

19



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 039**

21 Número de solicitud: 201730146

51 Int. Cl.:

C08G 8/04 (2006.01)
C08G 8/08 (2006.01)
C08G 8/10 (2006.01)
C10B 53/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

08.02.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.10.2017

71 Solicitantes:

INGELIA, S.L. (50.0%)
JAUME ROIG, 19 1ºG
46010 VALENCIA ES;
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (CSIC) (25.0%) y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALENCIA
(25.0%)

72 Inventor/es:

HITZL, Martin;
RENZ, Michael;
CORMA CANOS, Avelino y
OLIVER-TOMAS, Borja

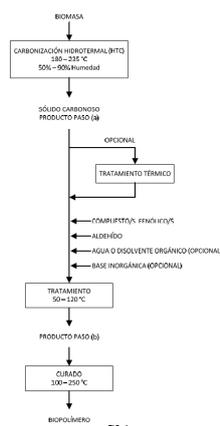
74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

54 Título: **Biopolímeros y proceso de obtención**

57 Resumen:

La presente invención pertenece al campo de la industria química, más concretamente al campo de la conversión de biomasa a un producto sólido polimérico con valor añadido. La invención proporciona un procedimiento para la obtención de biopolímeros en los que se ha sustituido al menos parcialmente la cantidad en peso correspondiente al fenol por un material residual renovable de coste menor dicho procedimiento está caracterizado porque comprende una etapa de carbonización hidrotermal de biomasa lignocelulósica, y la adición posterior de una cantidad total de uno o más compuestos fenólicos y una cantidad total de aldehído, seguida del tratamiento térmico del producto obtenido.



ES 2 638 039 A1

DESCRIPCIÓN

Biopolímeros y proceso de obtención

5 **Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo de la industria química, y más concretamente al campo de la conversión de biomasa a un producto sólido polimérico con valor añadido. La invención proporciona un procedimiento para la obtención de biopolímeros en los que se ha sustituido al menos parcialmente la cantidad en peso correspondiente al fenol por un material residual renovable de coste menor.

Antecedentes de la invención

15 Las resinas fenólicas representaron un desarrollo destacado en la historia de la industria química, y más concretamente, en la industria química de polímeros (L. Pilato, "*Phenolic resins: A century of progress*", Springer, Berlin Heidelberg, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-04714-5). La producción mundial de estos materiales supera las $5 \cdot 10^6$ toneladas anuales, y a lo largo del tiempo, se han desarrollado muchas aplicaciones a escala industrial, como por ejemplo su uso como adhesivos, espumas, o componentes en abrasivos o moldes.

La producción de resinas fenólicas está basada mayoritariamente en el fenol. Este se sintetiza a partir de fuentes fósiles tales como el benceno, por alquilación y oxidación (proceso de Hock). En la actualidad, existe la necesidad, por un lado, de reducir costes de producción y del precio final del polímero obtenido, mientras que por otra parte, también resulta de interés, desde el punto de vista ecológico, la sustitución de la materia prima procedente de fuentes fósiles por materia prima renovable. Por ello, se ha estudiado la posibilidad de sustituir el fenol por aceite de cáscara de nuez de anacardo (*cashew nut shell oil*), también conocida como líquido de cáscara de nuez de anacardo (*cashew nut shell liquid* o CNSL), taninos y lignina (L. Pilato, "*Phenolic resins: A century of progress*", Springer, Berlin Heidelberg, 2010, págs. 525-528), de los cuales los dos primeros son en realidad mezclas de compuestos fenólicos.

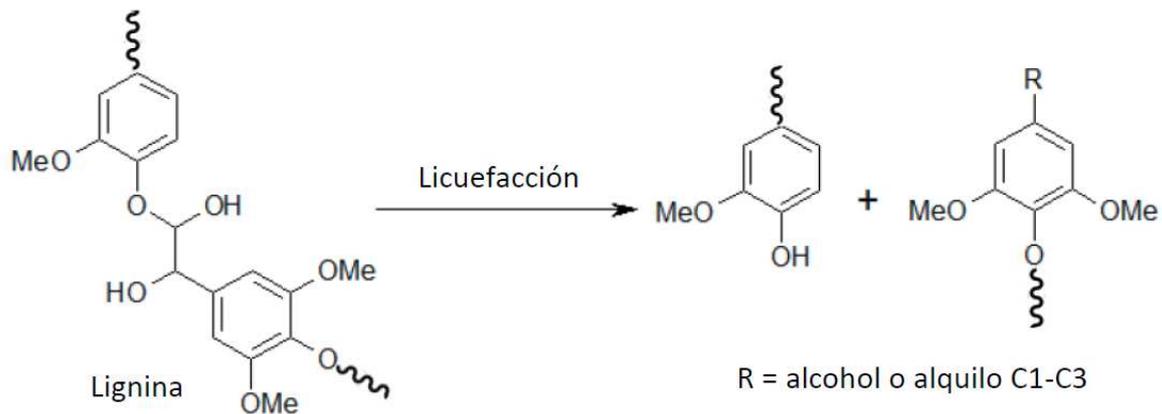
De acuerdo con Taiwo *et al* (E.A. Taiwo, “*Advances in Petrochemicals*”, Cap. 1 “*Cashew Nut Shell Oil — A Renewable and Reliable Petrochemical Feedstock*”, Ed. V. Patel, InTech, Rijeka, 2015, DOI: 10.5772/61096), el aceite de cáscara de nuez de anacardo comprende mayoritariamente cardanol (*i.e.* 3-alkilfenol), cardol (*i.e.* 5-alkilresorcinol), ácido anacárdico (*i.e.* ácido 5-alkilsalicílico) y 6-metilcardol. Por otro lado, los taninos son compuestos polifenólicos solubles que se encuentran en muchas plantas (Quideau *et al*, *Angew. Chemie* **2011**, *50*(3), págs. 586-621). Gran parte de estos compuestos son derivados monoméricos del fenol, o bien oligómeros. A partir de esto, resulta evidente que para llevar a cabo su sustitución es necesaria la búsqueda de compuestos con una estructura y reactividad similar a la del fenol.

La lignina es considerada un sustituto adecuado de los fenoles por razones similares a las arriba mencionadas. En su estructura tridimensional presenta grupos aromáticos con sustituyentes metóxido y/o hidroxilo, ya que las plantas sintetizan la lignina a partir de los alcoholes coniferílico, sinapílico y *para*-cumarílico (Collard *et al*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *38*, págs. 594-608).

Todas estas alternativas corresponden a materiales renovables, que presentan un valor añadido ya que se trata de productos aislados y purificados (*e.g.* la lignina), productos extraídos con disolvente tras una etapa de tostado (*e.g.* líquido de cáscara de nuez de anacardo), y/o que presentan propiedades interesantes para aplicaciones directas tales como el uso como antioxidantes (*e.g.* taninos). Sin embargo, precisamente por ello, estos materiales no cumplirían con el requisito económico de reducir los costes de la materia prima de la resina, lo que dificulta su implementación en estos procesos, y por lo tanto, la utilización de estas sustancias o materiales en el sector industrial.

Como resultado de estas necesidades existentes en el sector, en los últimos años han surgido numerosas propuestas en la bibliografía. Por ejemplo, Xu *et al* (*RSC Adv.* **2016**, *6*(47), págs. 40975–40981) describe la obtención de una espuma de resina fenólica procedente de la corteza del abedul, que *a priori* se podría clasificar como un material residual. Sin embargo, se trata de un método para la obtención de un aceite compuesto por sustancias fenólicas, en donde el fenol se sustituye por derivados fenólicos. Concretamente, se describe la obtención de estos derivados mediante un proceso de licuefacción, en el que

únicamente se puede incorporar aquella parte de la biomasa que contiene la estructura adecuada, es decir, la lignina, dado que el proceso comprende su ruptura en fragmentos monoméricos. No obstante, dado que el biopolímero comprende además celulosa y hemicelulosa, únicamente se produce un aprovechamiento parcial del material, lo que
 5 provocarían problemas de gestión de residuos, incrementando así los costes del proceso industrial.



10 Por otra parte, Wang *et al* (*Eur. Polym. J.* 2009, 45(12), págs. 3380–3388) describe la incorporación de lignina en resinas fenólicas, en donde la lignina se ha separado previamente de la biomasa, aprovechando la estructura natural presente en la planta, que es ampliamente conocida. Sin embargo, la utilización de lignina, tal como se ha indicado anteriormente, requiere una etapa previa de separación y purificación, que en este caso
 15 supone la extracción del serrín de pino blanco mediante la técnica conocida en el estado de la técnica como organosolv, utilizando mezclas de los codisolventes etanol-agua en caliente. Por lo tanto, esta aproximación también supondría un coste adicional asociado al procesado previo de la lignina, necesario para poder disponer de ella en la forma adecuada para la sustitución de las resinas fenólicas.

20 De todo ello se desprende la necesidad de encontrar un nuevo material en el que se sustituya al menos parcialmente la cantidad en peso correspondiente al fenol, con un coste menor, porque se encuentre en un punto final de la cadena de valor, de modo que resulte interesante para los procesos industriales desde el punto de vista económico, a la vez que
 25 permita el aprovechamiento integral del material residual renovable, para evitar costes adicionales de gestión de residuos que no se puedan integrar en el proceso industrial.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de un biopolímero, en el que se ha sustituido al menos parcialmente la cantidad en peso correspondiente al fenol por un material residual renovable de coste menor. Dicho procedimiento no depende de la composición original de la biomasa utilizada como material de partida, a diferencia de los procedimientos existentes en el estado de la técnica, y además permite una transformación elevada y eficiente del carbono. Preferiblemente, dicho proceso comprende la sustitución de una cantidad igual o superior al 50% de la cantidad en peso correspondiente al fenol por un material residual renovable; más preferiblemente, de una cantidad igual o superior al 75% de la cantidad en peso correspondiente al fenol por un material residual renovable.

Concretamente, la presente invención proporciona un procedimiento, basado en carbonización hidrotermal, para la obtención de un material carbonoso sólido a partir de biomasa lignocelulósica, independientemente de la proporción existente entre los biopolímeros celulosa, hemicelulosa y lignina, e incluso en aquella biomasa lignocelulósica que contenga un contenido excepcionalmente bajo de lignina. Esto permite que por ejemplo se puedan transformar materiales residuales renovables o biomásas con un alto contenido en agua, tales como la piel de naranja o hierbas, en un producto con valor añadido, y es aplicable a todos los componentes de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU), a residuos agroindustriales o a residuos de poda (incluido un contenido leñoso alto), entre otros. Además en el proceso de carbonización hidrotermal los diferentes materiales de partida no tienen que ser necesariamente puros (e.g. procedentes de un único productor o de una sola fuente de biomasa), sino que es posible procesar una mezcla de biomasa procedente de diferentes sitios/plantas etc.

Por "materia orgánica" en el contexto de la presente invención se entiende el contenido de materia seca excepto las cenizas.

Se entiende por "biomasa" o "material residual renovable" cualquier materia orgánica que pueda ser utilizada para la obtención de biocombustibles, tal como, por ejemplo, residuos de cosechas, estiércol, o cualquier otro tipo de residuo.

Por “carbonización hidrotermal” o “HTC” (*hydrothermal carbonization*) se conoce en el estado de la técnica un proceso de conversión de biomasa, en el que la materia orgánica se transforma por medio de un tratamiento térmico en solución acuosa. El producto resultante se puede incinerar o utilizar para todos los usos tradicionalmente reservados al lignito. Dicho proceso transforma todo el carbono de la biomasa en carbón, sin liberar dióxido de carbono o metano, y conduce a la obtención de un biocombustible de alto poder calorífico (M. M. Titirici, “*Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*”, Ed. John Wiley & Sons Ltd., 2013. DOI: 10.1002/9781118622179). Este proceso fue desarrollado por Friedrich Bergius en 1913, y a lo largo de los años han ido surgiendo nuevas aplicaciones, como por ejemplo la conversión de residuos de jardinería (Titirici *et al*, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, págs. 4205–4212).

En una primera realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de un biopolímeros caracterizado porque comprende tres etapas:

- (a) carbonización hidrotermal de la biomasa lignocelulósica,
- (b) adición de una cantidad total de uno o más compuestos fenólicos, y una cantidad total de aldehído, y
- (c) tratamiento del producto obtenido en la etapa (b) a una temperatura comprendida entre 50 y 250 °C.

La etapa (a) se realiza en presencia de una cantidad de agua comprendida entre un 50% y un 90% en peso respecto al peso total de la mezcla, preferiblemente, una cantidad de agua comprendida entre un 60% y un 85% en peso respecto al peso total de la mezcla. El agua puede provenir de la biomasa o de otras fuentes. Además, se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura comprendida entre 180°C y 235°C, y una presión entre 10 y 30 bar.

Respecto a la etapa (b), la cantidad de uno o más compuestos fenólicos que se añade está comprendida preferiblemente entre 1% y 40% en peso respecto al peso total del sólido obtenido en la etapa (a), en base seca. Adicionalmente, esta etapa comprende también la adición de una cantidad total de aldehído correspondiente a una relación molar entre la cantidad total de uno o más compuestos fenólicos y la cantidad total de aldehído

comprendida entre 0,5:1,0 y 10,0:1,0; más preferiblemente, dicha relación molar entre la cantidad total de uno o más compuestos fenólicos y la cantidad total de aldehído está comprendida entre 2,0:1,0 y 10,0:1,0. Particularmente, y de manera preferida, esta etapa (b) se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida entre 50°C y 120°C.

5

La etapa (c) de tratamiento se lleva a cabo, preferiblemente, durante un período de tiempo comprendido entre 5 minutos y 24 horas; más preferiblemente, dicha etapa (c) se lleva a cabo durante un período de tiempo comprendido entre 10 minutos y 4 horas.

10 Particularmente, la presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de biopolímeros caracterizado porque comprende:

(a) someter una suspensión acuosa de biomasa lignocelulósica a carbonización hidrotermal a una temperatura comprendida entre 180°C y 235°C, en donde la cantidad de agua presente en dicha mezcla está comprendida entre un 50% y un 90% en peso respecto al peso total de la mezcla,

15

(b) añadir una cantidad total de uno o más compuestos fenólicos comprendida entre 1% y 40% en peso respecto al peso total del sólido obtenido en la etapa (a), y una cantidad total de aldehído correspondiente a una relación molar entre la cantidad total de uno o más compuestos fenólicos y la cantidad total de aldehído comprendida entre 0,5:1,0 y 10,0:1,0, respectivamente, a una temperatura comprendida entre 50°C y 120°C.

20

(c) someter la mezcla resultante de la etapa (b) a una temperatura comprendida entre 100°C y 250°C.

25

En la presente invención, dichos uno o más compuestos fenólicos se seleccionan entre el grupo que consiste en fenol, orto-cresol, meta-cresol, para-cresol, catecol, resorcinol, hidroquinona, monoalquifenoles, dialquifenoles, trialquifenoles, tetraalquifenoles, monoalquildihidroxibenceno, dialquildihidroxibenceno, trialquildihidroxibenceno, ácido salicílico, salicilato de alquilo, vainillina, eugenol, timol, ácido para-hidroxibenzoico, cualquier derivado de los compuestos anteriores que contenga sustituyentes adicionales seleccionados entre alquilo, alcoxi, hidroxilo, carboxi, amino y nitro, y cualquier mezcla de los compuestos anteriores, en donde el grupo alquilo contiene 1-12 átomos de carbono.

30

Por otro lado, el aldehído utilizado en el procedimiento para la obtención de un biopolímero de la presente invención, se selecciona entre el grupo que consiste en aldehídos alifáticos de 1-8 átomos de carbono, aldehídos aromáticos o heteroaromáticos, ácido glioxílico y glioxal. Ejemplos de aldehídos de 1-8 átomos de carbono incluyen, pero no se limitan a, 5 acetaldehído, propanal o butanal. Ejemplos de aldehídos aromáticos o heteroaromáticos incluyen, pero no se limitan a, furfural o 5-hidroximetilfurfural. Preferiblemente, dicho aldehído es formaldehído.

10 La etapa (a) del procedimiento de la presente invención puede incluir una filtración tras el proceso de carbonización hidrotermal, que permite eliminar hasta un 50% de humedad del sólido obtenido; opcionalmente, dicha etapa (a) puede incluir el secado del sólido obtenido, para eliminar hasta un 95% de la humedad presente en dicho sólido.

15 En una realización preferida, la etapa (b) del procedimiento de la presente invención comprende la adición de una cantidad de un disolvente seleccionado entre agua y un disolvente orgánico.

Adicionalmente, dicha etapa (b) puede comprender la adición de una cantidad de base 20 inorgánica, que se selecciona entre el grupo que consiste en hidróxidos alcalinos e hidróxidos alcalinotérreos. Preferiblemente, la base inorgánica es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de calcio. Dicha cantidad de base inorgánica que se puede añadir opcionalmente en la etapa (b) del procedimiento de la invención está comprendida entre 0,1% y 10% en peso, respecto al total de materia orgánica presente en la etapa (b), en 25 base seca.

Adicionalmente, el procedimiento de la invención puede comprender una etapa (iii), posterior a la etapa (b) y anterior a la etapa (c), en la que se añade de una cantidad de ácido, preferiblemente hasta alcanzar un pH comprendido entre 5,5 y 6,5. De forma más preferida, dicho ácido es ácido acético. De forma todavía más preferida, se adiciona un disolvente 30 orgánico en la etapa (b) que es un disolvente apolar, y la etapa (iii) comprende una separación de la fase orgánica que se utilizará en la etapa (c). Dicho disolvente apolar es preferiblemente un alcohol, y más preferiblemente, metanol o etanol.

En una realización particular, el procedimiento de la invención puede comprender una etapa (i), posterior a la etapa (a) y anterior a la etapa (b), de molienda del sólido obtenido en la etapa (a) hasta la obtención de partículas con un diámetro de partícula promedio igual o inferior a 5 mm, preferiblemente igual o inferior a 1 mm.

5

En otra realización particular, el procedimiento de la invención comprende una etapa (ii), posterior a la etapa (a) y anterior a la etapa (b), en la que se calienta el sólido a una temperatura comprendida entre 100°C y 800°C. Preferiblemente, dicha temperatura de tratamiento térmico está comprendida entre 200°C y 800°C, y todavía más preferiblemente, entre 350°C y 650°C. Opcionalmente, el calentamiento realizado en la etapa (ii) se lleva a cabo en ausencia de oxígeno.

10

A lo largo de dicha etapa (ii), es posible recuperar una fracción o cantidad de líquido, que puede proporcionar la cantidad total de uno o más compuestos fenólicos utilizada en la etapa (b). En una realización preferida, solamente se utiliza una parte de este líquido, que puede ser separada por procesos físicos de separación y/o de purificación para concentrar la parte aromática del líquido obtenido en el tratamiento termal de la biomasa carbonizada, tales como la destilación, la decantación, la centrifugación, la precipitación, la extracción, combinaciones de ellos, o cualquier otro método de separación y/o de purificación que resultará evidente para un experto en la materia.

15

20

Respecto a las etapas (i) y (ii), ambas posteriores a la etapa (a), y anteriores a la etapa (b), de forma preferida se lleva a cabo dicha etapa (i) de molienda previamente a la etapa (ii) de tratamiento térmico; no obstante, resultará obvio para el experto en la materia que de forma alternativa, la etapa (ii) se podrá llevar a cabo previamente a la etapa (i) si fuera necesario.

25

A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones, la palabra "comprende" y las variaciones de la palabra no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Los objetos, ventajas y características adicionales de la invención serán evidentes para los expertos en la materia tras el análisis de la descripción, o se pueden aprender a partir de los ejemplos de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan de modo ilustrativo y no pretenden en ningún caso ser limitantes de la presente invención. Adicionalmente, la invención cubre todas las posibles combinaciones de las formas de realización particulares y preferidas del presente documento.

30

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa el diagrama de una realización preferente del procedimiento de
5 obtención de biopolímeros de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Carbonización hidrotermal de piel de naranja.

10

En un proceso de carbonización hidrotermal se emplearon 12.250 kg de residuo de piel de
naranja con un contenido en agua del 84%. Después de un tratamiento a 201–212 °C se
obtuvieron 723 kg de un sólido carbonoso (producto etapa (a)).

15 *Ejemplo 2: Tratamiento térmico del sólido obtenido en el ejemplo 1.*

Aproximadamente 100 g del sólido carbonoso obtenido en el ejemplo 1 se emplearon en el
tratamiento térmico. El sólido se empleó en forma de pellets en un reactor de cuarzo tubular,
y estaba sujeto por una placa porosa. Se aplicó un flujo de nitrógeno desde arriba hacia
20 abajo, y se calentó el sólido durante 2 h a 600 °C con una rampa de 6 grados/min. Se obtuvo
un 49% de sólido (producto etapa (a)), y se recogió un 20% de líquido a la salida del reactor
a temperatura ambiente, que se trató antes de ser empleado en la etapa (b).

25 *Ejemplo 3: Producción de un biopolímero a partir de un sólido carbonoso (con etanol; 75%
carbón, 25% fenol).*

En un matraz se dispusieron 7,5 g del sólido carbonoso obtenido en el ejemplo 2 en polvo
con 2,5 g de fenol, 10 mL de etanol y 0,5 g de NaOH. La mezcla se calentó a 80 °C y se
añadieron 11,2 mL de formol al 37% gota a gota. Después de 4 h se dejó enfriar la mezcla y
30 se destiló el etanol. Se obtuvo un líquido viscoso negro (producto de la etapa (b)). Este
líquido se depositó sobre una lámina de papel de aluminio y se calentó en un baño de
silicona a 160 °C. Se obtuvo un producto sólido (producto etapa (c)) con una estabilidad
satisfactoria para ser empleado para la producción de utensilios.

Se debe indicar que, en el contexto de los ejemplos de la presente invención, se entenderá por “estabilidad satisfactoria” la resistencia a la fractura o ruptura del producto sólido cuando el usuario final aplique una fuerza estándar con sus propias manos, dado que el uso final de los utensilios obtenidos mediante estos ejemplos es el uso humano.

Ejemplo 4: Producción de un biopolímero a partir de un sólido carbonoso (con etanol; 85% carbón, 15% fenol).

En un matraz se dispusieron 7,5 g del sólido carbonoso obtenido en el ejemplo 2 en polvo con 1,3 g de fenol, 10 mL de etanol y 0,5 g de NaOH. La mezcla se calentó a 80 °C y se añadieron 11,2 mL de formol al 37% gota a gota. Después de 4 h se dejó enfriar la mezcla y se destiló el etanol. Se obtuvo un líquido viscoso negro (producto de la etapa (b)). Este líquido se depositó sobre una lámina de papel de aluminio y se calentó en un baño de silicona a 160 °C. Se obtuvo un producto sólido (producto etapa (c)) con una estabilidad satisfactoria para ser empleado para la producción de utensilios.

Ejemplo 5: Producción de un biopolímero a partir de un sólido carbonoso (con etanol; 90% carbón, 10% fenol).

En un matraz se dispusieron 7,5 g del sólido carbonoso obtenido en el ejemplo 2 en polvo con 0,84 g de fenol, 10 mL de etanol y 0,5 g de NaOH. La mezcla se calentó a 80 °C y se añadieron 11,2 mL de formol al 37% gota a gota. Después de 4 h se dejó enfriar la mezcla y se destiló el etanol. Se obtuvo un líquido viscoso negro (producto de la etapa (b)). Este líquido se depositó sobre una lámina de papel de aluminio y se calentó en un baño de silicona a 160 °C. Se obtuvo un producto sólido (producto etapa (c)) con una estabilidad satisfactoria para ser empleado para la producción de utensilios de una vida útil corta.

Ejemplo 6: Producción de un biopolímero a partir de un sólido carbonoso (sin disolvente orgánico; 66% carbón, 33% fenol).

En un matraz se dispusieron 8 g del sólido carbonoso obtenido en el ejemplo 2 en polvo y 4 g de fenol, 3 g de agua y 1 g de disolución de NaOH al 50% en agua. La mezcla se calentó al punto de ebullición del etanol durante 1 h y se añadieron 13,5 g de formol al 37% gota a

gota. Después de 2 h a 85 °C (temperatura del baño) se dejó enfriar a 60 °C. Se añadió ácido acético para ajustar el pH a 5,5–6,5. Al acidificar el producto, éste se separó en dos fases, una acuosa y otra orgánica de color oscuro y viscosa. Se separaron ambas fases, y la fase orgánica (producto etapa (b)) se depositó sobre una lámina de papel de aluminio y se calentó en un baño de silicona a 160 °C. Se obtuvo un producto sólido (producto etapa (c)) con una estabilidad satisfactoria para ser empleado para la producción de utensilios.

Ejemplo 7: Producción de un biopolímero a partir de un sólido carbonoso (sin disolvente orgánico; 80% carbón, 20% fenol).

En un matraz se dispusieron 8 g del sólido carbonoso obtenido en el ejemplo 2 en polvo y 2,0 g de fenol, 3 g de agua y 1 g de disolución de NaOH al 50% en agua. La mezcla se calentó al punto de ebullición del etanol durante 1 h y se añadieron 13,5 g de formol al 37% gota a gota. Después de 2 h a 85 °C (temperatura del baño) se dejó enfriar a 60 °C. Se añadió ácido acético para ajustar el pH a 5,5–6,5. Al acidificar el producto, éste se separó en dos fases, una acuosa y otra orgánica de color oscuro y viscosa. Se separaron ambas fases, y la fase orgánica (producto etapa (b)) se depositó sobre una lámina de papel de aluminio y se calentó en un baño de silicona a 160 °C. Se obtuvo un producto sólido (producto etapa (c)) con una estabilidad satisfactoria para ser empleado para la producción de utensilios de una vida útil corta.

Ejemplo 8: Producción de un biopolímero a partir de un sólido carbonoso (con etanol; 75% carbón, 25% fenol).

En un matraz se dispusieron 7,5 g del sólido carbonoso obtenido en el ejemplo 1 en polvo con 2,5 g de fenol, 10 mL de etanol y 0,5 g de NaOH. La mezcla se calentó a 80 °C y se añadieron 11,2 mL de formol al 37% gota a gota. Después de 4 h se dejó enfriar la mezcla y se destiló el etanol. Se obtuvo un líquido viscoso negro (producto de la etapa (b)). Este líquido se depositó sobre una lámina de papel de aluminio y se calentó en un baño de silicona primero a 120 °C y después a 160 °C. Se obtuvo un producto sólido (producto etapa (c)) con una estabilidad satisfactoria para ser empleado para la producción de utensilios. La distribución del material carbonoso resultó ser diferente a la del ejemplo 3, tal como se desprende de la observación visual del producto final, que en este caso presenta una

coloración menos homogénea, observándose un color gris claro en la zona central, mientras que los bordes presentan tonalidades más oscuras.

5 *Ejemplo 9: Producción de un biopolímero a partir de biomasa (con etanol; 75% carbón, 25% fenol).*

En un proceso de carbonización hidrotermal a escala industrial se empleó el residuo de poda. Después de un tratamiento a 200–215 °C se obtuvo un sólido carbonoso (producto etapa (a)). En un matraz se dispusieron 7,5 g del sólido carbonoso obtenido anteriormente
10 en polvo (finos del proceso) con 2,5 g de fenol, 10 mL de etanol y 0,5 g de NaOH. La mezcla se calentó a 80 °C y se añadieron 11,2 mL de formol al 37% gota a gota. Después de 4 h se dejó enfriar la mezcla y se destiló el etanol. Se obtuvo un líquido viscoso negro (producto de la etapa (b)). Este líquido se depositó sobre una lámina de papel de aluminio y se calentó en un baño de silicona primero a 120 °C y después a 160 °C. Se obtuvo un producto sólido
15 (producto etapa (c)) con una estabilidad satisfactoria para ser empleado para la producción de utensilios. La distribución del material carbonoso resultó ser diferente a la del ejemplo 3.

Ejemplo 10: Producción de un biopolímero a partir de un sólido carbonoso (con etanol; 75% carbón, 25% parte orgánica volátil del líquido obtenido en el ejemplo 2).

5 El líquido obtenido en el ejemplo 2 se centrifugó para que la fase orgánica y la acuosa se separasen completamente y se recuperó la fase orgánica. Se destiló la parte volátil del líquido orgánico. En un matraz se dispusieron 7,5 g del sólido carbonoso obtenido en el ejemplo 2 en polvo con 2,5 g del líquido orgánico volátil producido anteriormente, 10 mL de etanol y 0,5 g de NaOH. La mezcla se calentó a 80 °C y se añadieron 11,2 mL de formol al 37% gota a gota. Después de 4 h se dejó enfriar la mezcla y se destiló el etanol. Se obtuvo
10 un líquido viscoso negro (producto de la etapa (b)). Este líquido se depositó sobre una lámina de papel de aluminio y se calentó en un baño de silicona primero a 120 °C y después a 160 °C. Se obtuvo un producto sólido (producto etapa (c)) con una estabilidad satisfactoria para ser empleado para la producción de utensilios.

15 *Ejemplo 11 Producción de un biopolímero a partir de un sólido carbonoso (con etanol; 75% carbón, 25% de un líquido procedente del carbón).*

En un matraz se dispusieron 7,5 g del sólido carbonoso obtenido en el ejemplo 2 en polvo con 2,5 g del líquido obtenido anteriormente, 10 mL de etanol y 0,5 g de NaOH. La mezcla
20 se calentó a 80 °C y se añadieron 11,2 mL de formol al 37% gota a gota. Después de 4 h se dejó enfriar la mezcla y se destiló el etanol. Se obtuvo un líquido viscoso negro (producto de la etapa (b)). Este líquido se depositó sobre una lámina de papel de aluminio y se calentó en un baño de silicona a 160 °C. Se obtuvo un producto sólido (producto etapa (c)) con una estabilidad satisfactoria para ser empleado para la producción de utensilios.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de un biopolímero caracterizado porque comprende:
 - (a) someter una suspensión acuosa de biomasa lignocelulósica a carbonización hidrotermal a una temperatura comprendida entre 180°C y 235°C, en donde la cantidad de agua presente en dicha mezcla está comprendida entre un 50% y un 90% en peso respecto al peso total de la mezcla,
 - (b) añadir una cantidad total de uno o más compuestos fenólicos comprendida entre 1% y 40% en peso respecto al peso total del sólido obtenido en la etapa (a), y una cantidad total de aldehído correspondiente a una relación molar entre la cantidad total de uno o más compuestos fenólicos y la cantidad total de aldehído comprendida entre 0,5:1,0 y 10,0:1,0, respectivamente, a una temperatura comprendida entre 50°C y 120°C.
 - (c) someter la mezcla resultante de la etapa (b) a una temperatura comprendida entre 100°C y 250°C.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dichos uno o más compuestos fenólicos se seleccionan entre el grupo que consiste en fenol, orto-cresol, meta-cresol, para-cresol, catecol, resorcinol, hidroquinona, monoalquilfenoles, dialquilfenoles, trialquilfenoles, tetraalquilfenoles, monoalquildihidroxibenceno, dialquildihidroxibenceno, trialquildihidroxibenceno, ácido salicílico, salicilato de alquilo, vainillina, eugenol, timol, ácido para-hidroxibenzoico, cualquier derivado de los compuestos anteriores que contenga sustituyentes adicionales seleccionados entre alquilo, alcoxi, hidroxilo, carboxi, amino y nitro, y cualquier mezcla de los compuestos anteriores, en donde el grupo alquilo contiene 1-12 átomos de carbono.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dicho aldehído se selecciona entre el grupo que consiste en aldehídos alifáticos de 1-8 átomos de carbono, aldehídos aromáticos o heteroaromáticos, ácido glioxílico y glioxal.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque dicho aldehído es formaldehído.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque en la etapa (b) se adiciona de una cantidad de un disolvente seleccionado entre agua y un disolvente orgánico.
- 5 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la etapa (b) comprende la adición de una cantidad de base inorgánica.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque dicha base inorgánica se selecciona entre el grupo que consiste en hidróxidos alcalinos e hidróxidos alcalinotérreos.
- 10 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque dicha cantidad de base inorgánica está comprendida entre 0,1% y 10% en peso, respecto al total de materia orgánica presente en la etapa (b) en base seca.
- 15 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5-8, caracterizado porque comprende una etapa (iii), posterior a la etapa (b) y anterior a la etapa (c), en la que se añade de una cantidad de ácido hasta alcanzar un pH comprendido entre 5,5 y 6,5.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque se adiciona un disolvente orgánico en la etapa (b) que es un disolvente apolar, y la etapa (iii) comprende una separación de la fase orgánica que se utilizará en la etapa (c).
- 20 11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque comprende una etapa (i), posterior a la etapa (a) y anterior a la etapa (b), de molienda del sólido obtenido en la etapa (a) hasta la obtención de partículas con un diámetro de partícula promedio igual o inferior a 5 mm.
- 25 12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque comprende una etapa (ii), posterior a la etapa (a) y anterior a la etapa (b), en la que se calienta el sólido a una temperatura comprendida entre 100°C y 800°C.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque la temperatura de dicha etapa (ii) está comprendida entre 350°C y 650°C.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, caracterizado porque dicha etapa (ii) se lleva a cabo en ausencia de oxígeno.
 15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12-14, caracterizado porque la cantidad total de uno o más compuestos fenólicos utilizada en la etapa (b) procede de una cantidad de líquido separada del producto resultante de la etapa (ii).
- 5

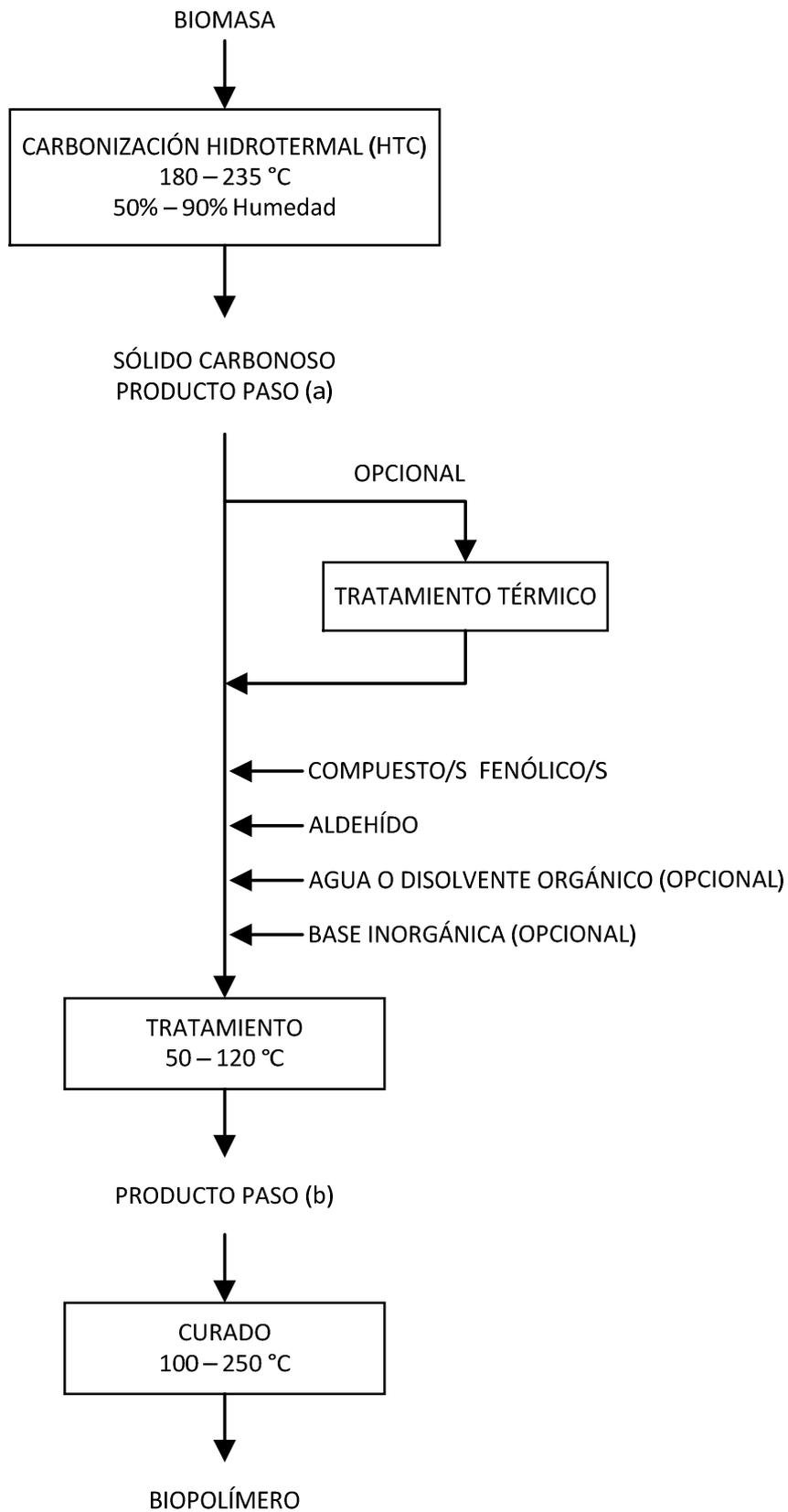


FIG. 1



- ②① N.º solicitud: 201730146
②② Fecha de presentación de la solicitud: 08.02.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 2013/0172451 A1 (TSENG, I.-M. et al.) 04.07.2013, párrafos [0007], [0011], [0025], [0026].	1-15
Y	EP 2336196 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 22.06.2011, Párrafos [0018], [0028].	1-15
Y	MX PA01003926 A (ENIGMA N.V.) 17.10.2012, Página 4, líneas 7-11; página 6, líneas 8-13; reivindicación 10.	1-15
Y	VALLEJOS, M.E. et al. "Hydrothermal Treatments Applied to Agro-and Forest- Industrial Waste to Produce High Added-Value Compounds". BioResources 2017, Volumen 12, Número 1, páginas 2058-2080. ISSN: 1930-2126. <DOI: 10.15376/biores.12.1.Vallejos> [Publicado en línea el 09.11.2016]. Ver página 2058, resumen; página 2062, figura 1 y párrafo 1.	1-15
A	OWSIANIAK, M. et al. "Environmental Performance of Hydrothermal Carbonization of Four Wet Biomass Waste Streams at Industry-Relevant Scales". ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2016, Volumen 4, páginas 6783-6791. ISSN: 2168-0485. <DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01732> [Disponible en línea el 07.10.2016]. Ver página 6783, resumen.	1-15
A	EFFENDI, A. et al. "Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review". Renewable & Sustainable Energy Reviews 2008, Volumen 12, páginas 2092-2116. ISSN: 1364-0321. <DOI:10.1016/j.rser.2007.04.008> Ver página 2092, resumen.	1-15
A	WANG, M. et al. "Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins". European Polymer Journal 2009, Volumen 45, páginas 3380-3388. ISSN: 0014-3057. <DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.10.003> [Disponible en línea el 09.10.2009]. Ver página 3380, resumen; página 3387, conclusiones.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
02.10.2017

Examinador
G. Esteban García

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G8/04 (2006.01)

C08G8/08 (2006.01)

C08G8/10 (2006.01)

C10B53/02 (2006.01)

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

C08G, C10B

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, BIOSIS, XPESP, NPL, EMBASE, GOOGLE SCHOLAR, CAPLUS (STN)

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 02.10.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-15	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2013/0172451 A1 (TSENG, I.-M. et al.)	04.07.2013
D02	EP 2336196 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.)	22.06.2011
D03	MX PA01003926 A (ENIGMA N.V.)	17.10.2012
D04	VALLEJOS, M.E. et al. BioResources 2017, Vol. 12, Nº1, pp. 2058-2080	09.11.2016

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

El objeto de la solicitud es un procedimiento en varias etapas para la obtención de un biopolímero a partir de biomasa lignocelulósica.

El documento D01 divulga un procedimiento para preparar una **resina fenol-formaldehído** con una menor dependencia de los materiales petroquímicos, a partir de un aceite obtenido mediante pirolisis de **biomasa** (ver párrafo [0007]), que se polimeriza con un aldehído, un alcohol y un catalizador alcalino a una temperatura de 70-90°C durante 0.5 a 2 horas (ver párrafo [0011]) (etapa (b) del procedimiento de la invención). Así, a partir del aceite obtenido por pirolisis de biomasa se extrae una mezcla fenólica que se hace reaccionar con un aldehído, alifático o aromático, como puede ser **formaldehído** o glicolaldehído, en presencia de **hidróxido** sódico, potásico o bórico en disolución acuosa (ver párrafo [0025]), y de otro compuesto fenólico, como es **fenol**, 2-, 3- o 4-cresol, un fenol sustituido por grupos alquilo o alcoxilo, etc., siendo la proporción entre el compuesto fenólico derivado de biomasa y el añadido de 1:0.5 a 1:2 (ver párrafo [0026]).

La diferencia existente entre el procedimiento divulgado en el documento D01 y el de la invención es que la biomasa utilizada en este último como producto de partida se somete, en la primera etapa del procedimiento, a carbonización hidrotermal, en lugar de a pirolisis.

El problema técnico planteado por la presente invención podría ser considerado como la provisión de un procedimiento para obtener una resina fenol-formaldehído alternativo a los existentes en el estado de la técnica y que incluya la sustitución de una parte de fenol por un producto fenólico.

Sin embargo, dicho problema técnico, y la solución propuesta, que es la inclusión de una etapa previa de carbonización hidrotermal de biomasa lignocelulósica, ya se encuentra anticipada en el estado de la técnica.

Así, por ejemplo, el documento D02 divulga un procedimiento para el tratamiento de biomasa lignocelulósica que comprende poner en contacto este material con una corriente acuosa a una temperatura de 150 a 220°C (ver párrafo [0018]), y que, después de una serie de etapas, permite obtener lignina que puede utilizarse para la síntesis de una resina fenol-formaldehído (ver párrafo [0028]).

Se considera que el experto en la materia, a la vista del documento D02, se plantearía, con razonables expectativas de éxito, la sustitución, en el procedimiento descrito en el documento D01, de una parte del fenol de partida por el material obtenido a partir de biomasa lignocelulósica.

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-7** no presenta actividad inventiva a la luz de la combinación de las enseñanzas divulgadas en los documentos D01 y D02 (Artículo 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986).

De la misma manera, aunque algunas de las características técnicas recogidas en las reivindicaciones dependientes **8-15** no se encuentran explícitamente recogidas en ninguno de los documentos D01 y D02, se considera que forman parte al conocimiento general del experto en la materia del campo al que pertenece la invención, por lo que carecen igualmente de actividad inventiva con respecto a la combinación de dichos documentos D01 y D02 (Artículo 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986).

El documento D03 divulga un sistema de **resina fenol-aldehído** en el cual se ha sustituido una proporción del componente de fenol empleado convencionalmente por una mezcla de varios materiales fenólicos (ver página 4, líneas 7-11), que pueden obtenerse por tratamientos de materiales naturales, como ligninas, sometidas a extracción o pirolisis (ver página 6, líneas 8-13); así como un procedimiento para la obtención de dichas resinas (ver reivindicación 10).

El documento D04 divulga tecnologías basadas en tratamientos hidrotermales de residuos lignocelulósicos para la separación y conversión de éstos en intermedios de síntesis y productos de alto valor añadido (ver página 2058, resumen), consistiendo dichos tratamientos en mezclar la biomasa vegetal con agua y calentarla bajo presión (ver página 2062, figura 1 y párrafo 1)

Siguiendo el razonamiento anteriormente expuesto para los documentos D01 y D02, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-15** no presenta actividad inventiva a la luz de la combinación de las enseñanzas divulgadas en los documentos D03 y D04 (Artículo 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986).

En consecuencia, se considera que el conjunto de las reivindicaciones 1-15 no reúne los requisitos de patentabilidad establecidos en el Artículo 4.1 de la Ley de Patentes 11/1986.