



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 895 526**

⑮ Int. Cl.:

C08H 7/00 (2011.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2013 PCT/EP2013/064992**

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14012924**

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2013 E 13739651 (1)**

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.08.2021 EP 2875065**

⑪ Título: **Uso de una lignina para el refuerzo mecánico de elastómero y elastómero así reforzado**

⑩ Prioridad:

17.07.2012 FR 1256889

⑪ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.02.2022

⑩ Titular/es:

**COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA MATIERE
VEGETALE (100.0%)
11 rue Louis Philippe
92200 Neuilly sur Seine, FR**

⑩ Inventor/es:

**BENJELLOOUN MLAYAH, BOUCHRA y
DELMAS, MICHEL**

⑩ Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 895 526 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 una lignina para el refuerzo mecánico de elastómero y elastómero así reforzado

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un uso nuevo de un biopolímero puro y no degradado de tipo polifenol natural representado por una lignina particular - en lo sucesivo lignina - para refuerzo mecánico en estructuras poliméricas de tipo elastómeros.

La presente invención también se refiere a un elastómero preparado por implementación del uso según la invención.

El uso nuevo según la presente invención reside en la implementación de una lignina particular obtenida de una materia prima vegetal, en concreto de paja de trigo, y que se compone de oligómeros lineales de bajo peso molecular que se comportan como los oligómeros y polímeros fenólicos homólogos.

El uso nuevo de la presente invención se ha hecho posible porque la lignina pura y no degradada (en lo sucesivo denominada "Biolignine™" o alternativamente "lignina CIMV") se prepara por un procedimiento - en lo sucesivo el "procedimiento CIMV" - perfectamente controlado y descrito en particular en el documento de patente EP-B1-1 180 171.

15 El concepto de pureza y el carácter natural de la "Biolignine™" se pueden resumir en particular en los siguientes puntos: nivel de polisacáridos residuales, nivel de materia mineral, peso molecular medio y distribución, nivel de funciones reactivas (en particular hidroxilo), obteniéndose todas estas características sin un tratamiento particular.

20 Los trabajos de caracterización llevados a cabo, en particular por Michel Delmas y Bouchra Mlayah Benjelloun, han permitido además establecer la estructura y la funcionalidad de la lignina CIMV así preparada, cuyos resultados de los trabajos se han publicado en los siguientes documentos:

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

B "Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer ..." en JOURNAL OF THE MASS SPECTROMETRY 2003; 38: 900-903;

25 C "Elucidation of the complex molecular structure of wheat straw lignin polymer ..." en RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY 2007; 21: 2867-2888.

30 En particular, una determinada funcionalidad y/o propiedades fisicoquímicas específicas de esta Biolignine™ o lignina CIMV puestas de manifiesto durante estos estudios han confirmado el potencial de este lignina en aplicaciones comerciales en la fabricación de polímeros no tóxicos, en particular en el campo de los adhesivos para tableros de partículas, laminados, contrachapados y/o en la transformación de plástico verde, en particular de resinas fenólicas, resinas epoxídicas.

De forma más sorprendente, las propiedades fisicoquímicas específicas de esta lignina han confirmado el potencial de esta lignina como excelente sustituto del negro de carbón para el refuerzo mecánico en estructuras poliméricas de tipo elastómeros.

35 Este último descubrimiento es la base de la presente invención.

Estado de la técnica

El uso de una lignina como sustitución del negro de carbón como elemento de refuerzo en la producción de compuestos de tipo elastómeros se conoce del documento "Lignin for Reinforcing Rubber" (J.J. Klein y Arthur Pollack - West Virginia Pulp and Paper Company, Charleston - publicado hace más de 60 años en "INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY Vol.39, No.4.

Aparte del hecho de que la estructura de la lignina descrita en este documento no se define, sus propiedades fisicoquímicas, por ejemplo en términos de superficie específica, y su funcionalidad son fundamentalmente diferentes de las de la lignina preparada y no degradada conforme al uso según la invención.

45 Documentos de patentes más recientes, por ejemplo el documento EP-A1-2 223 928 que se refiere al uso de una lignina denominada "funcionalizada", se refieren todos a la lignina modificada químicamente en composiciones basadas en caucho.

En el documento US-A-3 223 697, para usar como elemento de refuerzo en una composición de un caucho (columna 2, línea 31 y siguientes), se hace referencia a ligninas obtenidas por co-precipitación, es decir ligninas modificadas químicamente. Además, se indica que los resultados obtenidos después de reducción a polvo no eran satisfactorios.

50 Así, a pesar de los esfuerzos para aumentar la superficie específica y disminuir el tamaño de las partículas, la

sustitución del negro de carbón por lignina no era satisfactoria.

A continuación (columna 3, línea 5 y siguientes), este documento indica un intento de reducir el diámetro de las partículas para obtener una superficie específica comprendida entre 3 y 5 m²/g. Por una parte, esta modificación no ha sido satisfactoria desde el punto de vista de los resultados obtenidos y, por otra parte, está todavía dentro de los

5 intentos de utilizar ligninas modificadas químicamente. A continuación, con respecto a la invención que es el objeto de este documento, a partir de la columna 3, línea 17 y siguientes, se informa de un procedimiento de calentamiento y modificación química de la lignina con el fin de obtener la lignina en polvo que tiene una superficie específica de al menos 20 m²/g.

10 El documento US-A-3 984 362 se refiere a la lignina modificada químicamente y en particular a los ejemplos 1 y 2 (véanse en particular los productos añadidos para la preparación de la lignina en polvo). En este documento, se reivindica en primer lugar una preparación de la lignina, por lavado y reprecipitación a pH ácido antes de su uso en mezcla con el caucho, es decir una preparación antes de usar.

La lignina conforme al uso según la invención se diferencia en que no está modificada químicamente y en que sus grupos funcionales están "disponibles".

15 **Descripción detallada de la presente invención**

La presente invención tiene por objeto el uso, para el refuerzo mecánico de polímeros de tipo elastómeros, de una lignina no modificada químicamente en los grupos funcionales disponibles que presenta una superficie específica comprendida entre 0.5 m²/g y 5 m²/g, y preferiblemente comprendida entre 1 m²/g y 2.5 m²/g.

Según otras características de la invención:

- 20 - dicha lignina tiene un peso molecular bajo y cuyo Mw está comprendido entre 700 g/mol y 2000 g/mol;
- dicha lignina tiene un índice de polidispersidad igual a aproximadamente 1.3;
- dicha lignina comprende grupos funcionales disponibles elegidos del grupo constituido por hidroxilos alifáticos, hidroxilos fenólicos y ácidos carboxílicos;
- los hidroxilos alifáticos están presentes a razón de 1.5 mmol/g a 3.0 mmol/g, preferiblemente a razón de 2.3 mmol/g;
- 25 - los hidroxilos fenólicos están presentes a razón de 1.1 mmol/g a 2.0 mmol/g, preferiblemente a razón de una cantidad no inferior a 1.1 mmol/g;
- los ácidos carboxílicos están presentes a razón de 0.5 mmol/g a 1.5 mmol/g, preferiblemente a razón de una cantidad igual a aproximadamente 1.0 mmol/g;
- 30 - dicha lignina tiene un diámetro de partículas medio ponderado comprendido entre 5 micrómetros y 100 micrómetros, y preferiblemente comprendido entre 10 micrómetros y 15 micrómetros. La invención también tiene por objeto un elastómero.

La invención también proporciona un elastómero que incorpora una lignina implementada en un uso según las enseñanzas de la invención.

Según otra característica, el elastómero no comprende negro de carbón.

35 **Breve descripción de las figuras**

La presente invención se describirá ahora con la ayuda de ejemplos de realizaciones y tablas de resultados que se dan puramente a modo de ilustración y no limitante, y con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- la figura 1 es un gráfico que ilustra el reparto/distribución granulométrica de partículas de una Biolignine™ "estándar" de 500 micrómetros;
- 40 - la figura 2 es un gráfico que ilustra el reparto/distribución granulométrica de partículas de una Biolignine™ finamente molida de 15 micrómetros;
- las figuras 3 a 6 son vistas microscópicas por microscopía electrónica de barrido de diferentes mezclas según la invención y/o productos de referencia.

Descripción detallada de la invención

45 Se preparó un polvo de lignina de la siguiente manera a partir de una Biolignine™ obtenida según el procedimiento CIMV:

A partir de una Biolignine™ de paja de trigo, se ha llevado a cabo una molienda "fina" mediante un molino de bolas

planetario, que tiene las siguientes características:

- Materia seca: 95%
- Superficie específica: 1.56 m²/g
- Distribución granulométrica: 50% de las partículas tienen un diámetro de partículas medio ponderado inferior a 15 micrómetros y 90% de las partículas tienen un diámetro de partículas medio ponderado inferior 100 micrómetros.

La distribución granulométrica de partículas se ilustra en la figura 1 de los dibujos adjuntos a la presente descripción.

También se ha representado en la figura 2 la distribución granulométrica de partículas de una Biolignine™ "estándar" que tiene las siguientes características:

- Materia seca: 95%
- Superficie específica: 0.077 m²/g
- Distribución granulométrica: 40% de las partículas tienen un diámetro de partículas medio ponderado comprendido entre 350 micrómetros y 1000 micrómetros y 90% de las partículas tienen un diámetro de partículas medio ponderado comprendido entre 45 micrómetros y 1000 micrómetros.

Se han realizado ensayos de dispersión de la Biolignine™ en un elastómero, y más particularmente en un EPDM (Monómero de etileno-propileno-dieno) que se usa en todos los campos de la industria del caucho.

El polvo de lignina se incorporó directamente en un caucho por un sistema de mezclador de rodillos.

Los resultados de estos ensayos se han comparado con una mezcla de referencia compuesta por negro de carbón y EPDM.

El estado microscópico de estas mezclas por dispersión se evaluó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y los resultados se ilustran en las figuras 3 a 6 que son vistas microscópicas, con un aumento de 250 veces.

Se observa que, cualquiera que sea el nivel de incorporación de Biolignine™ en el EPDM, se observa una heterogeneidad de la mezcla en todos los casos.

Se llevaron a cabo ensayos comparativos con tres muestras de mezclas de EPDM/Biolignine™ y una muestra de referencia de EPDM/negro de carbón, cuyos resultados son los siguientes.

25 Tabla 1

Biolignine™ "estándar" 500 micrómetros

Biolignine™ 500 micrómetros	100	100	100	100
Proporción en masa de EPDM	100	100	100	100
Proporción en masa de Biolignine		35	72	105
Proporción en masa de negro de carbón	100	0	0	0
Densidad g/cm ³	1.18		1.06	1.15
Dureza shA	69	55	68	HS
Alargamiento de rotura Ar mm	270	240	165	100
drc (22 h 70°)%	40			

Tabla 2

Biolignine™ finamente molida 15 micrómetros, superficie específica 1.56 m²/g

Biolignine™ 15 micrómetros	100	100	100	100
Proporción en masa de EPDM	100	100	100	100
Proporción en masa de Biolignine	0	35	72	35
Proporción en masa de negro de carbón	100	0	0	0
Densidad g/cm ³	1.18			
Dureza shA	69	61	62	67
Resistencia a la rotura DaN	10 a 15	6.6	13.2	27.2
Alargamiento de rotura Ar mm	170 a 270	139	342	270

30

A pesar de la heterogeneidad de las mezclas de Biolignine™/EPDM, estos resultados muestran que la Biolignine™ puede reemplazar el negro de carbón en mezclas basadas en EPDM, con características de dureza y alargamiento

satisfactorias.

El aumento de la superficie específica proporciona una mejora de la dureza y de la resistencia a la rotura.

El aumento de la tasa de incorporación proporciona una mejora de diferentes características.

5 Los resultados en relación a la mezcla de Biolignine™/negro de carbón en proporciones iguales proporcionaron resultados de la mezcla de referencia sin Biolignine™.

En el contexto de la presente descripción, la superficie específica se ha medido según el método denominado "difracción láser" confirmada por adsorción de nitrógeno (método denominado "BET").

Véase, por ejemplo:

http://www.malvern.com/LabEng/technology/laser_diffraction/gas_adsorption_bet.htm

10 El peso molecular se determinó según el método denominado SEC ("Cromatografía de Exclusión por Tamaño") Eluyente THF, Detección "Refractómetro", tres columnas en serie 100, 500, 1000 ángstroms, en SDVB (estireno-divinilbenceno) a 30°C. Este método convencional se ha descrito en todas las publicaciones de "Biolignine™" o "Lignina CIMV".

Véase de nuevo, por ejemplo:

15 <http://www.malvern.com/labeng/technology/size-exclusion-chromatography.htm>, o

https://en.wikipedia.org/wiki/Size-exclusion_chromatography

REIVINDICACIONES

1. Uso, para el refuerzo mecánico de polímeros de tipo elastómeros, de una lignina no modificada químicamente en los grupos funcionales disponibles que tiene una superficie específica comprendida entre 0.5 m²/g y 5 m²/g, y preferiblemente comprendida entre 1 m²/g y 2.5 m²/g.
- 5 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha lignina tiene un peso molecular bajo y cuyo Mw está comprendido entre 700 g/mol y 2000 g/mol.
3. Uso según la reivindicación 2, caracterizado por que dicha lignina tiene un índice de polidispersidad igual a aproximadamente 1.3.
- 10 4. Uso según la reivindicación 2, caracterizado por que dicha lignina comprende grupos funcionales disponibles elegidos del grupo constituido por hidroxilos alifáticos, hidroxilos fenólicos y ácidos carboxílicos.
5. Uso según la reivindicación 4, caracterizado por que:
 - los hidroxilos alifáticos están presentes a razón de 1.5 mmol/g a 3.0 mmol/g, preferiblemente a razón de 2.3 mmol/g;
 - o los hidroxilos fenólicos están presentes a razón de 1.1 mmol/g a 2.0 mmol/g, preferiblemente a razón de una cantidad no inferior a 1.1 mmol/g;
- 15 6. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha lignina presenta un diámetro de partículas medio ponderado comprendido entre 5 micrómetros y 100 micrómetros, y preferiblemente comprendido entre 10 micrómetros y 15 micrómetros.
- 20 7. Elastómero que incorpora una lignina implementada en un uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
8. Elastómero según la reivindicación 7, caracterizado por que no comprende negro de carbón.

ES 2 895 526 T3

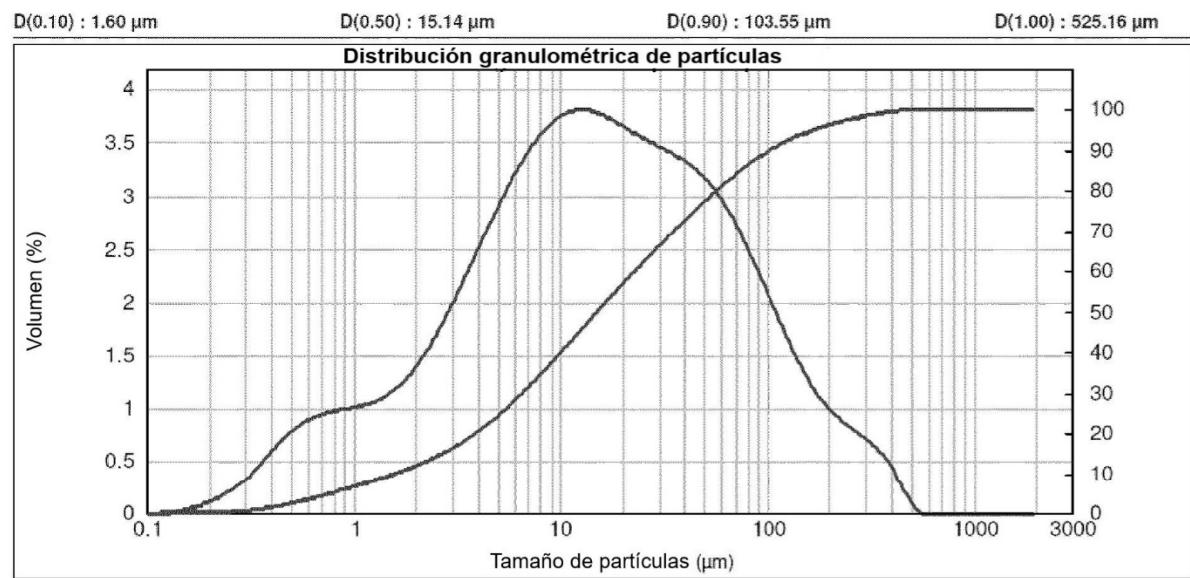


Figura 1

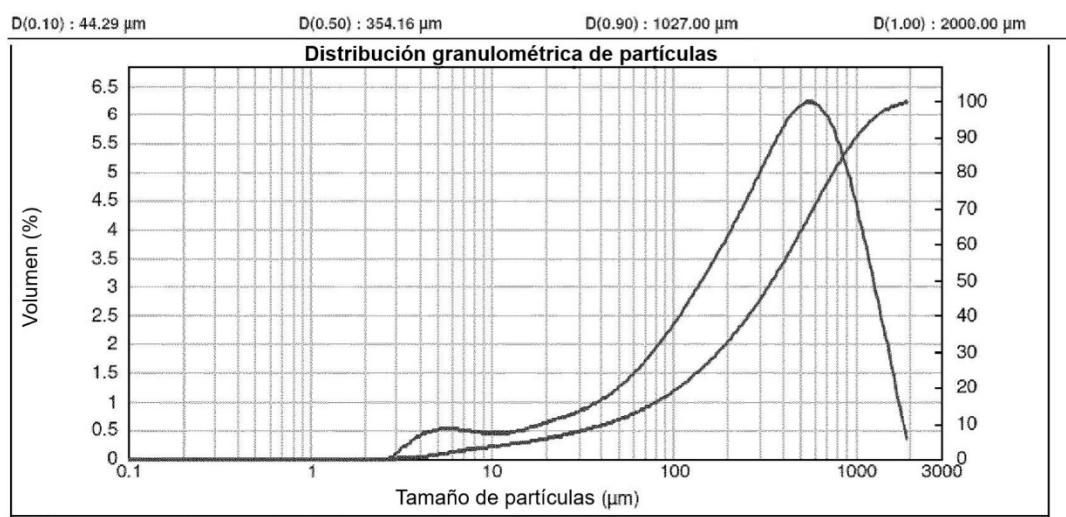


Figura 2

EPDM / NEGRO DE CARBÓN : X250

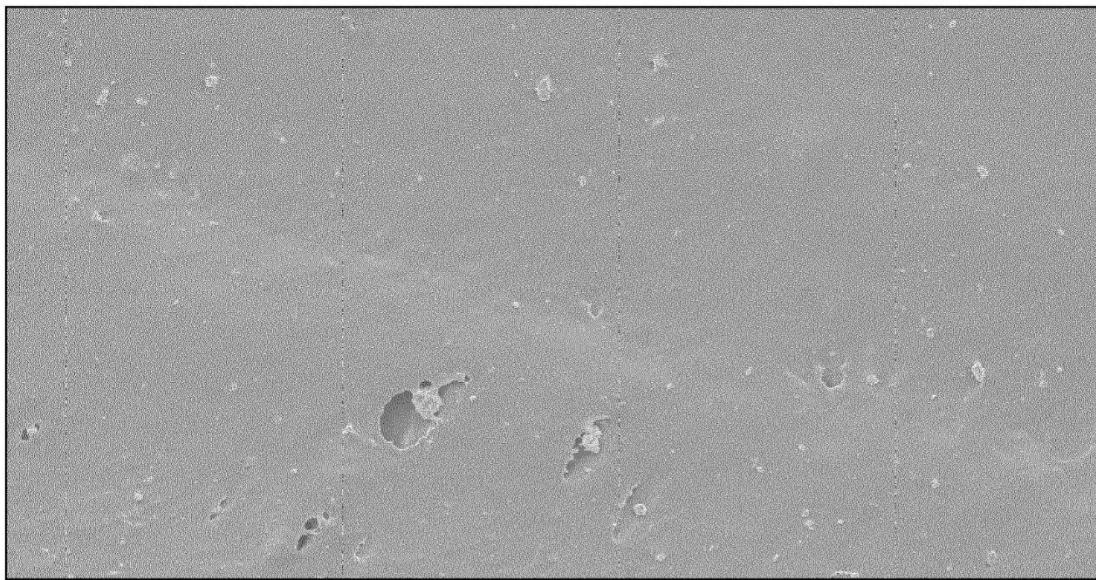


Figura 3

EPDM / Biolignine 40%: X250

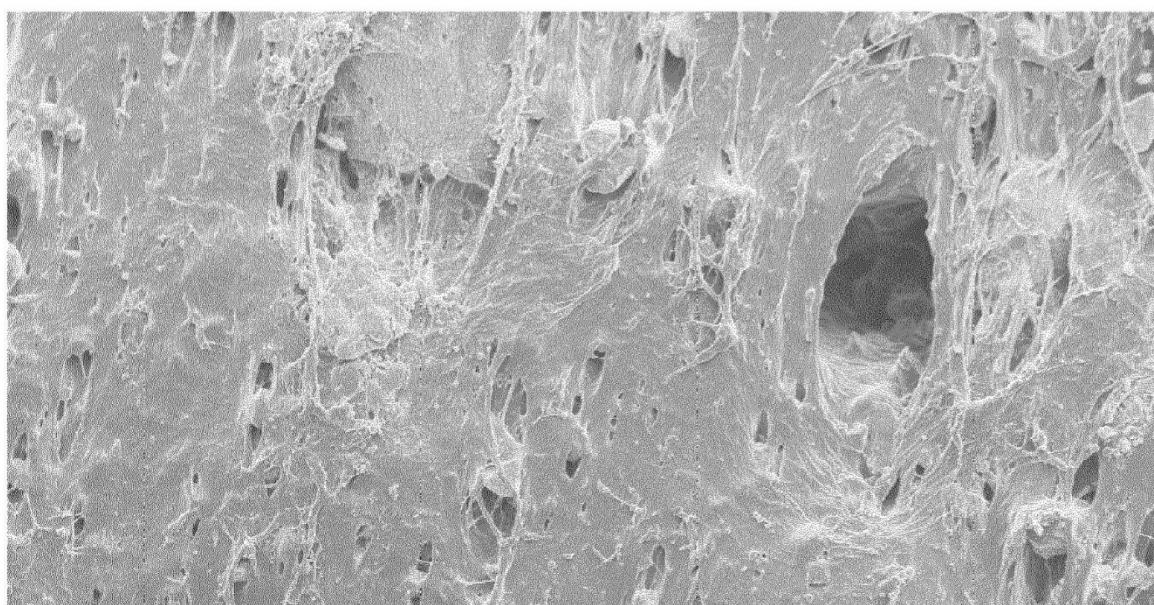


Figura 4

EPDM / Biolignine 60%: X250

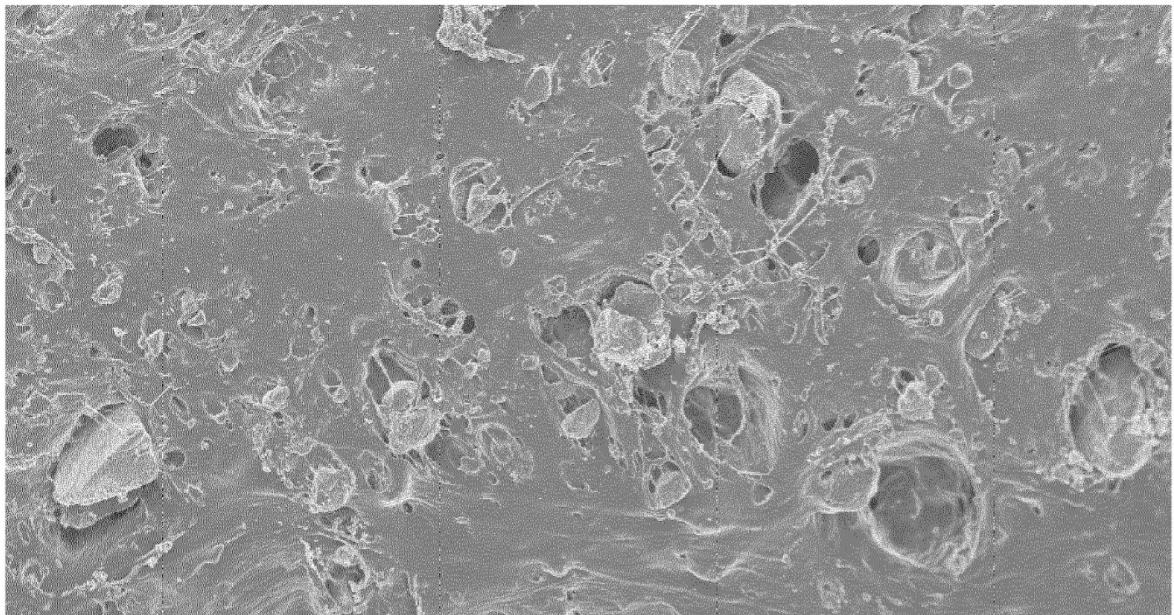


Figura 5

EPDM / Biolignine 100%: X250

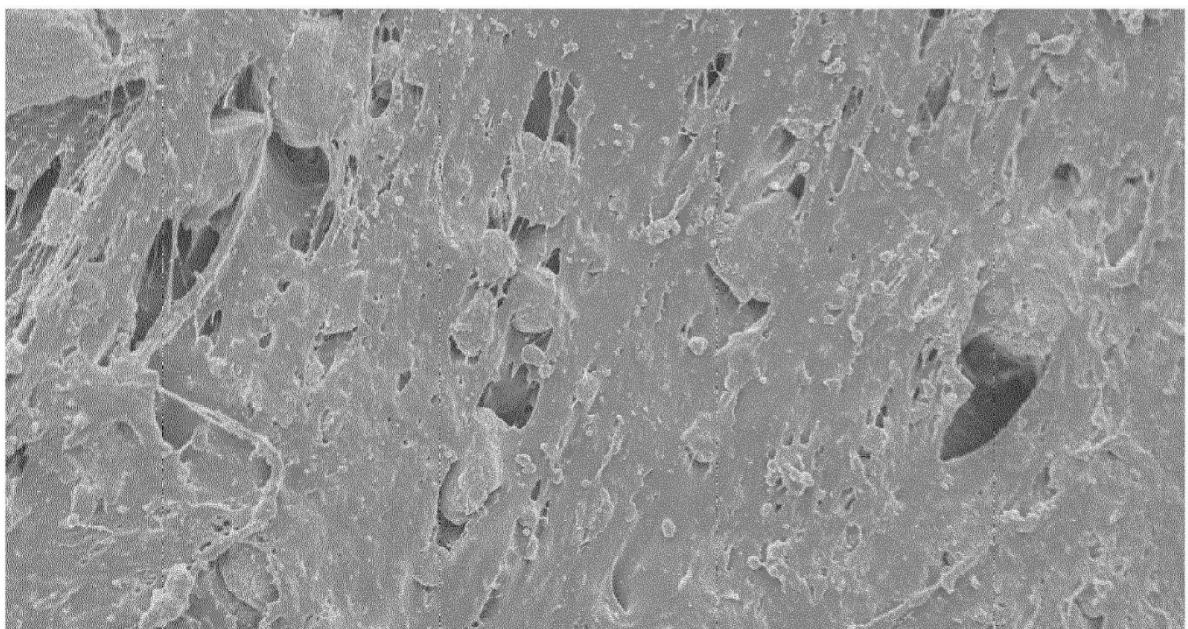


Figura 6