

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 469 192**

51 Int. Cl.:

**C08H 1/00** (2006.01)  
**C08H 1/02** (2006.01)  
**C08H 1/04** (2006.01)  
**C08L 89/00** (2006.01)  
**C08L 89/02** (2006.01)  
**C08L 97/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2011 E 11749869 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2593498**

54 Título: **Procedimiento para la elaboración de un polímero termoestable y dicho polímero termoestable**

30 Prioridad:

**13.07.2010 FR 1002946**

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

**17.06.2014**

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE PICARDIE JULES VERNE  
(100.0%)  
Chemin du Thil  
80025 Amiens Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**QUENEUDEC-T'KINT, MICHÈLE;  
HOUESSOU KOFFI, JUSTIN y  
MONTRELAY, NICOLAS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 469 192 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

Procedimiento para la elaboración de un polímero termoestable y dicho polímero termoestable

La invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de un agropolímero termoestable así como dicho polímero termoestable.

5 Este polímero encuentra una aplicación particular como ligante y puede servir en la elaboración de agromateriales compuestos.

10 La presente invención puede permitir la valorización de materias primas tales como la hemoglobina, especialmente procedentes de la matanza de animales, caseína, especialmente procedente de la leche o incluso extraída de tortas o de granos oleaginosos, o incluso de la gelatina proteína animal extraída después de la hidrólisis de materias primas ricas en colágeno. Estas materias primas accesibles en abundancia no están totalmente valorizadas hoy en día.

Se encuentra en el mercado de la hemoglobina en forma de polvo obtenido por atomización de sangre recogida durante la matanza de animales. Las cantidades recogidas anualmente son importantes pero no están totalmente tratadas. Ya es conocido del estado de la técnica utilizar hemoglobina o sangre para la elaboración de materiales.

15 Por ejemplo, la patente alemana DE -591.540 describe un procedimiento para la fabricación de materias artificiales a partir de proteínas tales como albúmina, sangre, queratina o de cola, resinas, gomas o aceites oxidables utilizados como ligantes. Estos ligantes se mezclan con limón y agua salada o endulzada. Las mezclas se conforman por compresión bajo tratamiento térmico, y si es necesario se endurecen mediante formaldehído en forma gaseosa o en disolución. Se añaden a las materias de la pasta papelera, derivados de celulosa, compuestos de boro, azufre u hollín. Se añade lodo o metales pesados extraídos del lodo o combinación de los mismos. Se deja que las materias evolucionen un cierto tiempo; se puede hacer esta maduración a vacío y si es necesario calentando hasta completa sequedad.

20

25 Se conoce igualmente de la patente francesa FR-2.850.374 un procedimiento de fabricación de un material compuesto a base de cemento y polvo de caucho, por espumación proteínica. La hemoglobina bovina se puede utilizar como agente espumante.

30 Se conoce igualmente de la patente francesa FR-2.935.375 la utilización de hemoglobina en polvo para la obtención de un ligante. El ligante se puede obtener mezclando la hemoglobina en polvo con vinagre u otra disolución de ácido acético. El ligante se obtiene por reacción entre la hemoglobina y el ácido, que conduce a la formación de un enlace de tipo amina sustituida con eliminación de una molécula de agua. El conjunto se somete a continuación a un tratamiento térmico moderado más en particular a temperaturas del orden de 70 a 90°.

La caseína es una proteína que se encuentra igualmente en abundancia y que contiene especialmente calcio y ácido fosfórico, la caseína puede ser procedente de la leche. Se atribuye igualmente el término caseína vegetal a una sustancia nitrogenada extraída de tortas, residuos de granos oleaginosos después de extracción de aceite.

El uso de caseína pura o asociada a la cal en pinturas o enlucidos es ya conocido.

35 La adición de cal tiene por objeto esencialmente la disminución del coste. Se señala igualmente el papel del pre-disolvente de la cal para la caseína bruta como amoníaco, carbonato de amonio, bórax, potasa. El empleo de ácidos puros y especialmente de ácido acético no diluido como pre-disolvente se señala igualmente.

La patente francesa FR-2.935.375 ya citada describe dicho procedimiento de fabricación de un ligante en el que se mezcla hemoglobina con un ácido. Según este procedimiento, la hemoglobina se puede reemplazar por caseína.

40 La gelatina es una proteína animal extraída después de la hidrólisis de materias primas ricas en colágeno. Siguiendo el tipo de hidrólisis, medio ácido o medio alcalino, se obtienen las gelatinas de tipo A o B. Cualquiera que sea el tipo de hidrólisis, la gelatina se extrae a continuación en agua caliente. Posee propiedades gelificantes, espesantes, emulsionantes, espumantes. Se puede utilizar para flocular partículas coloidales. Se vuelve insoluble en agua bajo la acción de formaldehído. El bicromato de potasio endurece la gelatina cuando se expone a la luz UV y se vuelve insoluble en agua.

45

50 Se conoce a partir de la patente francesa FR-02/00714 un procedimiento de obtención de un agromaterial a partir de gelatina. Consiste en mezclar la gelatina con un compuesto peptídico procedente de vegetal y con un disolvente (agua, glicerol, etanol...) y someter el tratamiento a un tratamiento por microondas. La mezcla puede contener igualmente un agente de hidrofobización y puede ser incluso teñido. Se pueden adicionar a la mezcla cargas minerales o vegetales antes de endurecimiento y se puede reforzar igualmente mediante fibras vegetales o no.

El objeto de la presente invención es proponer un procedimiento para la elaboración de un agropolímero termoestable cuyas realizaciones mecánicas se mejoran.

Otro objeto de la presente invención es proponer un procedimiento para la elaboración de un agropolímero que se puede obtener a partir de materias primas tales como caseína, hemoglobina o incluso gelatina.

Otros objetos y ventajas de la presente invención aparecerán a lo largo de la descripción que sigue que sólo se proporciona a modo ilustrativo y que no tiene por objeto limitarla.

5 También, la invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de un agropolímero termoestable en el que al menos:

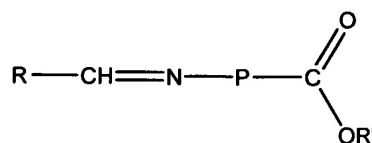
- se mezcla proteína en polvo, alcohol alifático de fórmula R'OH y aldehído de fórmula RCOH en medio ácido, eligiéndose R y R' independientemente entre radicales alquilo, más en particular entre radicales alquilo C1 a C4, tales como CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH- y (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>-;

10 - se termocomprime la mezcla para esterificar la función o las funciones ácido o ácidos carboxílicos terminales de la proteína y transformar la función o las funciones amina terminales de la proteína en imina.

Se entiende por el término proteína tal como se utiliza en la presente memoria las proteínas constituidas por una sola cadena proteínica así como las proteínas constituidas por varias cadenas proteínicas. Un ejemplo de una proteína constituida por varias cadenas proteínicas es la hemoglobina, que es de hecho un tetrámero constituido por dos cadenas α y dos cadenas β. Así, en el caso de una proteína constituida por varias cadenas proteínicas, las modificaciones se efectúan sobre todas las funciones amina y ácido carboxílico terminales.

15

La fórmula (I) más adelante ilustra las modificaciones al nivel de las funciones terminales de una cadena proteínica obtenida aplicando el procedimiento según la invención:



(I)

20 en la que:

P es dicha cadena proteínica sin funciones terminales,

R y R' se eligen independientemente entre radicales alquilo, más en particular entre radicales alquilo C1 a C4, tales como CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH- y (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>-;

25 Sin estar ligados por ninguna teoría los presentes autores creen que las modificaciones de las funciones terminales de la proteína pueden inducir a una reordenación de la cadena o las cadenas proteínicas en el espacio. No se excluye igualmente que ciertas cadenas laterales de la proteína reaccionen con alcohol y/o aldehído durante la aplicación del procedimiento de la invención.

30 El agropolímero obtenido según el procedimiento de la invención es un material termoestable. Resiste al fuego y a los agentes químicos (alcohol, acetona especialmente). Los materiales obtenidos pueden experimentar tratamientos mecánicos después de endurecimiento (aserrado, fresado).

Según las características opcionales tomadas solas o en combinación:

- la proteína se elige entre hemoglobina, caseína o incluso gelatina, preferiblemente la proteína es hemoglobina ;

- el alcohol alifático se elige entre etanol, propanol, 2-propanol, butanol o cualquier otro alcohol alifático ramificado o no, preferiblemente el alcohol alifático es etanol;

35 - el aldehído alifático se elige entre aldehído acético, propanal, butanal o cualquier otro aldehído alifático, preferiblemente el aldehído alifático es aldehído acético;

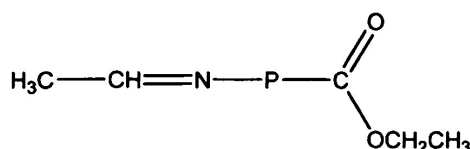
- se mezcla primero la proteína con alcohol, después se añade aldehído o alternativamente,

- se mezcla primero la proteína con aldehído, después se añade alcohol;

- la termocompresión se realiza a una temperatura comprendida entre 60 y 80°C, tal como 70°C;

40 - la termocompresión se realiza a una presión comprendida entre 5 MPa (50 bar) y 15 MPa (150 bar), tal como por ejemplo 10 MPa (100 bar);

- la duración de la etapa de termocompresión está comprendida entre 1 y 10 min, especialmente entre 2 y 6 min;
  - el procedimiento presenta una etapa suplementaria en la que se añade a la mezcla una carga mineral o vegetal, antes de termocompresión de la mezcla;
- 5
- la carga vegetal puede ser lignocelulósica, elegida del grupo de coproductos cerealistas, productos de desfibrado del lino o del cáñamo, pulpas de remolachas, productos procedentes de la explotación forestal,
  - las proporciones en masa en la mezcla (proteína, alcohol, aldehído) son:
    - proteína entre 60% y 80%, especialmente 70%,
    - alcohol entre 10% y 20%, especialmente 15%,
    - aldehído entre 10% y 20%, especialmente 15%.
- 10
- La invención se refiere igualmente a un agropolímero termoestable obtenido según el procedimiento según la invención.
- El procedimiento según la invención y el polímero encuentran una aplicación particular en el campo de la construcción, el transporte, el embalaje, electrónico, del mobiliario y del juguete.
- 15
- La invención se comprenderá mejor con la lectura de la siguiente descripción acompañada de los dibujos adjuntos entre los cuales:
- la figura 1 es una tabla representativa de las características fisicomecánicas de diferentes formulaciones termocomprimidas a 70°C durante 6 minutos, realizados los ensayos de tracción 5 días después de la termocompresión,
- 20
- la figura 2 es una tabla representativa de las características fisicomecánicas de las diferentes formulaciones termocomprimidas a 70°C durante 6 minutos, realizados los ensayos de tracción 83 días después de la termocompresión,
  - la figura 3 es una tabla representativa de la influencia de las fibras vegetales comparadas con la fibra de vidrio,
  - la figura 4 representa una tabla representativa del efecto del envejecimiento del material.
- 25
- También, la invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de un agropolímero termoestable especialmente agropolímero en el que al menos:
- se mezcla una proteína en polvo con un alcohol alifático de fórmula R'OH y un aldehído de fórmula RCOH en medio ácido, eligiéndose R y R' independientemente entre radicales alquilo, más en particular entre radicales alquilo C1 a C4, preferiblemente entre:
- CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH- y (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>-;
- 30
- se termocomprime la mezcla para esterificar la función o las funciones ácido carboxílico terminal de la proteína y transformar la función o las funciones amina terminal de la proteína en imina. Según una variante del procedimiento de la invención, el alcohol es etanol y el aldehído es aldehído acético (etanal). R es entonces CH<sub>3</sub> y R' es CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Se obtiene pues un derivado de fórmula (Ia):



(Ia)

- 35
- Según un premier modo de realización, la proteína es hemoglobina, el alcohol es etanol y el aldehído es aldehído acético (etanal). R es entonces CH<sub>3</sub> y R' es CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Como se indicó anteriormente las modificaciones químicas se efectúan sobre cada una de cuatro cadenas proteínicas de la hemoglobina.
- De manera general, la mezcla se puede acidificar por adición de ácidos, especialmente ácidos minerales tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico.
- 40
- El ácido desempeña el papel de catalizador y favorece el ataque nucleófilo del oxígeno de la función alcohol, que permite obtener una especie protonada. El proseguimiento de la reacción conduce a una condensación entre la parte

carbonada de la proteína, especialmente de la hemoglobina y la función alcohol y a la obtención de la función éster aminado. Esta parte proteínica, especialmente de la hemoglobina, policondensada por alcohol (etanol) permite conferir a la molécula una liposolubilidad que permite la obtención de una mezcla muy homogénea muy lisa (sin formación de grumos).

5 Según este primer modo de realización, el procedimiento puede presentar las etapas siguientes:

a) a la hemoglobina en polvo se añade etanol preferiblemente en las proporciones 7/1,5 en masa y se homogeniza,

b) se añaden a esta mezcla unas gotas (3 a 4 gotas de ácido, especialmente ácido sulfúrico concentrado o diluido) y se homogeniza de nuevo. Cuando se añaden gotas de ácidos, se debe observar una ligera liberación de humo.

10 c) a esta mezcla, se añade etanal, preferiblemente en las proporciones 7/1,5/1,5 (proporción en masa de hemoglobina/etanol/etanal) y se mezcla,

d) la mezcla se pone a continuación en un molde metálico que se pone sobre el platillo de una termoprensa. Por aproximación, los platillos de la prensa vienen a comprimir la mezcla que se ablanda y coge la forma de la impresión,

15 e) la mezcla se mantiene a presión por ejemplo a 70°C entre 5 y 15 MPa (50 y 150 bar), por ejemplo 10 MPa (100 bar) durante el tiempo de la reacción de reticulación (de 2 a 6 minutos). Cuando esta reacción de reticulación termina, los platillos se apartan para quitarlos y la pieza se libera.

Eventualmente, la mezcla se puede efectuar en órdenes diferentes, o en el orden hemoglobina/etanol/etanal (H.E.A) tal como se describió precedentemente, o en el orden hemoglobina/etanal/etanol (H.A.E). Sin embargo, es preferible referente a la realización de deformación en la ruptura del ligante, añadir etanol antes de etanal como se verá en los ejemplos.

20 El procedimiento puede presentar, además, la adición de partículas vegetales (por ejemplo fibras, harina, granulados) y/o minerales (por ejemplo, vermiculita, talco, mica, cargas silíceas) antes de la termocompresión para obtener agromateriales compuestos en los cuales la mezcla hemoglobina/etanol-aldehído acético reticulado sirve de ligante. Desde luego, se puede añadir un colorante para teñir el producto acabado.

25 Los productos obtenidos son termoestables (véanse las realizaciones mecánicas de los ejemplos ilustrados en las tablas 1 a 4). Resisten al fuego, al agua y a los agentes químicos (alcohol, acetona especialmente). Los materiales obtenidos pueden experimentar tratamientos mecánicos después de endurecimiento (aserrado, fresado).

30 La carga lignocelulósica se puede elegir especialmente del grupo de coproductos cerealistas (por ejemplo, pajas, procedentes de silos, pajas menudas de cereales, fardos) de los productos de desfibrado del lino o cáñamo (por ejemplo, agramizas de lino, chenevotte, polvos de trilla) pulpas de remolachas, pajas o pajas menudas de colza o cualquier otro coproducto lignocelulósico procedente de actividades agrícolas o que crecen de modo salvaje. La carga puede provenir igualmente de la explotación forestal.

35 La invención encuentra una utilización del procedimiento y del polímero especialmente agromaterial en el campo de la construcción, del transporte, el embalaje, el equipo electrónico o las tecnologías de comunicación (tales como, por ejemplo, soporte de chips, circuitos impresos, cajas de teléfono u otros aparatos electrónicos), el juguete, el mobiliario.

40 Ahora se describen con detalle diferentes ejemplos de la invención para la que la proteína es hemoglobina, el alcohol alifático es etanol y el aldehído es etanal. Estos ejemplos se numeran 1 a 2 y 5 a 11. Los ejemplos numerados 3, 4 y 12 no son objeto de la invención de la presente solicitud. Estos ejemplos 3, 4 y 12 no se conocen, sin embargo, del estado de la técnica, según información del autor. Tienen por objeto ilustrar el efecto de sinergia entre alcohol alifático, aldehído y proteína, en el procedimiento según la presente solicitud, que permite la obtención de polímeros de realizaciones mecánicas altas. Los ejemplos 13 y 14 corresponden respectivamente a la sustitución de hemoglobina por gelatina y caseína en el ejemplo 1.

Las realizaciones mecánicas de diferentes ejemplos se ilustran en las tablas 1 a 4.

En las tablas 1 y 2 se utilizan las siguientes abreviaturas:

45 - H representa hemoglobina,

- Gel representa gelatina,

- Cas representa caseína,

- E representa etanol,

- A representa etanal,

- AS representa ácido sulfúrico,
- FE representa fibras no tratadas,
- FM representa fibras mercerizadas,
- Fac representa fibras acetiladas, tratadas mediante ácido acético,
- 5 - Fcap representa fibras tratadas mediante ácido caprílico,
- Fver representa fibras de vidrio,
- HEA indica que la hemoglobina se ha mezclado con etanol, antes de añadir etanol,
- HAE indica que la hemoglobina se ha mezclado con etanol, antes de añadir etanol,
- Gel/E/A indica que la gelatina se ha mezclado con etanol antes de añadir etanol,
- 10 - Cas/E/A indica que la caseína se ha mezclado con etanol antes de añadir etanol,
- HEA (X/Y/Z) indica X% de hemoglobina, Y% de etanol y Z% de etanol (en masa).

Las curvas de tracción de las figuras 1 y 2 ilustran en ordenadas el esfuerzo aplicado y en abscisa el alargamiento.

Ejemplo 1 (E1):

- 15 Se mezclan 70 g de hemoglobina pulverulenta con 15 g de etanol en presencia de ácido sulfúrico concentrado (3 gotas) siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Se añaden a continuación 15 g de etanol y se somete el conjunto a una termocompresión (70°C, 10 MPa (100 bar)) durante 6 minutos. Las características mecánicas obtenidas a los 5 días (después de termocompresión) se proporcionan en la tabla 1 de la figura 1. Como se ilustra en la tabla 4 de la figura 4, el envejecimiento mejora las características mecánicas.

Ejemplo 2 (E2):

- 20 Las cantidades másicas quedan iguales que en el ejemplo 1, se añade en primer lugar etanol, después etanol, siempre en medio ácido. Las características obtenidas a los 83 días son poco diferentes salvo en lo que se refiere a la deformación en la ruptura, ésta es mucho más débil cuando se añade primero etanol antes de alcohol.

Ejemplo 3 (E3.0, E3.1):

- 25 Este ejemplo no ilustra la invención. Para apreciar, sin embargo, los efectos del etanol solo con hemoglobina (sin aldehído). Una mezcla, de 70 g de hemoglobina y 30 g de etanol se prepara así en presencia de 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado, se somete a un tratamiento en termocompresión idéntico al del ejemplo de la figura 1. Se observa una caída de la resistencia a la tracción y del módulo elástico. En cambio, la deformación en la ruptura y la resistencia a los choques permanecen altas (ejemplo E3.0 en la tabla 1). Se observa en presencia de fibras mercerizadas (ejemplo E.3.1) una ligera disminución del módulo de tracción y alargamiento, así como un ligero aumento de la continuidad de tracción y de la resistencia al choque de charpy.
- 30

Ejemplo 4 (E4):

- 35 Este ejemplo no ilustra igualmente la invención pero permite, sin embargo, apreciar los efectos de etanol solo con hemoglobina (sin alcohol). Una mezcla de 70 g de hemoglobina y 30 g de etanol se prepara así en presencia de 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Esta mezcla se somete a un tratamiento en termocompresión idéntico al del ejemplo de la figura 1. Se observa un aumento de la resistencia a la tracción y del módulo elástico. En cambio, la deformación en la ruptura y la resistencia a los choques disminuyen considerablemente (ejemplo E4 en la tabla 1 de la figura 1).

Ejemplo 5 (E5):

- 40 A la mezcla del ejemplo 1, se añaden 2 g de estopas de lino no tratadas (fibras unidireccionales). Se observa una bajada de todos los valores de las magnitudes mecánicas estudiadas (tabla 1).

Ejemplo 6 (E6):

- 45 A la mezcla del ejemplo 1, se añaden 2 g de estopas mercerizadas (fibras en posición ortogonal) siguiendo un procedimiento conocido (acción de NaOH sobre la celulosa dando lugar a saponificación). Se observan pocas acciones sobre las realizaciones mecánicas si no hay una disminución importante de la deformación en la ruptura (tabla 1).

Ejemplo 7 (E7):

A la mezcla del ejemplo 1, se añaden 2 g de estopas acetiladas (fibras unidireccionales) siguiendo un procedimiento conocido (acción del anhídrido acético que permite injertar un grupo acetilo sobre los grupos OH de fibras vegetales). El módulo de tracción aumenta considerablemente y la deformación en la ruptura es aproximadamente 4 veces más débil que en el ejemplo 1 (tabla 1).

5 Ejemplo 8 (E8):

A la mezcla del ejemplo 1, se añaden estopas acetiladas (fibras en posición ortogonal) por acción del ácido acético. A los 83 días, la resistencia a la tracción aumenta, el módulo aumenta considerablemente. El material permanece dúctil pero la deformación en la ruptura se divide por aproximadamente 6.

Ejemplo 9 (E9):

- 10 A la mezcla del ejemplo 1, se añaden estopas acetiladas (fibras en posición ortogonal) por acción de ácido caprílico. Se constata, con respecto a una acetilación por ácido acético, un ligero aumento de la resistencia a la tracción pero una disminución del módulo. La deformación en la ruptura permanece sensiblemente idéntica.

Ejemplo 10 (E10):

- 15 Como comparación, las estopas se reemplazan por fibras de vidrio tejidas en las mismas proporciones másicas (70 g de hemoglobina, 15 g de etanol, 15 g de etanal, 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado, 2 g de fibras de vidrio). La resistencia a la tracción así como el módulo elástico aumentan. La deformación en la ruptura disminuye y la deformación plástica se reduce considerablemente.

Ejemplo 11 (E11.0, E11.1, E11.2, E11.3):

- 20 Habiéndose introducido los componentes en el orden hemoglobina, aldehído, etanol en vez de hemoglobina, etanol, aldehído, en las mismas proporciones y en presencia de ácido sulfúrico concentrado que en el ejemplo 1, se observa igualmente en presencia de fibras un aumento de la resistencia a la tracción (E11.0, E11.2, E11.3), salvo en el caso de un tratamiento con ácido caprílico (E11.1), un aumento más o menos importante del módulo de tracción, una disminución de la deformación en la ruptura salvo en el caso de una acetilación por ácido acético (E11.2). En todos los casos, la deformación plástica existe.

25 Ejemplo 12 (E12.0, E12.1):

- 30 Este ejemplo no es representativo de la invención. Se mezclan 70 g de hemoglobina y 30 g de etanal, al que se añaden 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado. A esta mezcla se añaden fibras acetiladas por diferentes reactivos. La acetilación por anhídrido acético es la más competente en lo que se refiere a la resistencia a la tracción a los 83 días (E12.0). Los módulos elásticos permanecen altos incluso en lo que se refiere a los productos fibrados por estopas tratadas con ácido caprílico (E12.1). Las deformaciones en la ruptura permanecen débiles en todos los casos. El dominio plástico es casi-inexistente.

Según otro modo de realización, la proteína puede ser caseína, el alcohol es etanol y el aldehído es aldehído acético.

Según otro modo de realización, la proteína puede ser gelatina, el alcohol etanol, el aldehído es aldehído acético.

- 35 Según otro modo de realización, el aldehído puede ser aldehído acético y el alcohol 2-propanol.

Naturalmente, se podría haber considerado otros modos de realización sin apartarse, sin embargo, del ámbito de la invención definido por las reivindicaciones más adelante.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la elaboración de un agropolímero termoestable en el que al menos:
  - se mezcla una proteína en polvo, un alcohol alifático de fórmula R'OH y un aldehído alifático de fórmula RCOH, en medio ácido, eligiéndose R y R' independientemente entre radicales alquilo;
- 5 - se termocomprime la mezcla para esterificar la función o las funciones ácido carboxílico terminal de la proteína y transformar la función o las funciones amina terminal de la proteína en imina.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la proteína se elige entre hemoglobina, caseína, gelatina.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el alcohol alifático se elige entre etanol, propanol, 2-propanol.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el aldehído alifático se elige entre aldehído acético, propanal, butanal.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se mezcla primero la proteína con alcohol, después se añade aldehído.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se mezcla primero la proteína con aldehído, después se añade alcohol.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la termocompresión se realiza a una temperatura comprendida entre 60°C y 80°C, tal como por ejemplo 70°C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la termocompresión se realiza a una presión comprendida entre 5 MPa (50 bar) y 15 MPa (150 bar), tal como por ejemplo 10 MPa (100 bar).
- 20 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la duración de la etapa de termocompresión está comprendida entre 1 min y 10 min, más en particular entre 2 min y 6 min.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se añade a la mezcla una carga, mineral o vegetal, antes de termocompresión de la mezcla.
- 25 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la carga vegetal es lignocelulósica, elegida del grupo de coproductos cerealistas, productos de desfibrado del lino o cáñamo, pulpas de remolachas.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en las proporciones en masa en la mezcla (proteína, alcohol, aldehído) son:
  - proteína entre 60% y 80%, especialmente 70%,
  - alcohol entre 10% y 20%, especialmente 15%,
- 30 - aldehído entre 10% y 20%, especialmente 15%.
13. Agropolímero termoestable obtenido según el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Utilización del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 o del polímero según la reivindicación 13 en el campo de la construcción, transporte, embalaje, electrónico, mobiliario.



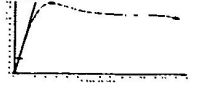
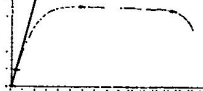
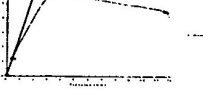
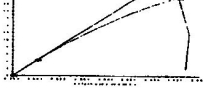
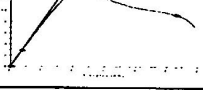

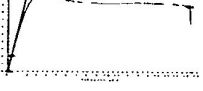


Composición	Tracción			Curvas de tracción	Mas Vol (g/cm <sup>3</sup> )	Resist. choque (char) (kJ/m <sup>2</sup> )
	$\sigma_{m\acute{a}x}$ MPa	Módulo (E) MPa	Deformación en la ruptura(%)			
<b>E1</b> : H/E/A (70/15/15) +AS	13	804,031	22		1,18	69,48
<b>E3.0</b> : H/E/A (70/30/0) + AS	4,9	462,617	18,57			53,13
<b>E3.1</b> : H/E/A (70/30/0) +FM+AS	5,5	385,791	15,38		1,097	55,25
<b>E4</b> : H/E/A (70/0/30) +AS	19,85	3523,319	0,73		1,098	2,54
<b>E7</b> : H/E/A (70/15/15) + FA + AS	13,93	1286,85	5,97		1,195	54,2
<b>E5</b> : H/E/A (70/15/15) + FE + AS	8	685,142	20,57		1,21	18,89
<b>E6</b> : H/E/A (70/15/15) +FM +AS	12,1	969,42	3,18		1,164	53,9
<b>E13</b> : Gel/E/A (70/15/15)	15,1	4592,806	0,4		1,15	1,21
<b>E14</b> : Cas/E/A (70/15/15)	14,7	2215,235	0,8		1,16	1,53

Fig.1

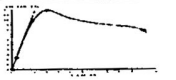

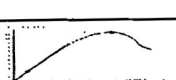

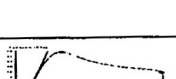
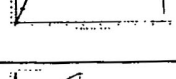
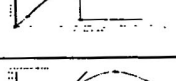

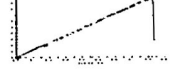
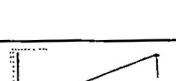

	Tracción			Curvas Obtenidas en tracción	Masa Vol (g/cm <sup>3</sup> )
	$\sigma$ máx MPa	Módulo (E) MPa	Deformación en la ruptura (%)		
<b>E2</b> : H/A/E (70/15/15) +AS	18,83	1530,064	7,77		1,17
<b>E11.0</b> : H/A/E (70/15/15) + Fac +AS	20,74	2299,477	4,8		1,125
<b>E9</b> : H/E/A (70/15/15) Fac+AS	23,81	1673,834	3,4		1,133
<b>E11.1</b> : H/A/E (70/15/15) +Fcap+AS	17,28	1627,243	4,0		1,140
<b>E11.2</b> : H/A/E (70/15/15)+ Fac+AS	21,76	1647,601	9,5		1,133
<b>E10</b> : H/E/A (70/15/15) Fver +AS	29,49	2370,529	2,3		1,158
<b>E11.3</b> : H/A/E (70/15/15) Fver + AS	24,35	1566,948	2,5		1,149
<b>E12.0</b> : H/A/E (70/30/0) + Fac+AS	19,33	3465,299	0,7		1,006
<b>E12.1</b> : H/A/E (70/30/0) + Fcap+AS	16,55	2915,430	0,6		1,074
<b>E1</b> : H/E/A (70/15/15) +AS	20,368	1460,443	18,25		1,19
<b>E8</b> : H/E/A (70/15/15) + Fac + AS	22,894	2041,402	3,3		1,125

Fig.2

Form	E1 :	E7 :	E9 :	E10 :
<b>P. Meca</b>				
<b>Deform. Rup. (%)</b>	18,25	3,3	3,4	2,3
<b>Resistencia a tracción (MPa)</b>	20,37	22,89	23,81	29,49
<b>Módulo (MPa)</b>	1460,44	2041,4	1673,8	2370,5
<b>Masa Vol (g/cm<sup>3</sup>)</b>		1,125	1,133	1,158

Fig. 3

Formulaciones	Tracción (5 días)			Tracción (83 días)		
	Deformación en ruptura (%)	Resistencia a tracción o tensión máx (MPa)	Resistencia a deformación o Módulo (MPa)	Deformación en ruptura (%)	Resistencia a tracción o tensión máx (MPa)	Resistencia a deformación o Módulo (MPa)
<b>E1 :</b>	22,00	13,00	804,03	18,25	20,37	1460,44
<b>E7 :</b>	5,97	13,93	1286,85	3,30	22,89	2041,40

Fig. 4