



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112015000779-1 B1**



**(22) Data do Depósito:** 16/07/2013

**(45) Data de Concessão:** 30/03/2021

---

**(54) Título:** USO DE UMA LIGNINA PARA O REFORÇO MECÂNICO DE UM ELASTÔMERO, E ELASTÔMERO ASSIM REFORÇADO

**(51) Int.Cl.:** C08H 7/00; C08L 23/16; C08L 97/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 17/07/2012 FR 1256889.

**(73) Titular(es):** COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA MATIERE VEGETALE.

**(72) Inventor(es):** BOUCHRA BENJELLOUN MLAYAH; MICHEL DELMAS.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2013064992 de 16/07/2013

**(87) Publicação PCT:** WO 2014/012924 de 23/01/2014

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 13/01/2015

**(57) Resumo:** USO DE UMA LIGNINA PARA O REFORÇO MECÂNICO DE UM ELASTÔMERO, E ELASTÔMERO ASSIM REFORÇADO. A invenção fornece um uso, para reforço mecânico de polímeros elastoméricos, de uma lignina não modificada quimicamente com grupos funcionais disponíveis que tem uma área de superfície de entre 0,5 m<sup>2</sup>/g e 5 m<sup>2</sup>/g, e, de preferência, entre 1 m<sup>2</sup>/g e 2,5 m<sup>2</sup>/g. A invenção também fornece um elastômero assim reforçado, em particular, sem negro de fumo.

“USO DE UMA LIGNINA PARA O REFORÇO MECÂNICO DE UM ELASTÔMERO, E ELASTÔMERO ASSIM REFORÇADO”

CAMPO TÉCNICO DA INVENÇÃO

**[0001]** A presente invenção refere-se a um novo uso de um biopolímero puro e não degradado tipo polifenol natural representado por uma lignina específica - a seguir lignina - para reforço mecânico em estruturas de elastômeros poliméricos.

**[0002]** A presente invenção também se refere a um elastômero preparado mediante a aplicação do uso de acordo com a invenção.

**[0003]** novo uso de acordo com a presente invenção reside no emprego de uma lignina particular derivada de uma matéria-prima vegetal, em particular, a partir da palha do trigo, e que é composta de oligômeros lineares de baixo peso molecular, que se comportam como polímeros e oligômeros fenólicos homólogos.

**[0004]** novo uso de acordo com a presente invenção tornou-se possível porque a lignina pura e não degradada (doravante denominada "Biolignin™" ou então "lignina CIMV ") é preparada por meio de um processo - a seguir o "processo de CIMV" - que é perfeitamente controlado e que é descrito, em particular, no documento de patente EP-B1-1.180.171.

**[0005]** A noção de pureza e a natureza nativa de "Biolignin™" podem, em particular, ser resumidas nos seguintes pontos: o teor de polissacarídeo residual, teor de matéria mineral, peso molecular médio e distribuição, teor da função reativa (em particular hidroxila), todas essas características sendo obtidas sem tratamento específico.

**[0006]** Estudos de caracterização realizados, em particular, por Michel Delmas e Bouchra Mlayah Benjelloun, além disso tornaram possível estabelecer a estrutura e a funcionalidade de lignina CIMV assim preparada, os resultados dos estudos dos quais tendo sido publicados nos seguintes documentos:

**[0007]** "Functionality of wheat Straw Lignin Extracted in Organic Acid Media Journal of Applied Polymer Science" in Vol. 121 491-501(2011);

**[0008]** B "Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer ..." em JOURNAL OF THE MASS SPECTROMETRY 2003; 38: 900-903;

**[0009]** C "Elucidation of the complex molecular structure of wheat straw lignin polymer ..." em RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY 2007; 21: 2867-2888.

**[0010]** Em particular, uma determinada funcionalidade e/ou propriedades físico-químicas específicas desta Biolignin™ ou lignina CIMV demonstradas durante estes estudos confirmaram o potencial desta lignina em aplicações comerciais na fabricação de polímeros não tóxicos, em especial, no campo de adesivos para placas de partículas, placas laminadas, placas de contraplacado e/ou em tecnologia de plásticos verdes, em particular, resinas fenólicas ou resinas de epóxi.

**[0011]** Mais surpreendentemente, as propriedades físico-químicas específicas desta lignina confirmaram o potencial dessa lignina como um excelente substituto do negro de fumo para reforço mecânico em estruturas de elastômeros poliméricos.

**[0012]** É esta última descoberta que constitui a base da presente invenção.

#### ESTADO DA TÉCNICA

**[0013]** uso de um lignina como um substituto para o negro de fumo como um elemento de reforço na produção de compostos de elastômero é conhecido a partir do documento "Lignin for Reinforcing Rubber" (J.J. KLEIN AND ARTHUR POLLACK - West Virginia Pulp and Paper Company, Charleston – publicado há mais de 60 anos em "INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY Vol. 39, No. 4".

**[0014]** Além do fato da estrutura de lignina descrita no referido documento não ser definida, as suas propriedades físico-químicas, por exemplo, em termos de área de superfície específica, e a sua funcionalidade, são fundamentalmente diferentes daquelas da lignina que é preparada e não degradada de acordo com o uso de acordo com a invenção.

**[0015]** Documentos de patentes mais recentes, por exemplo, EP-A1-2.223.928, referem-se ao uso de uma lignina "funcionalizada" e todos se referem à lignina quimicamente modificada em composições à base de borracha.

**[0016]** No documento US-A-3.223.697, para uso como um elemento de reforço em uma composição de borracha (coluna 2, linha 31 em sequência), são feitas referências às ligninas obtidas por coprecipitação, ou seja, ligninas modificadas

quimicamente. Além disso, é indicado que os resultados obtidos após redução a pó não foram satisfatórios. Assim, apesar dos esforços para aumentar a área de superfície específica e para reduzir o tamanho das partículas, a substituição de negro de fumo por lignina não foi satisfatória.

**[0017]** Em seguida, (coluna 3, linha 5 em sequência), o referido documento indica uma tentativa de reduzir o diâmetro das partículas, de modo a se obter uma área de superfície específica compreendida entre 3 e 5 m<sup>2</sup>/g. Em primeiro lugar, esta modificação não foi satisfatória do ponto de vista dos resultados obtidos e, em segundo lugar, ainda está sob tentativas o uso de ligninas quimicamente modificadas. Em seguida, no que se refere à invenção que é objeto do referido documento, a partir da coluna 3, linha 17 em sequência, é feita referência a um processo para o aquecimento e modificação química da lignina com vista à obtenção de lignina em pó tendo uma área de superfície específica de pelo menos 20 m<sup>2</sup>/g.

**[0018]** documento US-A-3.984.362 refere-se à lignina modificada quimicamente e, em particular, aos exemplos 1 e 2 (ver, em particular, os produtos adicionados para a preparação de lignina em pó). O referido documento reivindica uma primeira preparação de lignina, por lavagem e reprecipitação em pH ácido, antes do seu uso como uma mistura de borracha, isto é, uma preparação antes do uso.

**[0019]** A lignina de acordo com o uso de acordo com a invenção difere dos mesmos pelo fato de que não é quimicamente modificada e pelo fato de que os grupos funcionais estão "disponíveis".

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA PRESENTE INVENÇÃO

**[0020]** Um objeto da presente invenção é um uso, para o reforço mecânico dos polímeros de elastômero, de um lignina não modificada quimicamente com grupos funcionais disponíveis que tem uma área de superfície específica de entre 0,5 m<sup>2</sup>/g e 5 m<sup>2</sup>/g e, de preferência, entre 1 m<sup>2</sup>/g e 2,5 m<sup>2</sup>/g.

**[0021]** De acordo com outras características da invenção:

**[0022]** referida lignina tem um baixo peso molecular e o peso molecular está entre 700 g/mol e 2000 g/mol;

**[0023]** referida lignina tem um índice de polidispersibilidade igual a cerca de 1,3;

**[0024]** referida lignina compreende grupos funcionais disponíveis escolhidos entre o grupo constituído por grupos de hidroxilas alifáticas, hidroxilas fenólicas e ácidos carboxílicos;

**[0025]** hidroxilas alifáticas estão presentes em uma quantidade de 1,5 mmol/g a 3,0 mmol/g, de preferência, de 2,3 mmol/g;

**[0026]** hidroxilas fenólicas estão presentes em uma quantidade de 1,1 mmol/g a 2,0 mmol/g, de preferência, em um teor de não menos do que 1,1 mmol/g;

**[0027]** ácidos carboxílicos estão presentes de 0,5 mmol/g a 1,5 mmol/g, de preferência, em um teor igual a cerca de 1,0 mmol/g;

**[0028]** referida lignina tem um diâmetro de partícula médio ponderado de entre 5 microns e 100 microns e, de preferência, entre 10 microns e 15 microns. Um objeto da invenção é também um elastômero.

**[0029]** A invenção também fornece um elastômero que incorpora uma lignina empregada em um uso de acordo com os ensinamentos da presente invenção.

**[0030]** De acordo com uma outra característica, o elastômero não compreende negro de fumo.

#### BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

**[0031]** A presente invenção será agora descrita por meio de exemplos de implementação e tabelas de resultados dados puramente a título de ilustração não limitante, e com referência aos desenhos anexos, nos quais:

**[0032]** A figura 1 é um gráfico que ilustra a divisão/distribuição do tamanho de partículas das partículas de um Biolignin<sup>TM</sup> 500 microns "Padrão";

**[0033]** A figura 2 é um gráfico que ilustra a divisão/distribuição do tamanho de partículas das partículas de um Biolignin<sup>TM</sup> 15 microns finamente moído;

**[0034]** As figuras 3 a 6 são vistas de microscopia produzidas por microscopia eletrônica de varrimento de várias misturas de acordo com a invenção e/ou produtos de referência.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

**[0035]** Um pó de lignina foi preparado como segue a partir de uma Biolignin<sup>TM</sup> obtida de acordo com o processo de CIMV:

**[0036]** A moagem "fina" foi realizada por meio de um moinho de bolas e planetário, usando uma palha de trigo Biolignin<sup>TM</sup>, que tem as seguintes características:

**[0037]** Matéria seca: 95%

**[0038]** Área de superfície específica: 1,56 m<sup>2</sup>/g

**[0039]** Distribuição do tamanho de partículas: 50% das partículas têm um diâmetro de partícula médio ponderado menor do que 15 microns e 90% das partículas têm um diâmetro de partícula médio ponderado menor do que 100 microns.

**[0040]** A distribuição do tamanho de partícula das partículas é ilustrado na figura 1 dos desenhos em anexo à presente descrição.

**[0041]** Representada na figura 2, além disso, está a distribuição do tamanho de partícula das partículas de um "Biolignin<sup>TM</sup>" padrão, que tem as seguintes características:

**[0042]** Matéria seca: 95%

**[0043]** Área de superfície específica: 0,077 m<sup>2</sup>/g

**[0044]** Distribuição do tamanho de partículas: 40% das partículas têm um diâmetro de partícula médio ponderado de entre 350 microns e 1000 microns e 90% das partículas têm um diâmetro de partícula médio ponderado de entre 45 microns e 1000 microns.

**[0045]** Os testes para a dispersão de Biolignin<sup>TM</sup> em um elastômero e, mais particularmente, em um EPDM (monômero de etileno-propileno-dieno) que é usado em todos os campos da indústria da borracha, foram realizados.

**[0046]** pó de lignina foi incorporado diretamente na massa de borracha por meio de um sistema de misturador de cilindro.

**[0047]** Os resultados destes testes foram comparados com uma mistura de referência composta de negro de fumo e de EPDM.

**[0048]** estado microscópico destas misturas por dispersão foi avaliado por microscopia eletrônica de varrimento (MEB) e os resultados são mostrados nas figuras 3 a 6 que são vistas microscópicas, com uma ampliação de 250 vezes.

**[0049]** Nota-se que, qualquer que seja o nível de incorporação de Biolignin™ no EPDM, a heterogeneidade da mistura é observada em todos os casos.

**[0050]** Os testes comparativos foram realizados com três amostras de misturas de EPDM/Biolignin™ e uma amostra de referência de EPDM/negro de fumo, cujos resultados são os seguintes.

Tabela 1

Biolignin™ 500 microns "Padrão"

Biolignin™ 500 microns				
Proporção em peso de EPDM	100	100	100	100
Proporção em peso de Biolignina		35	72	105
Proporção em peso de negro de fumo	100	0	0	0
Densidade g/cm <sup>3</sup>	1,18		1,06	1,15
Dureza shA	69	55	68	OOS
Alongamento na quebra Eb mm	270	240	165	100
Ajuste de Compressão (22h 70°)%	40			

Tabela 2

Biolignin™ 15 microns finamente moídos, área de superfície específica de 1,56 m<sup>2</sup>/g

Biolignin™ 15 microns				
Proporção em peso de EPDM	100	100	100	100

Proporção em peso de Biolignina	0	35	72	35
Proporção em peso de negro de fumo	100	0	0	0
Densidade g/cm <sup>3</sup>	1,18			
Dureza shA	69	61	62	67
Resistência à quebra DaN	10 a 15	6,6	13,2	27,2
Alongamento na quebra Eb mm	170 a 270	139	342	270

**[0051]** Apesar da heterogeneidade das misturas de Biolignin<sup>TM</sup>/EPDM, estes resultados mostram que Biolignin<sup>TM</sup> pode substituir o negro de fumo nas misturas à base de EPDM, com características de dureza e alongamento satisfatórias.

**[0052]** O aumento na área de superfície específica proporciona um melhoramento da dureza e da resistência à ruptura.

**[0053]** O aumento do nível de incorporação proporciona uma melhoria das diversas características.

**[0054]** Os resultados considerando a mistura de Biolignin<sup>TM</sup>/negro de fumo em proporções iguais fornecem resultados para a mistura de referência sem Biolignin<sup>TM</sup>

**[0055]** No contexto da presente descrição, a área de superfície específica foi medida de acordo com o método de "difração a laser" confirmado por adsorção de nitrogênio (método "BET").

**[0056]** Ver, por exemplo:

**[0057]** [http://www.malvern.com/LabEng/technology/laser\\_diffraction/gas\\_adsorption\\_bet.htm](http://www.malvern.com/LabEng/technology/laser_diffraction/gas_adsorption_bet.htm)

**[0058]** O peso molecular foi determinado de acordo com o método de "SEC" ("cromatografia por exclusão de tamanho"), THF eluente, detecção por "refractometria", de três colunas em série, 100, 500 e 1000 Angstroms por SDVB (estireno divinil benzeno) a 30°C. Este método convencional foi descrito em todas as publicações de "Biolignin<sup>TM</sup>" ou então "lignina CIMV".

**[0059]** Ver também, por exemplo:

**[0060]** <http://www.malvern.com/labeng/technology/size-exclusion-chromatography.tm>, ou

**[0061]** [https://en.wikipedia.org/wiki/Size-exclusion\\_chromatography](https://en.wikipedia.org/wiki/Size-exclusion_chromatography)

## REIVINDICAÇÕES

1. Uso, para o reforço mecânico de polímeros de elastômero, caracterizado pelo fato de que é de uma lignina não modificada quimicamente com grupos funcionais disponíveis que tem uma área de superfície específica de entre 0,5 m<sup>2</sup>/g e 5 m<sup>2</sup>/g e, de preferência, entre 1 m<sup>2</sup>/g e 2,5 m<sup>2</sup>/g.

2. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida lignina tem um baixo peso molecular e o peso molecular está entre 700 g/mol e 2000 g/mol.

3. Uso, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a referida lignina tem um índice de polidispersibilidade igual a aproximadamente 1,3.

4. Uso, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a referida lignina compreende grupos funcionais disponíveis escolhidos a partir do grupo constituído por grupos de hidroxilas alifáticas, hidroxilas fenólicas e ácidos carboxílicos.

5. Uso, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que:

- hidroxilas alifáticas estão presentes em uma quantidade de 1,5 mmol/g a 3,0 mmol/g, de preferência, de 2,3 mmol/g;

- ou hidroxilas fenólicas estão presente em uma quantidade de 1,1 mmol/g a 2,0 mmol/g, de preferência, um teor em não menos do que 1,1 mmol/g;

- ou os ácidos carboxílicos estão presentes em uma quantidade de 0,5 mmol/g a 1,5 mmol/g, de preferência, em um teor igual a aproximadamente 1,0 mmol/g.

6. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida lignina tem um diâmetro de partícula médio ponderado em uma quantidade de 5 microns e 100 microns e, de preferência, entre 10 microns e 15 microns.

7. Elastômero, caracterizado pelo fato de que incorpora uma lignina empregada no uso conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

8. Elastômero, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que não compreende negro de fumo.

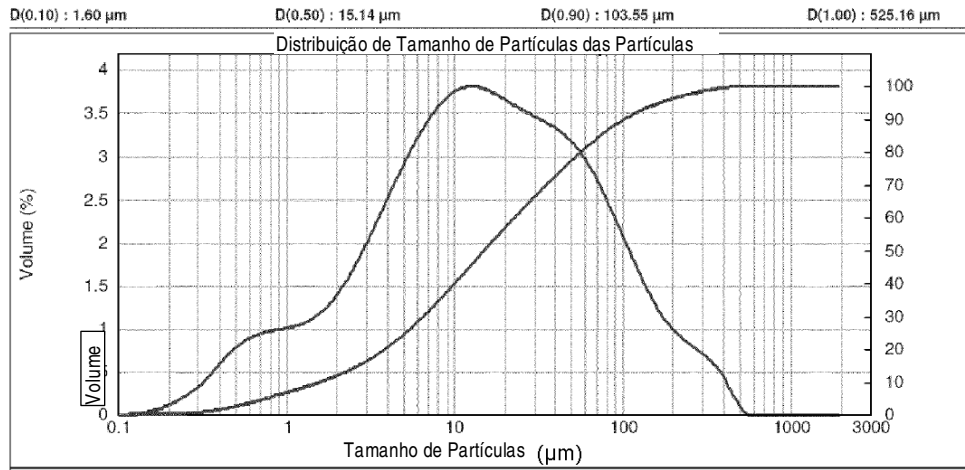


Figura 1

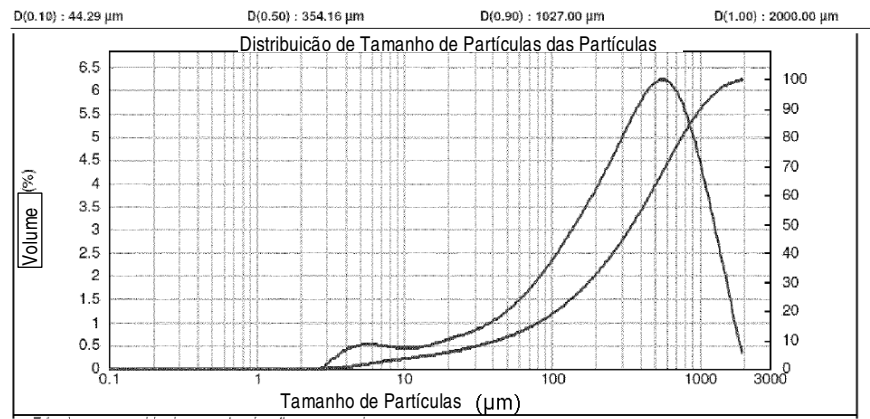


Figura 2

EPDM/NEGRO DE FUMO 30% X250

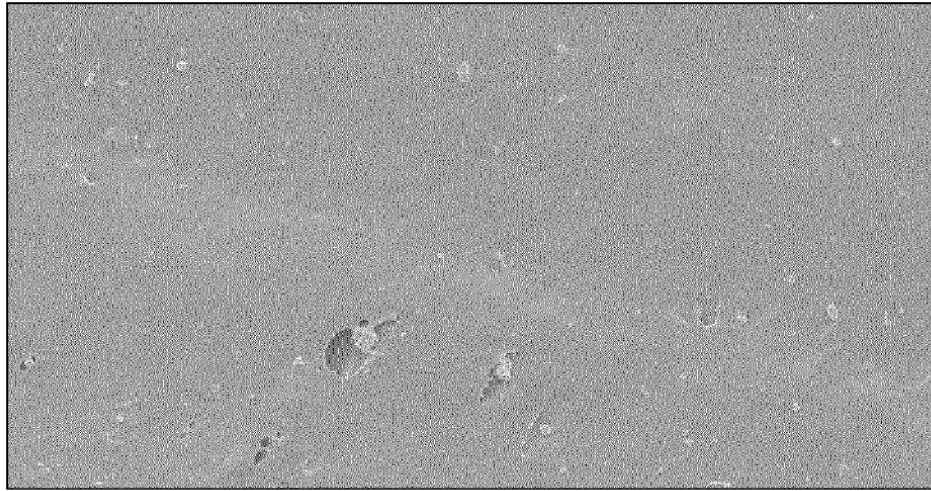


Figura 3

EPDM/Biolignina 40% X250

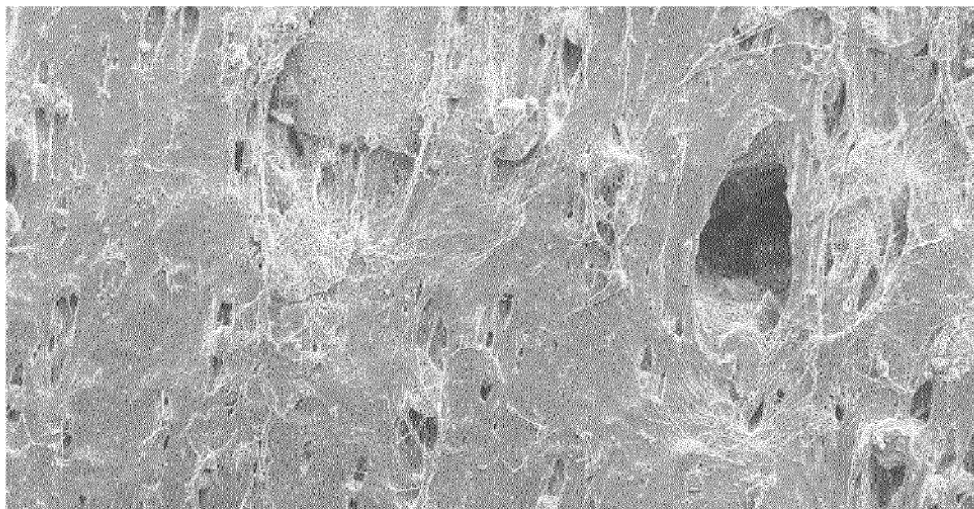


Figura 4

EPDM/Biolignina 60%: X250

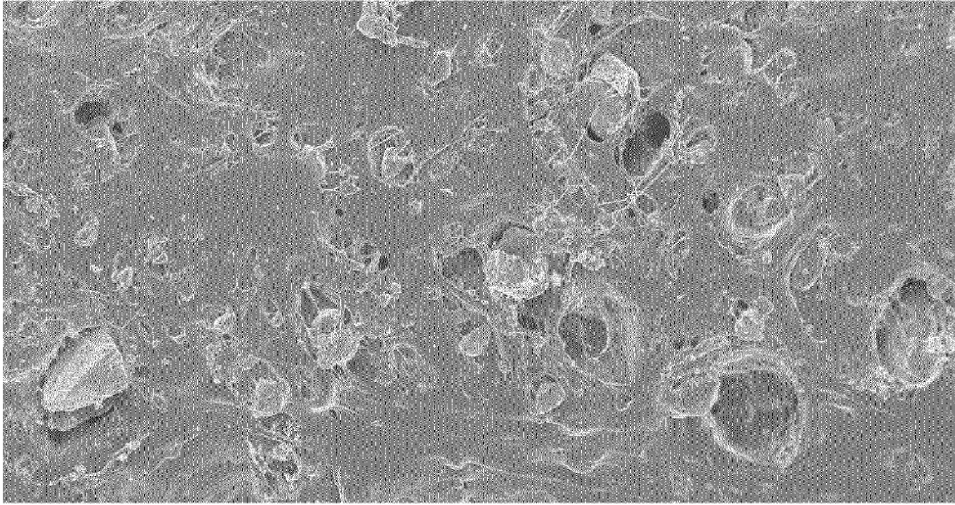


Figura 5

EPDM/Biolignina 100%: X250

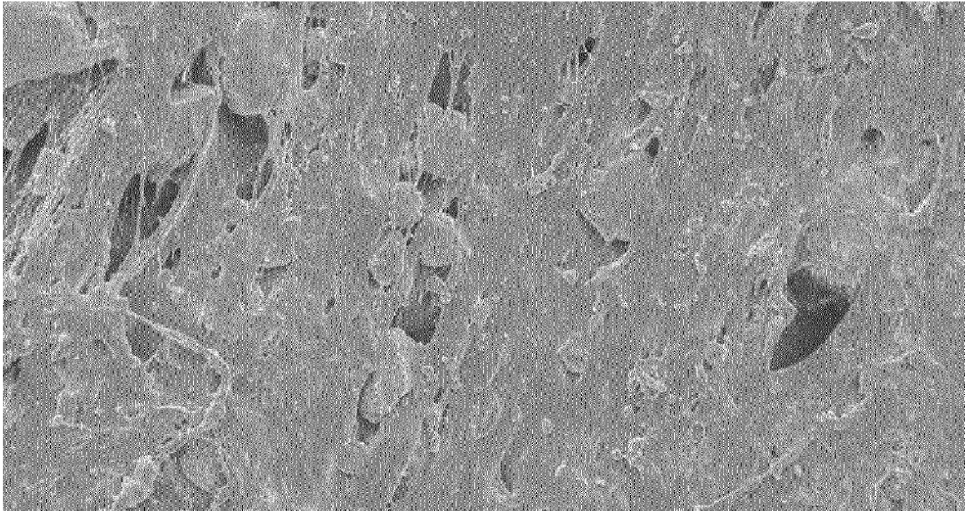


Figura 6