

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 801**

51 Int. Cl.:

C08J 9/12 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C08J 9/08 (2006.01)

C08H 7/00 (2011.01)

C07G 1/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2013 PCT/EP2013/051378**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13110729**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2013 E 13701437 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2807212**

54 Título: **Espumas compuestas por polímeros a base de lignina/derivados del furano y su procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

24.01.2012 AT 772012
06.07.2012 AT 7532012

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

25.09.2017

73 Titular/es:

LENZING AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Werkstrasse 2
4860 Lenzing, AT

72 Inventor/es:

TONDI, GIANLUCA;
EBNER, MICHAEL;
WIELAND, STEFANIE;
LINK, MARTIN y
KOLBITSCH, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

ARPE FERNÁNDEZ, Manuel

ES 2 633 801 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

Espumas compuestas por polímeros a base de lignina/derivados del furano y su procedimiento de fabricación

5 **ALCANCE DE LA INVENCIÓN**

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas consistentes en polímeros naturales a base de lignina-furano.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

La lignina es el polímero aromático orgánico más común, al encontrarse en todas las plantas vasculares, y se trata de un polímero con un elevado peso molecular, que está formado a base de derivados del ácido cinámico. Los componentes del alcohol coniferílico, p-cumarílico y sinapílico forman una estructura ramificada tridimensional.

15 En la industria papelera y de la fabricación de pulpa se obtienen grandes cantidades de lignina durante el proceso químico de obtención de pasta de papel a partir de la madera y de otros materiales vegetales. Hasta ahora, la utilización de la lignina se había limitado esencialmente a la recuperación de la energía en una planta de incineración, cuya finalidad principal consiste en el reciclado de los productos químicos utilizados para la fabricación de la pulpa y que se encuentran en suspensión en las aguas residuales. Esta suspensión en las aguas residuales también se denomina licor de cocción.

20 En algunos casos, la suspensión de derivados de la lignina y de productos químicos procedentes de la fabricación de la pulpa se descarga en las aguas de ríos y mares, sin someterse a una limpieza preliminar, lo que representa una importante carga para el medio ambiente. La finalidad de la presente invención consiste en utilizar la lignina, que es el producto residual procedente de la industria del papel y de la pulpa.

25 Ya se han descubierto otros procedimientos alternativos de dotar de valor añadido a los derivados de la lignina procedentes de los licores negros y otros licores de cocción generados en la industria de la pasta de papel. No obstante, la importancia económica de estos procedimientos resulta modesta. Algunas investigaciones conocidas ya se ocupan de la obtención de polímeros a partir de las ligninas. Los antecedentes se encuentran en la formación de la lignina en la naturaleza, que tiene lugar mediante polimerización biosintética de precursores del alcohol cinámico.

30 A lo largo de la digestión de la madera y del material vegetal, durante la producción de la pasta de papel, los polímeros de la lignina se rompen en fragmentos que se corresponden con los obtenidos mediante un proceso de degradación natural. Entre estos fragmentos del polímero original se encuentra el fenilpropano, que comprende grupos reactivos. Estos son capaces de desencadenar las reacciones de repolimerización, y constituyeron el punto de partida de las investigaciones anteriormente mencionadas en relación con la utilización de la lignina.

35 Durante mucho tiempo ya se ha investigado acerca de la reacción de las ligninas con aldehídos para formar resinas de fenol-formaldehído. Se ha estudiado particularmente una sustitución parcial del fenol por derivados de la lignina, pero hasta el momento no se han obtenido resultados satisfactorios. Se ha demostrado que la principal razón para esta falta de éxito es la baja reactividad de la lignina o de los fragmentos poliméricos de la misma. La baja reactividad da lugar a unos entrecruzamientos inadecuados de los fragmentos de lignina, lo que explica sus deficientes propiedades adherentes. Los derivados del Furano, como el alcohol furfurílico y el furfural, son compuestos orgánicos consistentes en un anillo furano sustituido. Por lo general, estos productos son solubles en agua y en muchos disolventes orgánicos. A escala industrial, el alcohol furfurílico se obtiene mediante la reducción catalítica del furfural, que se obtiene por hidrólisis de hemicelulosas. Los principales productos de partida para la obtención de furfural son las mazorcas de maíz y el bagazo de la caña de azúcar. La reactividad del alcohol furfurílico se incrementa fuertemente a medida que disminuye el pH. En un medio fuertemente ácido, se produce una rápida polimerización, mientras que un medio débilmente ácido causa una polimerización lenta. La polimerización también puede acelerarse mediante una alta temperatura. A nivel industrial, el alcohol furfurílico se ha empleado hasta ahora como disolvente para la fabricación de resinas y adhesivos, y como agente humectante, o para la modificación química de la madera.

40 Ya se han dado a conocer compuestos formados por lignina pretratada y plastificada y alcohol furfurílico activado, utilizados como adhesivos. El anhídrido maléico que contienen estos compuestos puede reaccionar a la vez como reactivo y como catalizador (Guigo *et al.*, 2010).

También se dispone como una patente (US 6747076 B2) de soluciones comparables que contienen anhídrido maleico. En este caso, los iones metálicos, como el hierro o el zinc son los principales responsables de la formación de unos entrecruzamientos adecuados con la madera.

45 El documento US 3 919 127 A describe una patente obtenida a partir de derivados de furano, lignina y n-hexano como agente de expansión.

La presente invención hace referencia a la formación de resinas de policondensación entre derivados de furano y lignina en un medio ácido, que forman una estructura similar a la espuma cuando se añade agua como agente de expansión.

60 Por tanto, la presente invención presenta una espuma de polímero compuesta por lignina y un derivado del furano seleccionado entre los componentes del grupo formado por el alcohol furfurílico y el furfural, utilizada como componente para la formación de matrices, que se puede obtenerse mediante policondensación catalizada por ácido y la expansión de la lignina y del derivado del furano, utilizándose en la misma el agua como agente de expansión.

65 En una realización preferida, la espuma conforme a la invención es una espuma rígida.

La espuma resultante se puede obtener con la ayuda de diversos efluentes de papel no tratados, concretamente licores de cocción obtenidos del proceso de fabricación de la pulpa, que contienen una elevada proporción de lignina.

5 El término "licor de cocción", en este caso, se refiere al licor de cocción obtenido durante el proceso químico de fabricación de pulpa de madera y de otros materiales vegetales tras su separación de la pulpa. Este licor de cocción puede originarse mediante el denominado proceso de sulfito (es decir, licor de cocción de sulfito, licor marrón o rojo) o mediante el proceso kraft (es decir, licor negro). En este caso, se prefiere siempre el licor de cocción espesado, también conocido como licor espesado. En principio, también es posible utilizar el licor de cocción no diluido, también conocido como licor débil.

10 Además, también puede pensarse en la obtención y utilización de lignina procedente de otros procesos de fabricación de pulpa, como el organosolv, u otros proceso de biorefinería.

En principio, cualquier lignina resulta adecuada para su uso con esta invención, por ejemplo, la lignina que se ha concentrado, aislado y opcionalmente purificado en procesos anteriores.

Preferiblemente, la espuma de polímero según la invención contiene al menos un 20% en peso de lignina.

15 El procedimiento según la invención comprende tan sólo tres etapas: mezcla de los ingredientes, adición del catalizador ácido y el polímero y formación de la espuma mediante un aporte de energía.

Entre los derivados más adecuados del furano se encuentran, por ejemplo, el alcohol furfúrico y el furfural.

20 Dado que el derivado del furano se utiliza como reactivo en un medio ácido, la baja reactividad de la lignina no representa un problema. El polímero formado a partir de esta copolimerización resulta rígido y estable. Se obtiene cuando el sustrato de lignina en solución acuosa y el derivado del furano, como el alcohol furfúrico, por ejemplo, se mezclan para obtener una suspensión homogénea que se somete a curado en condiciones ácidas. Mediante la energía suministrada, se consigue la formación de una espuma mediante evaporación.

También es posible mezclar aditivos, que deben dosificarse conforme a los requisitos deseados de la espuma. Entre los aditivos que resultan útiles para la generación de un polímero más estable, por ejemplo, se encuentran el poliuretano, las resinas aminoplásticas y los adhesivos fenólicos o isocianatos.

25 Los aldehídos de cadena corta (por ejemplo, formaldehído, glioxal) reducen el tiempo de polimerización y de este modo refuerzan la estructura, al aumentar la densidad. La adición de tensioactivos iónicos o no iónicos altera la geometría de la célula y por tanto, la afinidad con el agua. Pueden añadirse aceites, ceras, polietilenglicol, alcohol de polivinilo y otros compuestos hidróxidos de cadena larga para facilitar la mezcla homogénea de la suspensión. La adición de boro o de fósforo aumenta la resistencia al fuego. Pueden utilizarse ingredientes sólidos (por ejemplo, harina de madera, fibra de algodón, celulosa) para reducir el precio o mejorar algunas propiedades específicas. En una realización preferida, la espuma de polímero con arreglo a la invención, tal como se describe en este documento contiene al menos, por tanto, una carga y/o un aditivo.

35 La figura 1 muestra el tiempo de curado del compuesto de lignina-alcohol furfúrico en función de la cantidad de catalizador utilizado a diversas temperaturas ($T1 < T2 < T3 < T4$).

El polímero resultante puede compararse a las espumas de polímeros basadas en el tanino. Estas se han desarrollado en diversos estudios a lo largo de los últimos cuatro años, y se han descrito en detalle. Las características más importantes de las espumas a base de taninos son las siguientes:

- Resistencia al fuego
- 40 – Buenas propiedades de aislamiento térmico y frente al ruido aéreo
- Elevada afinidad con el agua
- Estabilidad química
- Absorción metálica

45 Asimismo, las espumas a base de taninos muestran una carbonización estable y uniforme. Por este motivo, estos materiales también se pueden utilizar como materiales de partida para las espumas de carbón.

Debido a estas propiedades, estas espumas a base de tanino pueden utilizarse, entre otras cosas, como materiales aislantes térmicos o acústicos, paneles de protección antiincendio, absorbentes de impactos, absorbentes de agua o disolventes, material de partida para espumas de carbón, material de soporte para catalizadores y material de relleno o envasado.

50 Desde un punto de vista químico, la lignina y los taninos condensados son comparables, ya que ambos sustratos están formados por compuestos aromáticos de elevado peso molecular, con grupos hidroxilos reactivos. De todo esto puede concluirse que la mayoría de las propiedades de las espumas a base de taninos son igualmente aplicables a las espumas a base de lignina. No obstante, la escasa reactividad de la lignina requiere una amplia modificación de la formulación y la producción: la energía que ha de aportarse o la cantidad de catalizador que ha de añadirse deben incrementarse drásticamente, y la proporción del derivado del furano, concretamente de alcohol furfúrico o furfural, así como la sustancia fenólica, han de reajustarse. Asimismo, puede darse cualquier proporción de mezcla entre los taninos condensados y la lignina.

La lignina puede obtenerse de forma significativamente más fácil que el tanino, y está disponible en grandes cantidades, además de como producto residual de procesos de producción industrial perfectamente conocidos. La ventaja de esta invención es que, sorprendentemente, se ha encontrado una forma de utilizar la lignina para la aplicación según la invención.

60 La presente invención también facilita un procedimiento para la fabricación de una espuma de polímero a partir de lignina, de un derivado del furano, por ejemplo, alcohol furfúrico o furfural, como un componente de formación de matrices, y un agente de expansión, que comprende las siguientes etapas:

65 (a) preparación de una mezcla que contiene lignina, el derivado del furano y agua, como agente de expansión; y

(b) mezcla de un catalizador ácido; y

(c) policondensación exotérmica y expansión, mediante el aporte de energía externa, para formar una espuma de polímero.

5 La policondensación y la expansión tienen lugar de forma sustancialmente paralela, es decir, simultáneamente. No obstante, y de acuerdo con las condiciones iniciales, puede iniciarse en primer lugar la policondensación, y la expansión – en función, entre otras variables, del agente de expansión utilizado – puede iniciarse un poco más tarde.

Preferiblemente, la mezcla de la etapa (a) contiene al menos un 20% en peso, y preferiblemente entre un 20 y un 70% en peso de lignina.

10 En otra realización preferida, la mezcla de la etapa (a) contiene de un 10 a un 50% en peso del derivado del furano, pero preferiblemente, entre un 10 y un 50, y preferentemente de un 15 a un 35% en peso.

Con anterioridad a la etapa (c), pueden añadirse a la mezcla al menos una carga y/o un aditivo.

15 En otra realización preferida, con anterioridad a la etapa (c) la mezcla contiene un máximo de un 40% en peso de compuestos fenólicos. El término "compuestos fenólicos" se refiere en todos los casos a sólidos puros fenólicos secos, es decir, que no contienen agua, etc. Si se supera la proporción del 40% en peso, la mezcla de la reacción será demasiado viscosa para poder formar una espuma de polímero.

20 En función del efluente de papel o del licor de cocción utilizado, la cantidad relativa de alcohol furfúrico y lignina oscila entre el 50 y el 110% de partes en peso. Esto significa que es posible tener unas proporciones de la mezcla que oscilen entre 50 partes de alcohol furfúrico/110 partes de lignina y 50 partes de lignina/110 partes de alcohol furfúrico. Si se convierte esta magnitud a una proporción en peso, corresponde a una proporción en peso de alcohol furfúrico / lignina de entre 0,45 y 2,2.

25 No obstante, preferiblemente, la cantidad relativa de alcohol furfúrico y lignina oscila entre 75 y 110% (lo que corresponde a una proporción en peso de alcohol furfúrico / lignina de entre 0,68 y 1,47) y muy preferiblemente de entre 85 y 100% de partes en peso (lo que corresponde a una proporción en peso de alcohol furfúrico / lignina de entre 0,85 y 1,18).

La cantidad de catalizador oscila entre 3 y 25% de partes en peso, en función de la masa de toda la suspensión, incluyendo todos los aditivos. La temperatura ha de ser siempre superior a la del punto de ebullición del agente de expansión utilizado.

30 - Si bien es cierto que la reacción de polimerización que se produce entre el alcohol furfúrico y la lignina en un entorno de pH ácido es en cualquier caso exotérmica, este proceso, sin embargo, se acelera mediante energía adicional y permite una evaporación controlada. La energía puede aportarse mediante conducción, convección o radiación.

35 Para simular estos procedimientos, las espumas de lignina se produjeron mediante placas calefactoras, entre platinas precalentadas y en un microondas. Este parámetro resulta especialmente importante para lograr un proceso controlado y una estructura homogénea, y debe ajustarse con precisión, en función del catalizador ácido.

- En función de las proporciones de la mezcla, la suspensión puede contener hasta un 70% en peso de lignina, pero preferiblemente de un 20 a un 50 o entre 26 - 38% en peso.

40 - En función de las proporciones de la mezcla, la suspensión puede contener hasta un 60% en peso del derivado del furano, concretamente alcohol furfúrico o furfural, pero preferiblemente de un 10 a un 50 o preferentemente de un 15 a un 35% en peso.

- En función de las proporciones de la mezcla, la suspensión puede contener hasta un 30% en peso de un ácido o mezcla de ácidos, pero preferiblemente de un 3 a un 25 o de un 8 a un 17% en peso. En otra realización preferida, por lo tanto, tras la etapa (b), la mezcla contiene de un 3 a un 25% en peso de ácido, y muy preferiblemente, de un 8 a un 17% en peso de ácido.

45 El o los ácidos utilizados afectan a la proporción entre la polimerización y la reacción de evaporación, debido a los diversos valores de pH. Esto afecta a las propiedades de la superficie y a la geometría celular, así como, con posterioridad, a características como la resistencia y densidad de los productos. Los ácidos inorgánicos (por ejemplo, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido nítrico o el ácido fosfórico) son los catalizadores utilizados con mayor frecuencia; no obstante, también pueden utilizarse algunos ácidos orgánicos, como el ácido p-toluenosulfónico, el ácido trifluoroacético, el ácido fórmico o el ácido acético. Igualmente puede utilizarse el anhídrido maléico.

- En función de la proporción de la mezcla, la suspensión puede contener hasta un 50% en peso de aditivos o cargas; al menos puede añadirse a la mezcla una sustancia adicional, además de las mencionadas anteriormente.

55 - En función del grado de evaporación, cuya intensidad afecta a la densidad y la resistencia, así como a otras muchas propiedades, se añade al menos agua como agente de expansión. Pueden utilizarse disolventes con un bajo punto de ebullición (por ejemplo, el éter dietílico, pentano, hexano, ciclopentano, ciclohexano, acetona, metanol, propanol, tetrahidrofurano, benceno o clorofluorocarburo) para obtener espumas de baja densidad.

60 Los disolventes con un punto de ebullición más elevado (por ejemplo, tolueno, piridina, butanol o ácido acético) también modifican las superficies de la estructura celular y afectan a características específicas. La adición de una mezcla de diversos disolventes también constituye una variante muy útil, en función del resultado final que se desee.

Un agente de expansión especialmente preferido es el agua, por ejemplo, el agua del proceso que ya está presente en el licor de cocción.

- Para el proceso de evaporación, también pueden utilizarse sales que desprendan CO₂ (por ejemplo, NaHCO₃).

65 La velocidad de la reacción de policondensación puede ajustarse mediante los siguientes parámetros, y la reacción se produce con mayor rapidez si:

- Se utiliza un ácido más fuerte
 - El ácido utilizado tiene una mayor concentración,
 - El aporte de energía es mayor, o
 - La proporción de alcohol furfúrico en la suspensión es más elevada.
- 5 La formación de espuma como una segunda reacción paralela tan sólo tiene lugar si se añaden agentes expansores y/o se suministra energía externa para evaporar el agua presente, los agentes expansores y/o los disolventes. Por tanto, en una realización preferida, en la etapa (c) del procedimiento según la invención se suministra calor. Este aporte de calor puede tener lugar, concretamente, mediante una transferencia de calor por conducción, convección o radiación (es decir, mediante radiación calorífica).
- 10 Preferiblemente, la etapa (c) se desarrolla a una temperatura de 10 a 250 °C durante un período que oscila entre 30 segundos y 10 min. Sin embargo, en principio también pueden darse unas condiciones diferentes, como por ejemplo, 20 min a 120 °C.
- 15 La mezcla, entre líquida y viscosa, se hace reaccionar en moldes con cualquier área basal, fabricados en madera, materiales con base de madera, vidrio, metal o plástico. También se pueden utilizar para este fin otras superficies o materiales adecuados.
- A continuación se describe una posible variante del proceso con arreglo a la invención, para la producción de espumas a base de lignina:
1. Determinación del valor del pH del extracto de lignina o del agua residual concentrada procedente del papel, es decir, el licor de cocción concentrado:
- 20 - En una solución alcalina, el valor del pH debe neutralizarse con ácido sulfúrico.
- En una solución ligeramente ácida (pH 4 a 7) no es necesario efectuar modificación alguna; la cantidad de catalizador que ha de añadirse posteriormente a la mezcla puede reducirse de forma proporcional.
- Una solución fuertemente ácida se disuelve con NaOH hasta que se obtiene un valor de pH de aproximadamente 4.
- 25 - Si se encuentra presente la lignina como polvo con un pH-neutro o ligeramente ácido, se pueden llevar a cabo mezclas sin agua mediante mezcla directa con el derivado del furano, y concretamente, con el alcohol furfúrico o furfural.
2. Determinación y ajuste del contenido de sólidos:
- Si la lignina se encuentra presente en forma de polvo o como una solución con una elevada concentración, la sustancia debe disolverse con agua o con un disolvente (alcohol furfúrico, furfural o posibles agentes expansores para el proceso de evaporación).
- 30 - Con un contenido en sólidos inferior al 20%, el concentrado debe espesarse con anterioridad.
- Resulta deseable como producto de partida un contenido en sólidos de aproximadamente un 60%; también son posibles soluciones con unas proporciones inferiores de sólidos o lignina, pero en este caso, la mezcla ha de complementarse con cargas o con una proporción más elevada de alcohol furfúrico.
- 35 3. Se lleva a cabo la mezcla a mano o a máquina de la solución acuosa de lignina o de la solución de lignina en otros disolventes con alcohol furfúrico, hasta que se obtiene una suspensión homogénea. Alternativamente, la mezcla también puede efectuarse magnéticamente o mediante ultrasonidos.
4. Se añaden a la mezcla todos los aditivos (por ejemplo, polvo, fibras y componentes líquidos) y los agentes de expansión y se mezcla de nuevo hasta que se obtiene una mezcla homogénea.
- 40 - La viscosidad puede ajustarse al nivel deseado utilizando aditivos, agentes de expansión y/o disolventes.
5. Se añade a la mezcla el catalizador ácido y se homogeneiza la mezcla una vez más.
- Con un producto inicial ácido (véase etapa 1), debe reducirse la cantidad de catalizador utilizado.
- Para ajustar la viscosidad, la cantidad de ácido utilizada puede variar ligeramente (debe tenerse en cuenta un inicio más rápido y una menor duración de la reacción de polimerización).
- 45 6. Transferencia de la mezcla al molde de fabricación.
- En este caso, la viscosidad no debe caer por debajo de un valor de 10mPa*s.
7. El molde con la mezcla de lignina y el derivado del furano, y concretamente, la mezcla de lignina y alcohol furfúrico se deja a continuación expuesta a una fuente de energía externa; ha de tenerse en cuenta que puede producirse la liberación de los gases formados durante la evaporación.
- 50 - La energía puede suministrarse mediante platinas precalentadas, horno de tiro forzado, microondas u otros procedimientos de calentamiento.
- Temperaturas que oscilan entre 10 y 250 °C y radiaciones de microondas de diversas longitudes de onda.
- Las tasas de producción varían en función de la cantidad de catalizador, del tipo de energía suministrada y del nivel de energía.
- 55 - Cuanto mayor sea la cantidad de energía, menor será la cantidad de ácido necesaria.
- En el caso de un elevado aporte energético, la polimerización se acelera y por tanto se reduce el tiempo de curado (figura 1).
8. Gestión del tiempo
- 60 - Tan pronto como se mezcla el ácido con el resto de los ingredientes, se inicia la reacción de polimerización, al principio muy lentamente, en función de las proporciones de la mezcla.
- La polimerización ya se produce a temperatura ambiente si no se aplica la energía calorífica con la suficiente rapidez. Este tiempo de espera no debería superar los 30 segundos.

9. Es posible cualquier equilibrio en las proporciones de la mezcla; no obstante, el factor más importante radica en la combinación de las reacciones de polimerización y evaporación, que deben producirse simultáneamente (Tondi y Pizzi 2009).

5 10. La espuma de lignina se adhiere rápidamente a la madera y a los materiales a base de madera durante el proceso.

11. Polimerización y acondicionamiento

- La reacción exotérmica de la copolimerización ácida entre la lignina y el derivado del furano, concretamente el alcohol furfurílico, se produce ya en los minutos iniciales, y dura hasta que todos los componentes se han fusionado para formar un polímero sólido.

10 - La solidificación está completada en buena medida al cabo de aproximadamente 2 - 7 minutos, pero el proceso continúa hasta que se produce el curado total de la lignina a temperatura ambiente.

12. Los disolventes y sustancias residuales que no hayan reaccionado pueden encontrarse en el interior de las células. El almacenamiento al aire libre o en una zona ventilada durante la fase de acondicionamiento garantiza la evaporación de estas sustancias residuales. Este período puede acortarse mediante tratamiento al vacío.

15 Adicionalmente, la presente invención facilita la utilización de la espuma de polímero con arreglo a la invención y que acaba de describirse como material aislante térmico y/o acústico, para paneles ignífugos, amortiguadores de vibraciones, absorbentes de agua y/o disolventes, material de partida para espumas de carbón, material de soporte para catalizadores y material de relleno o envasado.

La invención se muestra a continuación utilizando diversos ejemplos:

20 En todos los casos se utilizó como agua residual con contenido de lignina un licor de cocción procedente de un proceso de digestión de pulpa a base de sulfito.

Tabla 1: Espumas a base de lignina obtenidas mediante energía conductiva

Ejemplo	Lignina	Alcohol furfurílico	Agua	Disolvente	Ácido	Sistema calefactor	Temperatura
	[% peso]	[% peso]	[% peso]	[% peso]	[% peso]		[°C]
1	32	33,3	21,3	-	13,3	Platina precalentada	150°C/2 min
2	28,8	28	19,2	8 DEE	16	Prensa	120°C/10 min
3	26,6	25,9	17,7	7,4 DEE	22,2	Prensa	120°C/10 min
4	29,5	16,4	44,5	-	9,8	Prensa	170°C/7 min

25 Fabricación de la espuma de polímero - Ejemplo 1:

1. Se pesan 16 g de agua residual que contiene lignina (concentración 60%, pH = 6,4) en un vaso de precipitados.
2. Se añaden a la mezcla 10 g de alcohol furfurílico y se homogeneiza mediante batidora mecánica (400 rpm durante 5 minutos).
- 30 3. Se añaden a la mezcla 4 g de ácido sulfúrico disuelto en agua (50%) y se mezcla de nuevo durante 2 minutos.
4. Se calienta la mezcla en el vaso, sobre una placa calefactora a 150 °C durante 2 minutos.
5. La mezcla se polimeriza al tiempo que se evapora el agua.
6. La espuma de lignina se puede extraer del vaso de precipitados.

35 Fabricación de la espuma de polímero - Ejemplo 2:

1. Se pesan 12 g de agua residual que contiene lignina (concentración 60%, pH = 6,4) en un vaso de precipitados.
2. Se añaden a la mezcla 7 g de alcohol furfurílico y se homogeneiza mediante batidora mecánica (400 rpm durante 5 minutos).
- 40 3. Se añaden a la mezcla 2 g de éter dietílico y 4 g de ácido sulfúrico disuelto en agua (50%) y se mezcla de nuevo durante 2 minutos.
4. A continuación se vierte el líquido viscoso en un molde de MDF (5x5x2,5 cm) con 12 orificios (diámetro 4 mm) hasta el borde las paredes laterales, y se precinta con una tapa.
5. El contenedor se coloca entre dos pletinas precalentadas durante 10 minutos a una temperatura de 120 °C.
- 45 6. La mezcla se polimeriza al tiempo que se evaporan el agua y los disolventes.
7. Antes del acondicionamiento, se retiran las paredes laterales del contenedor utilizando una sierra para madera. Los ejemplos 3 y 4 se llevaron a cabo de la misma forma que el Ejemplo 2, pero con los parámetros que se mencionan en la tabla 1.

50 Tabla 2: Espumas a base de lignina obtenidas mediante energía radiante (microondas)

Ejemplo	Lignina	Alcohol furfurílico	Agua	Ácido	Energía
	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
5	32,3	30,7	21,5	15,3	200/2 min
6	37,3	28,9	24,8	8,9	200/2 min

ES 2 633 801 T3

7	36,6	28,8	24,4	10,1	200/2 min
---	------	------	------	------	-----------

Fabricación de la espuma de polímero - Ejemplo 5:

- 5 1. Se pesan 21 g de agua residual que contiene lignina (concentración 60%, pH = 6,4) en un vaso de precipitados.
2. Se añaden a la mezcla 12 g de alcohol furfurílico y se homogeneiza mediante batidora mecánica (400 rpm durante 5 minutos).
- 10 3. Se añaden a la mezcla 6 g de ácido sulfúrico disuelto en agua (50%) y se mezcla de nuevo durante 2 minutos.
4. A continuación se vierte el líquido viscoso en un molde de MDF (5x5x2,5 cm) con 12 orificios (diámetro 4 mm) hasta el borde las paredes laterales, y se precinta con una tapa.
- 15 5. El contenedor se coloca en una cámara cerrada durante 2 minutos y se irradia con microondas (200 MW).
6. La mezcla se polimeriza al tiempo que se evapora el agua.
7. Antes del acondicionamiento, se retiran las paredes laterales del contenedor utilizando una sierra para madera.
- 20 Los ejemplos 6 y 7 se llevaron a cabo de la misma forma que el Ejemplo 5, pero con los parámetros que se mencionan en la tabla 2.
Los ejemplos que acaban de explicarse muestran la fabricación de una espuma a base de polímeros de lignina-alcohol furfurílico. En lugar de alcohol furfurílico también puede utilizarse furfural para la fabricación de la espuma a base de polímeros de lignina-furano. Las pruebas iniciales han dado resultados positivos utilizando furfural como derivado del furano.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Espuma de polímero formada por lignina y un derivado del furano, seleccionado entre los integrantes de un grupo formado por el alcohol furfurílico y el furfural como componente para la formación de matrices, que se puede obtenerse mediante policondensación catalizada por ácido y la expansión de la lignina y del derivado del furano, utilizándose en la misma el agua como agente de expansión.
- 10 2. Espuma de polímero según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente al menos una carga y/o aditivo.
3. Espuma de polímero según la reivindicación 1 o 2, donde la espuma es una espuma rígida.
- 15 4. Espuma de polímero según la reivindicación 1 o 2, donde la espuma contiene al menos un 20% en peso de lignina.
5. Procedimiento de fabricación de una espuma de polímero a base de lignina y un derivado del furano seleccionado entre los integrantes de un grupo formado por el alcohol furfurílico y el furfural como componente para la formación de matrices, que comprende las siguientes etapas:
20 (a) preparación de una mezcla que contiene lignina, el derivado del furano y agua, como agente de expansión; y
(b) adición a la mezcla de un catalizador ácido; y
(c) policondensación exotérmica y expansión, mediante el aporte de energía externa, para formar una espuma de polímero.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la mezcla de la etapa (a) contiene al menos un 20% en peso, preferiblemente entre un 20 y un 70% en peso, más preferiblemente entre un 20 y un 50% en peso y preferentemente de un 26 a un 38% en peso de lignina.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que la mezcla de la etapa (a) contiene de un 10 a un 50% en peso del derivado del furano.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, en el que, tras la etapa (b), la mezcla contiene de un 3 a un 25% en peso de ácido.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, en el que, con anterioridad a la etapa (c), se añade a la mezcla al menos una carga y/o un aditivo.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la mezcla, con anterioridad a la etapa (c), contiene un máximo de un 40% en peso de compuestos fenólicos.
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 10, en el que se aporta calor en la etapa (c).
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el aporte de calor se produce mediante transferencia de calor por conducción, convección o radiación.
- 45 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 12, en el que la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura de entre 10 y 250°C durante un período que oscila entre 30 segundos y 10 min.
- 50 14. Utilización de una espuma de polímero con arreglo a una de las reivindicaciones 1 a 4 o elaborada mediante un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 5 a 13 como material aislante térmico y/o acústico, para paneles ignífugos, amortiguadores de vibraciones, absorbentes de agua y/o disolventes, material de partida para espumas de carbón, material de soporte para catalizadores y material de relleno o envasado.

Tiempo de curado a diversas temperaturas en función del catalizador utilizado

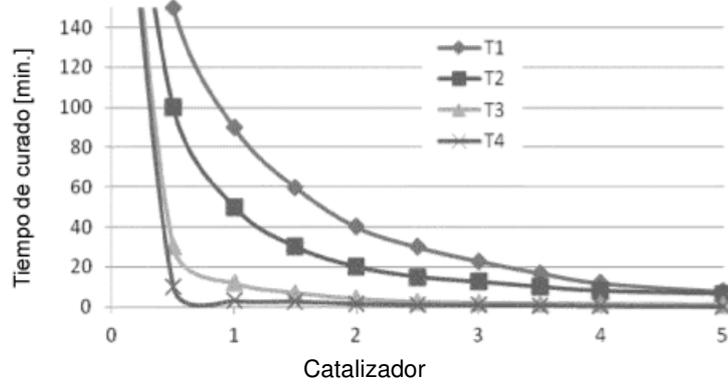


Fig. 1

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

• US 6747076 B2 [0008]

• US 3919127 A [0009]

10