lignina, en sustancias susceptibles de ser hiladas, se vierte una masa de lignina en un volumen de disolvente apropiado, preferentemente alcoholes, ácidos orgánicos (ácido fórmico y acético), fenol, cresoles, acetato de etilo, aminas y sus óxidos, cetonas, dioxano y DMSO, calentado previamente a temperaturas por debajo de su punto de ebullición ya que, en general, no es posible obtener una solución viscosa de lignina por disolución directa a temperatura ambiente. El vertido se hace mientras se agita el disolvente; la porción de precursor frente a disolvente, por ejemplo de lignina frente a etanol, puede variar entre un 10% y un 90% en masa. La disolución así obtenida se calienta, a volumen constante, y durante un tiempo suficiente para disolver los posibles aglomerados de precursor existentes en la mezcla. Una vez finalizado este proceso, la disolución se deja enfriar, a volumen constante, hasta alcanzar la temperatura ambiente. Dependiendo de la concentración final de lignina en etanol, la viscosidad de la disolución puede variar en un amplio rango. La concentración de lignina debe ser la apropiada para que la disolución pueda hilarse. En general, las concentraciones del precursor en la disolución deben ser suficientemente elevadas para conseguir el entrelazado molecular necesario para permitir la obtención de fibras, pero su valor depende de la morfología y del tamaño de las macromoléculas que componen el precursor empleado (S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch and G. E. Wnek, *Polymer*, 46, Issue 10 (2005) 3372-3384).

En particular, para la preparación de una solución de lignina apta para formar, a temperatura ambiente, nanofibras y nanotubos de lignina a partir de lignina Alcell, se ha disuelto ésta en etanol previamente calentado a una temperatura de unos 80°C. Se vierte en el etanol una masa de lignina Alcell igual al 40-50% de la masa inicial de aquel; durante el proceso de vertido la disolución se agita constantemente. Tras haber vertido la cantidad indicada de ligni-

na, el recipiente se cierra herméticamente y se calienta hasta los 120°C durante 10 minutos con el objeto de disolver los aglomerados de lignina que pudiesen existir. Una vez completado este tiempo, la solución se deja reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

5 Como se dijo anteriormente, este proceso puede ser utilizado con cualquier otro tipo de resinas de origen vegetal y derivados de la pirólisis de residuos orgánicos naturales para la obtención a temperatura ambiente de fibras de estos compuestos, sin más que adecuar apropiadamente la reología de la disolución (W. M. Qiao, M. Huda, Y. Song, S.H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, *Energy & Fuels*, 2005, 19, 2576-2582; C. Yoshida, K. Okabe, T. Yao, N. Shiraishi, A. Oya, *Journal of Materials Science* 2005, 40, 335-339). Otra reivindicación de esta invención es el uso del método
10 descrito en la patente con nº de publicación internacional WO02/060591A1 para el hilado mediante fuerzas electro-hidrodinámicas, de las disoluciones preparadas según el procedimiento descrito en la presente invención. Para la obtención de nanofibras de lignina según el método de la WO02/060591A1, se disponen coaxialmente dos agujas capilares como se indica en la figura 1a. Por la aguja interior se hace fluir la disolución de lignina en etanol preparada según el método aquí reivindicado. Cuando se aplica un campo eléctrico apropiado, el menisco que asoma por el
15 capilar interior adopta una forma cónica, cono de Taylor, de cuyo vértice emana un finísimo chorro cuya evolución aguas abajo daría lugar a su transformación en nanofibras.

Sin embargo, debido a la gran concentración de precursor en la disolución, se ha observado que una mínima evaporación del disolvente conlleva la solidificación del menisco cónico, lo que impide la operación de electrohilado.
20 Para evitar la solidificación del cono de Taylor, se reivindica aquí el uso de un flujo de disolvente, típicamente etanol, fluyendo a través del espacio anular entre las dos agujas: se forma, entonces, una capa de disolvente que rodea al cono de Taylor de la disolución de lignina y al chorro que se emite desde su vértice, formando un chorro coaxial compuesto por la disolución de lignina y el etanol que la rodea. La capa de etanol se va evaporando mientras el chorro coaxial fluye aguas abajo, de modo que, una vez desaparecida la capa de etanol, la evaporación del disolvente conduce a la
25 solidificación de la lignina y a la formación de fibras de este material que se recogen en el electrodo de tierra. Para el caso de lignina y dependiendo de las condiciones ambientales y de la concentración de lignina en la disolución, el caudal de etanol que fluye entre agujas oscila entre el 1% y el 50% del caudal de la disolución de lignina.

Dependiendo de la concentración de lignina en la disolución, su viscosidad puede variar dentro de un amplio
30 rango de valores, y por tanto su comportamiento frente a la acción de fuerzas electro-hidrodinámicas puede ser muy diferente. Por ejemplo, cuando la concentración de lignina en etanol es típicamente inferior al 40%, la disolución se atomiza como un electrospray, de modo que el chorro coaxial rompe en gotas, por inestabilidades varicosas, antes de formar fibras y se obtienen micro o nano partículas de lignina de forma sustancialmente esférica y diámetros micrométricos o submicrométricos. Para concentraciones mayores (mayores viscosidades), la estabilidad del chorro
35 frente a perturbaciones varicosas incrementa, obteniéndose fibras de diámetro micro y nanométrico; el diámetro de las fibras aumenta con la concentración de lignina. El proceso de formación de fibras de lignina se interrumpe y no es posible obtener fibras en forma estacionaria cuando la viscosidad de la disolución es tan alta que las fuerzas electro-hidrodinámicas no son capaces de deformar el menisco y formar el chorro; este valor máximo de la concentración de lignina depende ligeramente de las condiciones ambientales y su valor típico es del orden del 60%.

Además del etanol, para disolver la lignina pueden utilizarse otros compuestos orgánicos simples o mezclas de ellos para ajustar las propiedades viscosas y la volatilidad de la solución. El proceso de preparación de soluciones
40 anteriormente descrito puede utilizar como precursor cualquier otro tipo de lignina extraída con solventes orgánicos (ligninas Organosolv), empleando estos mismos solventes para revertir a la lignina a su estado viscoso. Otras resinas de origen vegetal pueden adecuarse mediante un solvente orgánico para su procesado en fibras mediante electrospinning según el procedimiento descrito (W. M. Qiao, M. Huda, Y. Song, S.-H. Yoon, Y. Korai, and I. Mochida, *Energy & Fuels*, 19 (2005) 2576-2582). Residuos resinosos obtenidos del procesado la materia orgánica pueden usarse de la misma forma que la lignina, adecuando la reología de los mismos a través de procesos físico- químicos. Por ejemplo,
45 por medio de la liquefacción de biomasa (C. Yoshida, K. Okabe, T. Yao, N. Shiraishi, A. Oya, *Journal Of Materials Science*, 40 (2005) 335-339) se pueden obtener resinas de alto peso molecular aptas para el electrohilado.

El procedimiento descrito en W002/060591A1 puede, también, emplearse con las disoluciones de precursor aquí reivindicadas para generar nanofibras huecas de lignina a partir de lignina u otros compuestos resinosos. En este caso, se hace necesario el uso de un inyector, como el descrito en la figura 1b, consistente en tres agujas capilares situadas
55 de modo concéntrico. Por la aguja más interior se inyecta un líquido inerte que no cambia de fase durante el proceso, y que sirve de molde para la fabricación de las nanofibras huecas. La disolución con el precursor fluye a través del espacio entre las dos agujas más interiores y la aplicación de un campo eléctrico apropiado da lugar a la formación de un menisco cónico, cono de Taylor, que contiene en su interior el menisco de líquido inerte. Para evitar la pronta solidificación del cono de Taylor se inyecta el disolvente por el conducto más exterior de modo que se obtiene un
60 menisco electrificado con una estructura en la que el menisco de la disolución rodea a otro interior (inerte) y es a su vez rodeado por otro que impide su evaporación. De los vértices de los tres meniscos se emiten sendos chorros cuya evolución aguas abajo da lugar a la formación de un chorro coaxial electrificado donde la disolución del precursor fluye entre el disolvente y el líquido-molde (inerte). Una vez que la capa de disolvente se evapora, la disolución del precursor solidifica, formando así fibras con un núcleo central del líquido inerte que se recogen en el electrodo colector; tras la
65 salida espontánea del líquido inerte del interior de la fibra, éstas se transforman en fibras huecas o tubos. Finalmente, tras el tratamiento térmico apropiado, las fibras o tubos de precursor se transforman, respectivamente, en fibras o tubos de carbono.

A continuación, se da una idea de los valores típicos de los diferentes parámetros que aparecen en el proceso: la distancia entre el extremo del capilar interior y el electrodo de referencia varía entre 1 mm y 1 m, la diferencia de potencial aplicado entre ambos electrodos varía entre 1 V y 100 kV, los caudales de la disolución y el disolvente que circulan por los capilares están comprendidos entre 0.001 ml/h y 10000 ml/h y el diámetro del chorro coaxial está comprendido entre 900 micras y 5 nanómetros.

Si por el conducto más interior de la figura 1b fluyese un material susceptible de solidificar durante el proceso (polímeros, sol-gel, etc) en lugar de un líquido inerte, el producto resultante serían fibras coaxiales en las que una fibra de lignina (o del precursor empleado) contiene en su interior otra de polímero o de material cerámico.

Breve explicación de las figuras

Figura 1a. Las agujas concéntricas son expuestas a un campo eléctrico, enfrentadas a un electrodo de polaridad opuesta a la polaridad de las agujas. En el extremo de la aguja 1, con caudal Q1, el menisco líquido de la solución de lignina es recubierto por el etanol inyectado por la aguja 2, con caudal Q2. En este instante, la tensión eléctrica establecida entre la aguja 2 y el electrodo colector se incrementa a través de una fuente de alta tensión hasta que ambos meniscos empiezan a deformarse adquiriendo una forma casi cónica. Cuando la tensión es lo suficientemente elevada, del vértice del cono formado por el fluido de lignina, se emite un fino chorro que será colectado en el electrodo opuesto en forma de micro-nanofibra.

Figura 1b. Se muestra un dispositivo, formado por tres agujas concéntricas, para la preparación de nanofibras huecas o coaxiales de lignina. En el extremo de la aguja 2, con caudal Q2, el menisco líquido de la solución de lignina es recubierto por el etanol inyectado por la aguja 3, con caudal Q3. Por la aguja 1 se inyecta un caudal Q1 de un líquido, inmiscible o poco miscible con la lignina. En ese instante la tensión eléctrica establecida entre la aguja 3 y el electrodo colector se incrementa a través de una fuente de alta tensión hasta que los tres meniscos empiezan a deformarse adquiriendo una forma casi cónica. Cuando la tensión es lo suficientemente elevada, del vértice del cono coaxial formado por el fluido de lignina que rodea al menisco del fluido 1, se emite un fino chorro coaxial de solución de lignina rodeando al fluido 1, que será colectado en el electrodo opuesto en forma de micro-nanofibra coaxial. Si el fluido 1 no solidifica durante el tiempo de vuelo, entonces las fibras colectadas serán fibras huecas. Si el fluido 1 solidifica durante el tiempo de vuelo, entonces las fibras colectadas serán fibras coaxiales de lignina rodeando al fluido 1 solidificado.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de preparación de disoluciones de lignina extraída por el método conocido como Alcell apropiadas para la fabricación a temperatura ambiente de fibras de lignina, **caracterizado** porque consiste en la disolución de la lignina en un disolvente apropiado, preferentemente etanol, donde la proporción de lignina en la disolución varía entre un 10% y un 90% en masa de la masa de disolvente, de tal manera que la disolución así obtenida se calienta, a volumen constante durante un tiempo suficiente para disolver los posibles aglomerados de precursor existentes en la mezcla y posteriormente se deja enfriar, a volumen constante, hasta alcanzar la temperatura ambiente.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1 para preparar disoluciones de lignina extraída por otros métodos distintos de Alcell, **caracterizado** porque emplean disolventes orgánicos, preferentemente alcoholes, ácidos orgánicos, (ácido fórmico y acético), fenol, cresoles, acetato de etilo, aminas y sus óxidos, cetonas, dioxano y DMSO en disolventes apropiados para la fabricación a temperatura ambiente de fibras de lignina donde la proporción de lignina en la disolución varía entre un 10% y un 90% en masa de la masa del disolvente de tal manera que la disolución así obtenida se calienta, a volumen constante durante un tiempo suficiente para disolver los posibles aglomerados de precursor existentes en la mezcla y posteriormente se deja enfriar, a volumen constante, hasta alcanzar la temperatura ambiente.

20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la disolución de lignina se dopa con partículas catalíticas u otros materiales nanoestructurados para modificar las propiedades de las fibras de carbono obtenidas a partir del tratamiento térmico de las de lignina.

4. Procedimiento para producir fibras, de diámetro micro y nanométrico, de disoluciones de precursores de carbono obtenidos mediante las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque

- 25 • la disolución del precursor se fuerza a través de un tubo capilar localizado en el interior de otro tubo capilar concéntrico con él,
- un disolvente apropiado se fuerza a través del espacio anular existente entre ambos tubos
- 30 • al aplicar una diferencia de potencial entre los tubos capilares (conectados al mismo potencial) y un electrodo de referencia se forma un menisco electrificado consistente en el menisco cónico de la disolución precursora y una capa de disolvente que lo rodea
- 35 • aguas abajo del menisco electrificado se forma un chorro coaxial consistente en el chorro de la disolución rodeado por la capa de disolvente
- 40 • la distancia entre el extremo del capilar interior y el electrodo de referencia varía entre 1 mm y 1 m, la diferencia de potencial aplicado entre ambos electrodos varía entre 1 V y 100 kV, los caudales de la disolución y el disolvente que circulan por los capilares están comprendidos entre 0.001 ml/h y 10000 ml/h y el diámetro del chorro coaxial está comprendido entre 900 micras y 5 nanómetros.

5. Procedimiento para producir fibras huecas, de diámetro micro y nanométrico, de disoluciones de precursores de carbono obtenidos mediante las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque:

- 45 • la disolución del precursor se fuerza a través del espacio anular intermedio que dejan tres tubos capilares situados de modo concéntrico,
- por el tubo más interior se fuerza un líquido inerte, que no cambia de fase durante el proceso,
- 50 • un disolvente volátil, apropiado, se fuerza a través del espacio anular existente entre los dos tubos más exteriores,
- al aplicar una diferencia de potencial entre los tubos capilares (conectados al mismo potencial) y un electrodo de referencia se forma un menisco electrificado con una estructura en la que el menisco cónico de la disolución precursora está rodeado por una capa de disolvente y contiene en su interior el menisco de líquido inerte,
- 55 • los chorros que emanan de los vértices de los meniscos dan lugar a un chorro coaxial de tres líquidos en los que la disolución precursora rodea al líquido inerte y es a su vez rodeada por una capa de disolvente,
- 60 • la distancia entre el extremo del capilar interior y el electrodo de referencia varía entre 1 mm y 1 m,
- la diferencia de potencial aplicado entre ambos electrodos varía entre 1 V y 100 kV,
- 65 • los caudales de la disolución y el disolvente que circulan por los capilares están comprendidos entre 0.001 ml/h y 10000 ml/h,

ES 2 326 455 A1

- el diámetro del chorro coaxial está comprendido entre 900 micras y 5 nanómetros.

6. Procedimiento para producir fibras coaxiales, de diámetro micro y nanométrico, de disoluciones de precursores de carbono obtenidos mediante las reivindicaciones 1 y 2 consistente en el procedimiento de la reivindicación 4 **caracterizado** porque el líquido inerte se sustituye por otro (polímero, sol-gel, etc) capaz de solidificar, de modo que se obtengan fibras coaxiales formadas por un material polímero o cerámico rodeado por una capa de lignina.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 326 455

⑫ Nº de solicitud: 200703205

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 27.11.2007

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	DÍAZ et al. Electrospinning Coaxial Nanofibers for Carbon Nanofibers and Nanotubes. Polymeric Materials: Science & Engineering, 2006, Vol. 94, pág. 69.	1-6
A	US 2007142225 A1 (BAKER) 21.06.2007, párrafos [14-26].	1-6
A	KADLA et al. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. Carbon, 2002, Vol. 40, páginas 2913-2920.	1-6
A	US 2007048521 A1 (ISTVAN) 01.03.2007, párrafos [14-15],[31].	1-6
A	US 3461082 A (OTANI et al) 12.08.1969, columna 1, línea 50 - columna 3, línea 50.	1-6
A	US 5344921 A (SUDO et al.) 06.09.1994, columna 2, línea 25 - columna 3, línea 10.	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

28.09.2009

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

D01F 9/17 (2006.01)

B05B 7/06 (2006.01)

D01D 5/14 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

D01F, B05B, D01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES,EPODOC,WPI,XTUS,XPESP,HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.09.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-6	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-6	SÍ
	Reivindicaciones		NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Polymeric Materials: Science&Engineering 2006, Vol. 94,pág .69	2006
D02	US 2007048521 A1	01-03-2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de disoluciones de lignina aptas para la fabricación de micro y nanofibras de disoluciones de precursores de carbono mediante electrospinning y coelectrospinning a temperatura ambiente, para obtener fibras simples o huecas respectivamente. Este tratamiento previo consiste en la disolución de lignina con etanol, calentamiento y enfriamiento a volumen constante hasta alcanzar la temperatura ambiente. Las fibras de lignina obtenidas mediante el hilado se transforman en nanofibras de carbono mediante un tratamiento térmico apropiado.

El documento D1 divulga un procedimiento para la fabricación de nanofibras partiendo de disoluciones de lignina mediante electrospinning coaxial. La disolución de lignina no se somete a un tratamiento previo destinado a capacitarla para la realización del hilado a temperatura ambiente. (Ver fig.2).

El documento D2 divulga un procedimiento para la obtención de nanofibras de carbono mediante electrospinning de un precursor de carbono y carbonización posterior. El precursor no es lignina sino que se trata de un polímero tipo PAN. (Ver párrafo 31).

Ninguno de los documentos D1- D2 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revelan un procedimiento para la obtención de una disolución de lignina que la haga apta para la realización de la operación de hilado a temperatura ambiente por electrospinning sin necesidad de utilizar un agente ligante mediante la disolución con etanol, calentamiento y enfriamiento a volumen constante.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-6 de la solicitud es nueva, se considera que implica actividad inventiva y que tiene aplicación industrial (Art. 6.1 y 8.1 de L.P.).