

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 174**

51 Int. Cl.:

**C08B 15/00** (2006.01)  
**B01J 39/20** (2006.01)  
**B01J 43/00** (2006.01)  
**C08F 212/08** (2006.01)  
**C08F 8/00** (2006.01)  
**C08F 212/14** (2006.01)  
**C08F 212/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2012 PCT/US2012/026820**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2012 WO12118767**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2012 E 12709207 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2681247**

54 Título: **Polímeros que contienen un grupo ácido y su uso como catalizador**

30 Prioridad:

**28.02.2011 US 201161447311 P**  
**11.08.2011 US 201161522351 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.07.2018**

73 Titular/es:

**CADENA BIO, INC. (100.0%)**  
**18 Crosby Drive**  
**Bedford, MA 01730 , US**

72 Inventor/es:

**GEREMIA, JOHN, M.;**  
**BAYNES, BRIAN, M. y**  
**DHAWAN, ASHISH**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

**ES 2 676 174 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

Polímeros que contienen un grupo ácido y su uso como catalizador

5 **Sector técnico**

[0001] La presente exposición se refiere de manera general a catalizadores que se pueden utilizar en la sacarificación de biomasa, y más específicamente a catalizadores ácidos poliméricos que se pueden utilizar para hidrolizar celulosa y/o hemicelulosa.

10

**Antecedentes**

[0002] La sacarificación de materiales celulósicos, particularmente productos de residuos biomásicos de agricultura, silvicultura y tratamiento de residuos, tiene una gran relevancia económica y medioambiental. Como parte de la utilización de la energía de biomasa, se han llevado a cabo intentos para obtener etanol (bioetanol) mediante la hidrólisis de celulosa o hemicelulosa, las cuales son componentes principales de las plantas. Los productos de hidrólisis, que incluyen azúcares y carbohidratos simples, pueden someterse a continuación a una transformación biológica y/o química adicional, para producir combustibles u otros productos químicos genéricos. Por ejemplo, el etanol se utiliza como combustible o se mezcla con un combustible, tal como gasolina. Los principales componentes de las plantas incluyen, por ejemplo, celulosa (una glucosa polimérica, que es un azúcar de seis carbonos), hemicelulosa (un polímero ramificado de azúcares de cinco y seis carbonos), lignina y almidón. Sin embargo, los métodos actuales para liberar azúcares a partir de materiales lignocelulósicos son ineficientes a escala comercial sobre la base de los rendimientos, así como del agua y de la energía utilizadas.

15

20

25

30

35

[0003] Los trabajos de la década de 1980 sobre la hidrólisis de enlaces  $\beta$ -glucosídicos utilizando resinas microporosas superácidas sólidas y perfluoradas, tales como Nafion® de Dupont, intentaron desarrollar métodos catalíticos para su uso en la digestión de celulosa. Se utilizaron reactores discontinuos y reactores tubulares de lecho fijo y flujo continuo, para demostrar la hidrólisis de celo-oligosacáridos en azúcares monoméricos; sin embargo, estos procesos no pudieron lograr una digestión apreciable de celulosa o hemicelulosa, y en particular, de los dominios cristalinos de la celulosa. Greene R et al., *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Academic Press, Estados Unidos, Vol. 267 (1), 334-341, 1988 describen la purificación de una endoglucanasa extracelular de bacterias de bromas marinas. Huang et al., *Journal of Polymer Science* (2004), Vol. 95(2), 358-361 describen polímeros anfóteros que pueden reconocer proteínas. Stach, *Angewandte Chemie* (1951), Vol 63(11), 263-267 dan a conocer intercambiadores iónicos diferentes. El documento US 2009/0166295 da a conocer materiales de intercambio iónico poliméricos y adsorbentes. El documento US 4.933.405 da a conocer copolímeros iónicos. El documento DE 25 01 032 da a conocer copolímeros híbridos que se pueden usar para intercambio iónico.

40

[0004] Por ello, existe una necesidad vigente de nuevos catalizadores que puedan generar eficientemente azúcar y productos que contengan azúcar a partir de biomasa a una escala comercialmente viable.

**Breve resumen**

[0005] La presente exposición afronta esta necesidad proporcionando materiales poliméricos según define la reivindicación independiente 1 que pueden ser utilizados para digerir la hemicelulosa y celulosa, incluyendo los dominios cristalinos de celulosa, en biomasa. Específicamente, los materiales poliméricos de la reivindicación independiente 1 pueden hidrolizar la celulosa y/o la hemicelulosa en monosacáridos y/u oligosacáridos.

45

50

55

[0006] En un aspecto, la exposición describe un polímero que tiene monómeros ácidos y monómeros iónicos que se conectan para formar un esqueleto polimérico, en el que cada monómero ácido tiene por lo menos un ácido de Bronsted-Lowry, y cada monómero iónico tiene independientemente por lo menos un grupo catiónico que contiene nitrógeno o un grupo catiónico que contiene fósforo. En algunas realizaciones, cada monómero ácido tiene un ácido de Bronsted-Lowry. En otras realizaciones, algunos de los monómeros ácidos tienen un ácido de Bronsted-Lowry, mientras que otros tienen dos ácidos de Bronsted-Lowry. En algunas realizaciones, cada monómero iónico tiene un grupo catiónico que contiene nitrógeno o un grupo catiónico que contiene fósforo. En otras realizaciones, algunos de los monómeros iónicos tienen un grupo catiónico que contiene nitrógeno o un grupo catiónico que contiene fósforo, mientras que otros tienen dos grupos catiónicos que contienen nitrógeno o grupos catiónicos que contienen fósforo.

60

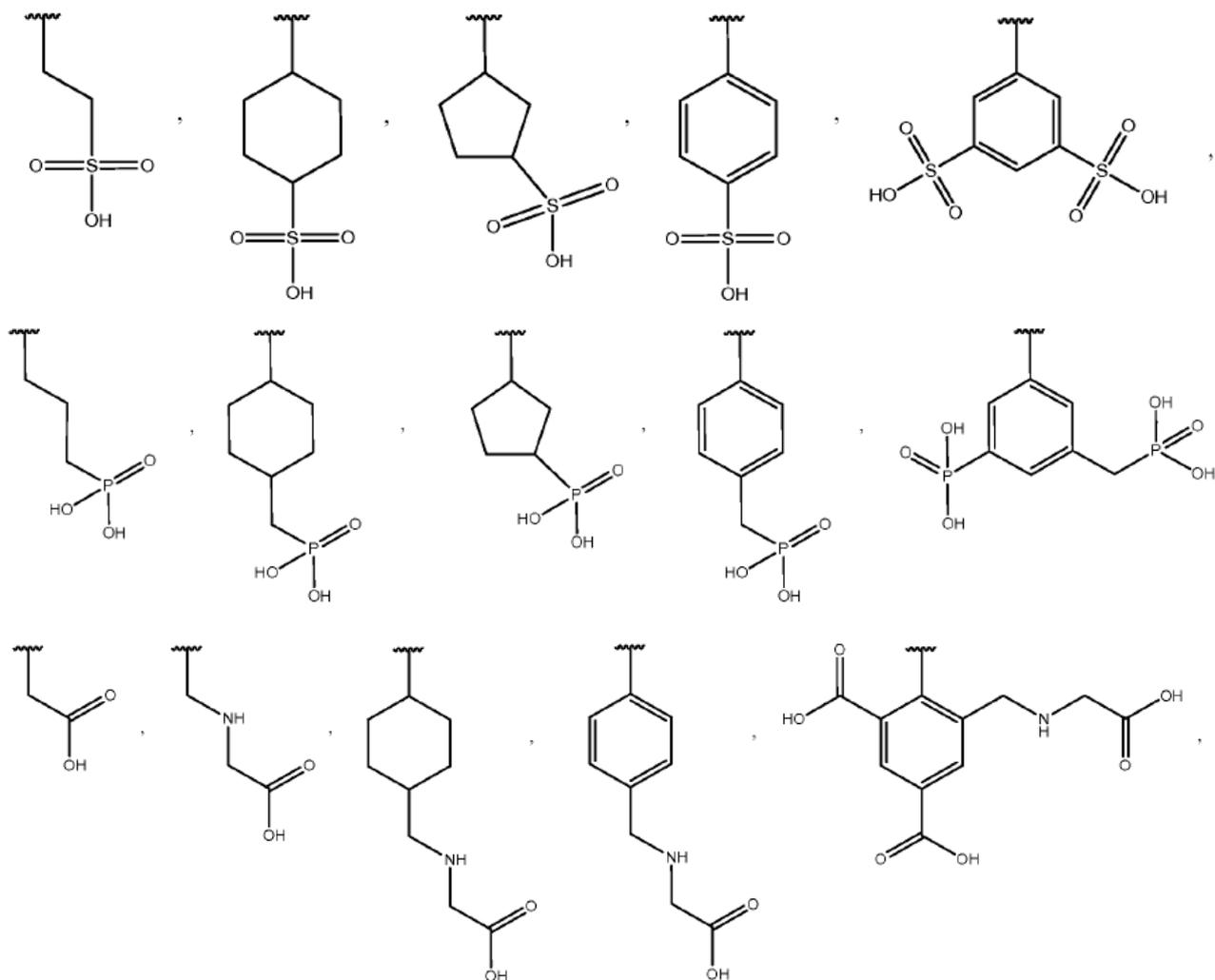
[0007] En algunas realizaciones de la exposición, el ácido de Bronsted-Lowry en cada aparición, se selecciona independientemente de ácido sulfónico, ácido fosfónico, ácido acético, ácido isoftálico, ácido borónico, y ácido perfluorado. En ciertas realizaciones, el ácido de Bronsted-Lowry en cada aparición es independientemente ácido sulfónico o ácido fosfónico. En una realización, el ácido de Bronsted-Lowry en cada aparición es ácido sulfónico.

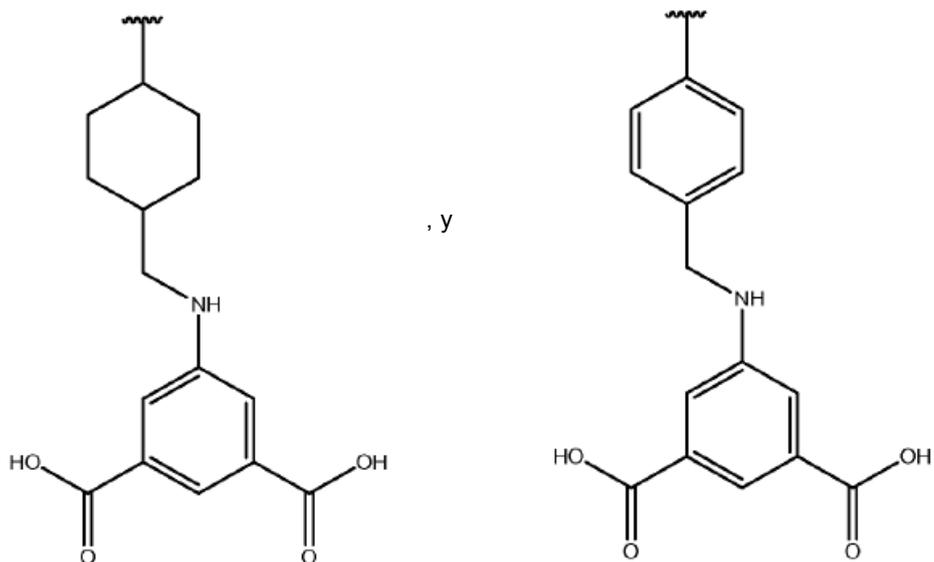
[0008] En algunas realizaciones de la exposición, el monómero o monómeros ácidos están directamente conectados al esqueleto polimérico. En otras realizaciones, el monómero o monómeros ácidos incluyen además, cada uno de ellos, un

enlazador que conecta el ácido de Bronsted-Lowry al esqueleto polimérico. En ciertas realizaciones, algunos de los ácidos de Bronsted-Lowry están conectados directamente al esqueleto polimérico, mientras que los otros ácidos de Bronsted-Lowry están conectados al esqueleto polimérico por un enlazador.

5 **[0009]** En aquellas realizaciones de la exposición en las que el ácido de Bronsted-Lowry está conectado al esqueleto polimérico por un enlazador, el enlazador en cada aparición se selecciona independientemente de alquileo no sustituido o sustituido, cicloalquileo no sustituido o sustituido, alquilenilo no sustituido o sustituido, arileno no sustituido o sustituido, heteroarileno no sustituido o sustituido, éter de alquileo no sustituido o sustituido, éster de alquileo no sustituido o sustituido, y carbamato de alquileo no sustituido o sustituido. En ciertas realizaciones, el enlazador es arileno no sustituido o sustituido, heteroarileno no sustituido o sustituido. En ciertas realizaciones, el enlazador es arileno no sustituido o sustituido. En una realización, el enlazador es fenileno. En otra realización, el enlazador es fenileno sustituido con hidroxilo.

15 **[0010]** En aquellas realizaciones de la exposición en las que el ácido de Bronsted-Lowry se conecta al esqueleto polimérico con un enlazador, el ácido de Bronsted-Lowry y el enlazador forman una cadena lateral. En algunas realizaciones, cada cadena lateral puede seleccionarse independientemente de:





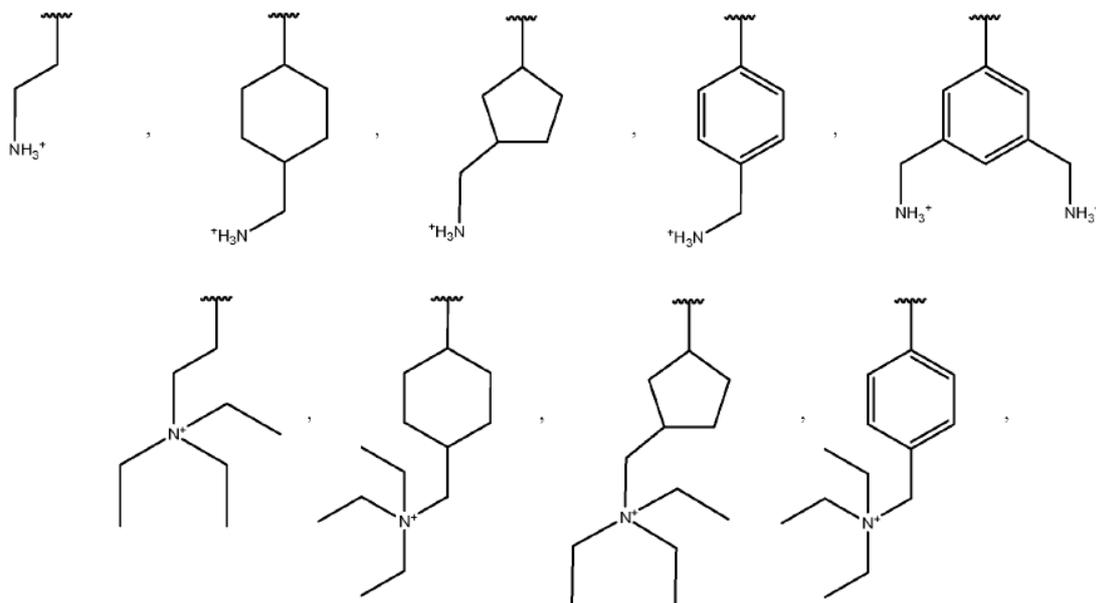
, y

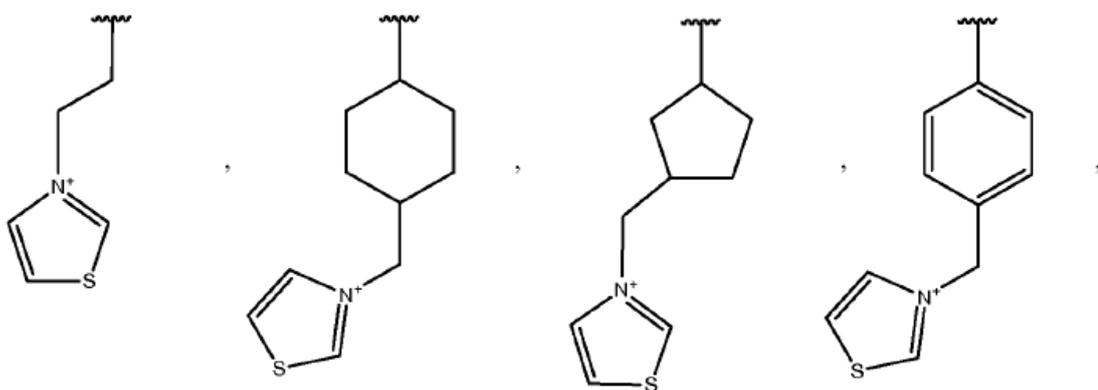
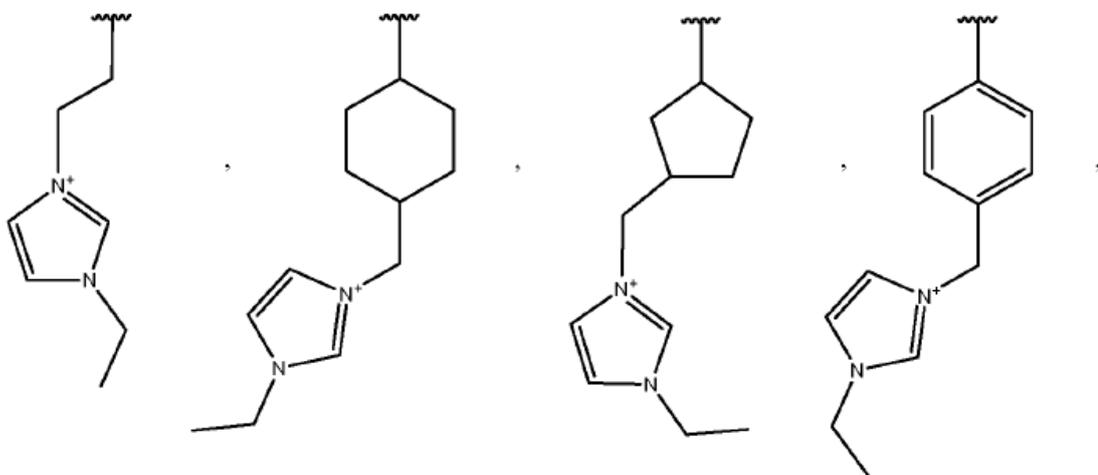
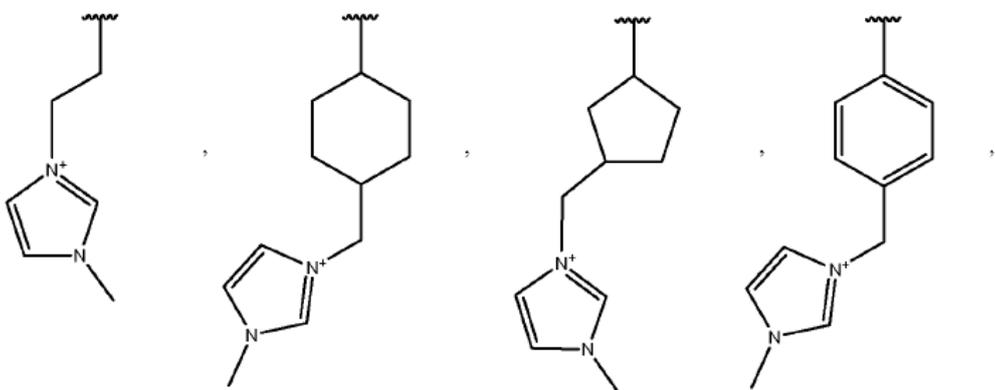
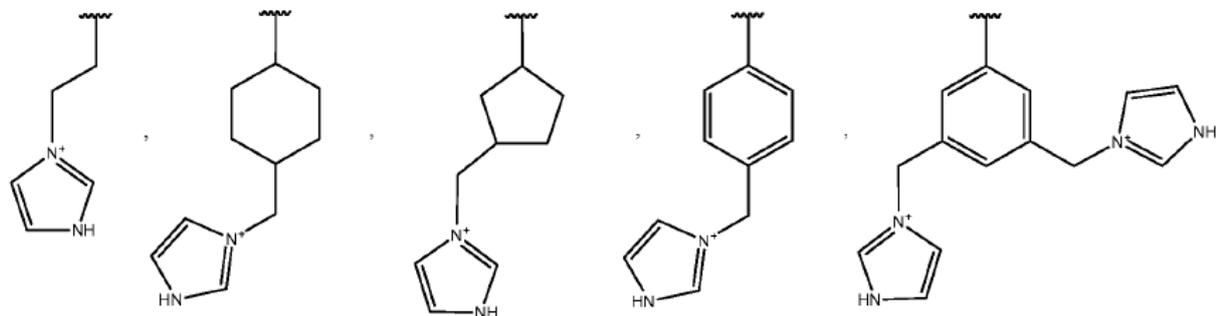
5 **[0011]** En algunas realizaciones de la exposición, el grupo catiónico que contiene nitrógeno en cada aparición se selecciona independientemente de pirrolio, imidazolio, pirazolio, oxazolio, tiazolio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piradizimio, tiazinio, morfolinio, piperidinio, piperizinio, y pirolizinio. En una realización, el grupo catiónico que contiene nitrógeno es imidazolio.

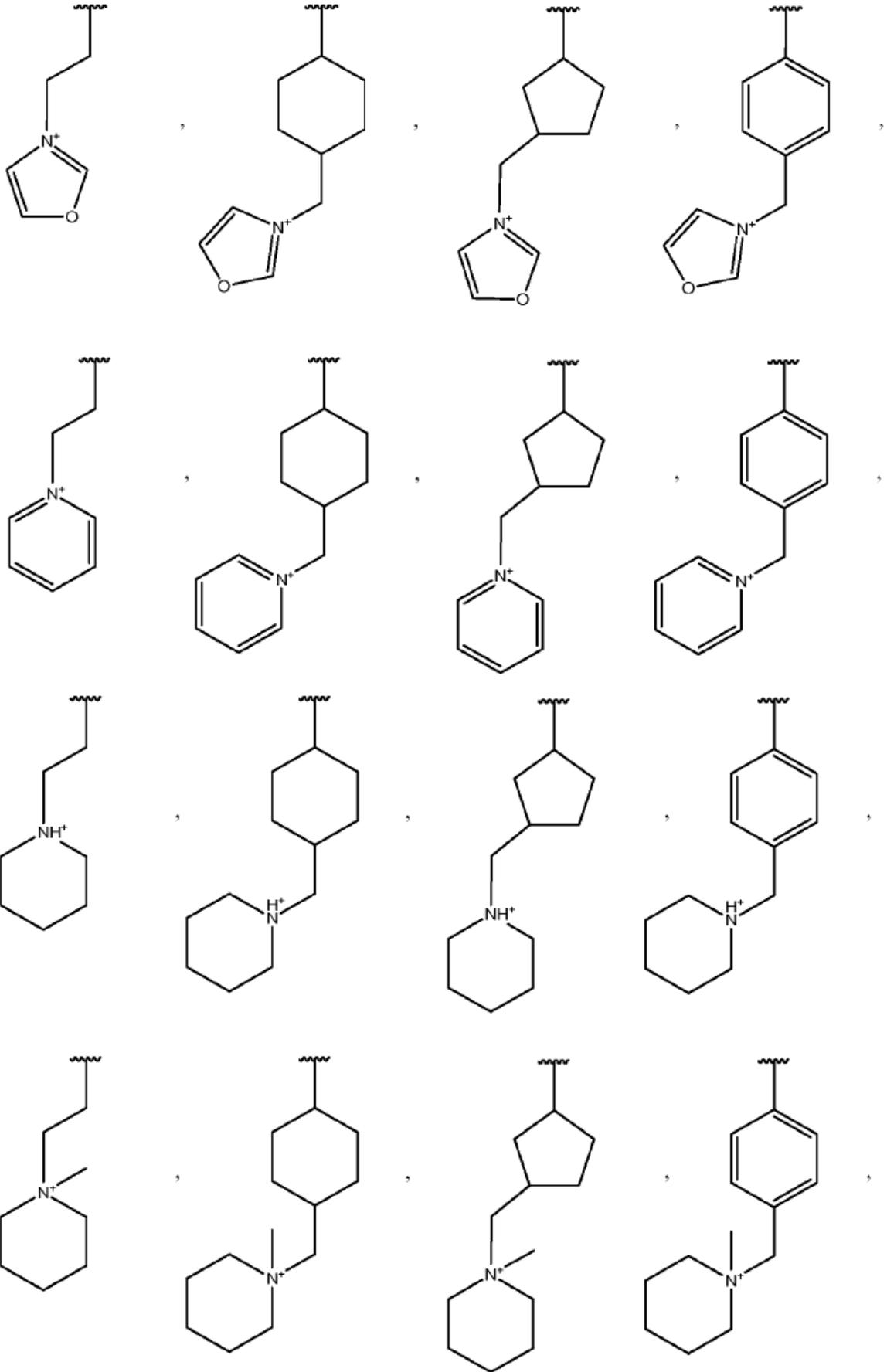
10 **[0012]** En algunas realizaciones de la exposición, el grupo catiónico que contiene fósforo en cada aparición se selecciona independientemente de trifenil fosfonio, trimetil fosfonio, trietil fosfonio, tripropil fosfonio, tributil fosfonio, tricloro fosfonio, y trifluoro fosfonio. En una realización, el grupo catiónico que contiene fósforo es trifenil fosfonio.

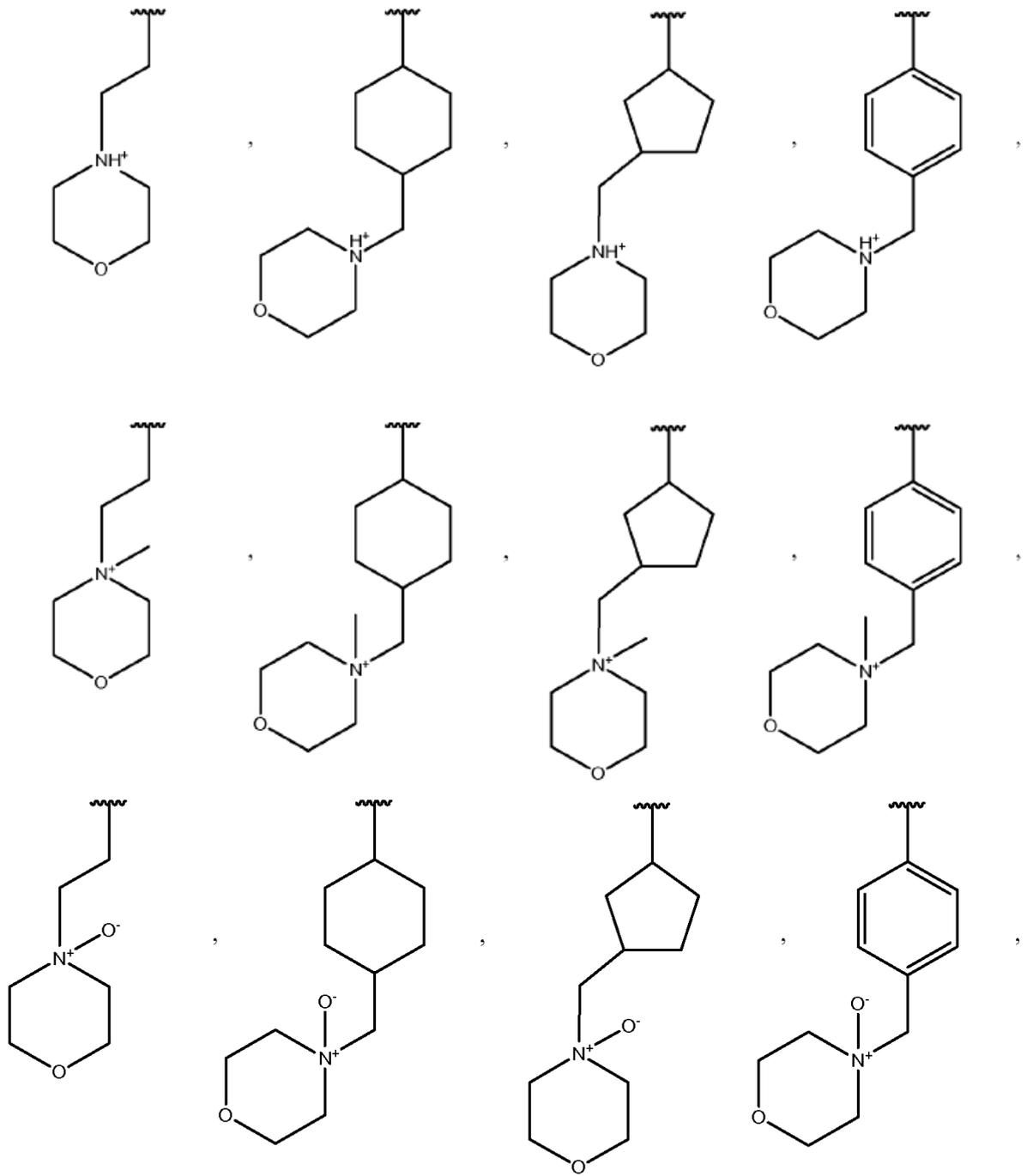
15 **[0013]** En algunas realizaciones de la exposición, el monómero o monómeros iónicos están conectados directamente al esqueleto polimérico. En otras realizaciones, el monómero o monómeros iónicos incluyen además, cada uno de ellos, un enlazador que conecta el grupo catiónico que contiene nitrógeno o el grupo catiónico que contiene fósforo al esqueleto polimérico. En ciertas realizaciones, algunos de los grupos catiónicos están conectados directamente al esqueleto polimérico, mientras que otros grupos catiónicos están conectados al esqueleto polimérico por un enlazador.

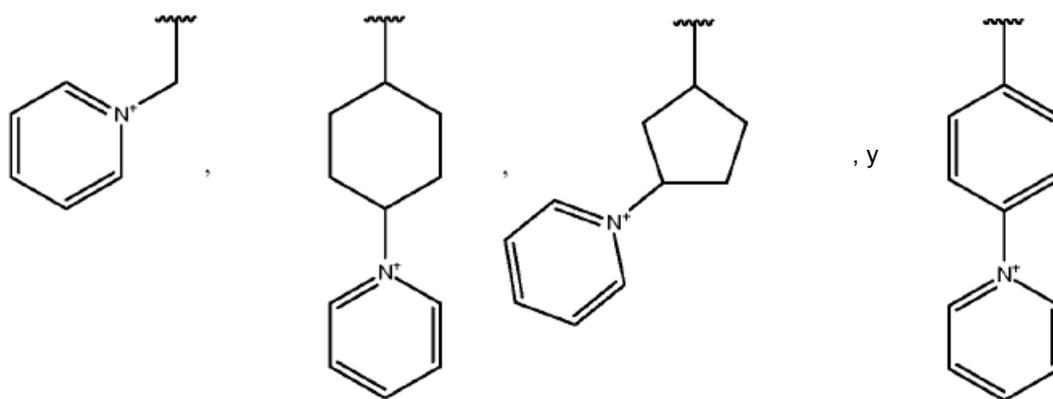
20 **[0014]** En aquellas realizaciones de la exposición en las que el grupo catiónico que contiene nitrógeno está enlazado al esqueleto polimérico por un enlazador, el grupo catiónico que contiene nitrógeno y el enlazador forman una cadena lateral. En algunas realizaciones, cada cadena lateral puede seleccionarse independientemente de:



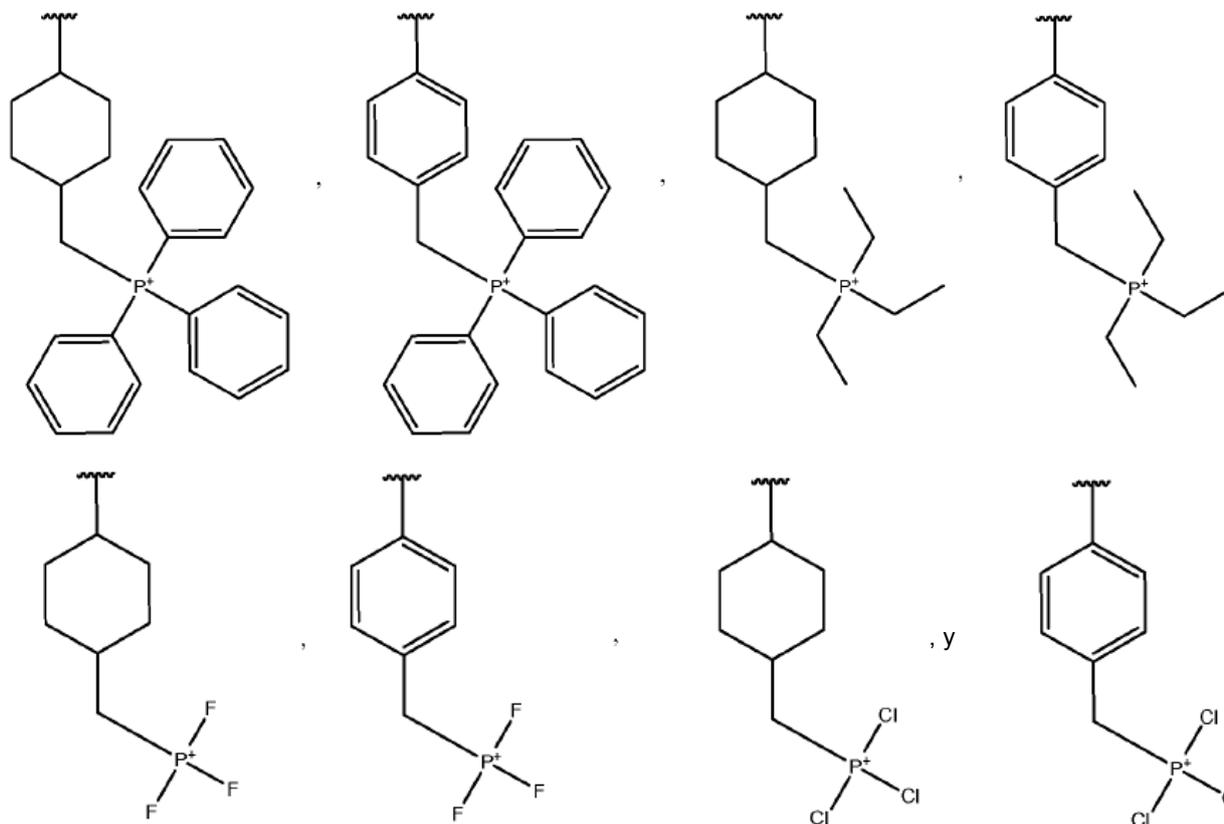








[0015] En aquellas realizaciones de la exposición en las que el grupo catiónico que contiene fósforo está enlazado al esqueleto polimérico por un enlazador, el grupo catiónico que contiene fósforo y el enlazador forman una cadena lateral. En algunas realizaciones, cada cadena lateral se selecciona independientemente de:



[0016] En aquellas realizaciones de la exposición en las que el grupo catiónico está coectado al esqueleto polimérico por un enlazador, un enlazador en cada aparición se selecciona independientemente de alqueno no sustituido o sustituido, cicloalqueno no sustituido o sustituido, alquenileno no sustituido o sustituido, arileno no sustituido o sustituido, heteroarileno no sustituido o sustituido, éter de alqueno no sustituido o sustituido, éster de alqueno no sustituido o sustituido, y carbamato de alqueno no sustituido o sustituido. En ciertas realizaciones, el enlazador es arileno no sustituido o sustituido, heteroarileno no sustituido o sustituido. En ciertas realizaciones, el enlazador es arileno no sustituido o sustituido. En una realización, el enlazador es fenileno. En otra realización, el enlazador es fenileno sustituido con hidroxilo.

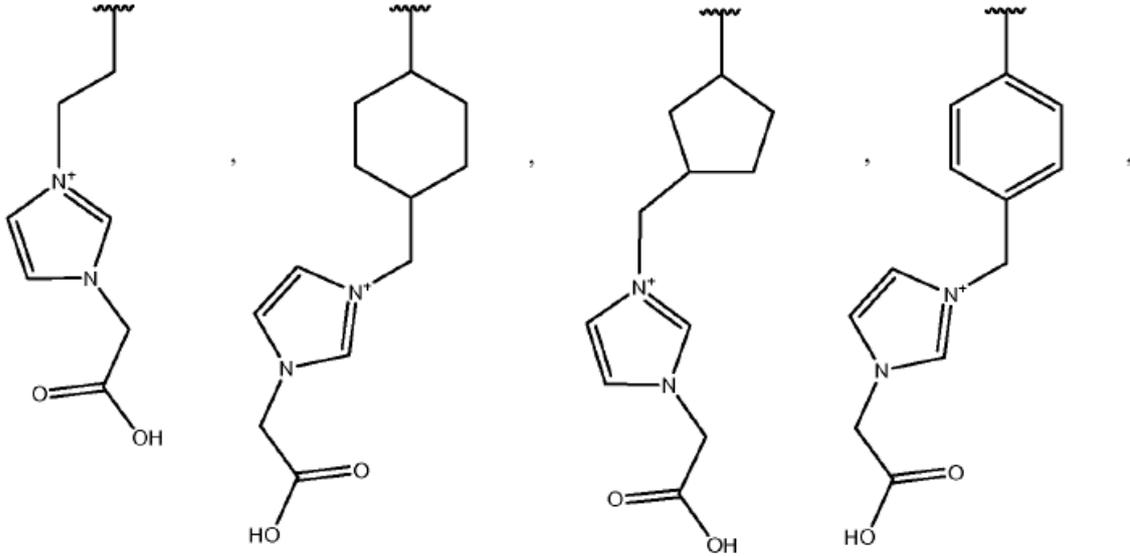
[0017] En algunas realizaciones, el esqueleto polimérico de la exposición se selecciona de polietileno, polipropileno, alcohol polivinílico, poliestireno, poliuretano, cloruro de polivinilo, polifenol-aldehído, politetrafluoroetileno, tereftalato de polibutileno, policaprolactama, y poli(acrilonitrilo butadieno estireno).

- [0018] En ciertas realizaciones de la exposición, el esqueleto polimérico es polietileno o polipropileno. En una realización, el esqueleto polimérico es polietileno. En otra, el esqueleto polimérico es alcohol polivinílico. Todavía en otra realización, el esqueleto polimérico es poliestireno.
- 5 [0019] En otras realizaciones de la exposición, el esqueleto polimérico se selecciona de polialquilenamonio, polialquilendiamonio, polialquilenpirrolio, polialquilenimidazolio, polialquilenpirazolio, polialquilenoxazolio, polialquilentiazolio, polialquilenpiridinio, polialquilenpirimidinio, polialquilenpirazinio, polialquilenpiradizimio, polialquilentiazinio, polialquilenmorfolinio, polialquilenpiperidinio, polialquilenpiperizinio, polialquilenpirolizinio, polialquiltrifenilfosfonio, polialquiltrimetilfosfonio, polialquiltrietilfosfonio, polialquiltripropilfosfonio, polialquiltributilfosfonio, polialquiltriclorofosfonio, polialquiltrifluorofosfonio, y polialquilendiazolio.
- 10 [0020] En otras realizaciones de la exposición, el esqueleto polimérico es alquilenimidazolio, que se refiere a una fracción de alquileno, en la cual una o más unidades de metileno de la fracción de alquileno se ha sustituido con imidazolio. En una realización, el esqueleto polimérico es polietilenimidazolio, polipropilenimidazolio, polibutilenimidazolio. Deberá entenderse además que, en otras realizaciones del esqueleto polimérico, cuando un grupo catiónico que contiene nitrógeno o un grupo catiónico que contiene fósforo sucede al término "alquileno", una o más de las unidades de metileno de la fracción de alquileno se sustituye con ese grupo catiónico que contiene nitrógeno o grupo catiónico que contiene fósforo en particular.
- 15 [0021] En algunas realizaciones de la exposición, el polímero está reticulado. En ciertas realizaciones, por lo menos el 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% o 99% del polímero está reticulado.
- 20 [0022] En algunas realizaciones de la exposición, los monómeros ácidos y los monómeros iónicos se disponen de forma aleatoria en una secuencia alternante. En otras realizaciones, los monómeros ácidos y los monómeros iónicos se disponen en bloques de monómeros. En ciertas realizaciones en las que los monómeros ácidos y los monómeros iónicos se disponen en bloques de monómeros, cada bloque tiene no más de 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, ó 3 monómeros.
- 25 [0023] En algunas realizaciones de la exposición, el polímero incluye además monómeros hidrófobos conectados al esqueleto polimérico, en el cual cada monómero hidrófobo tiene un grupo hidrófobo. En algunas realizaciones, el grupo hidrófobo en cada aparición se selecciona independientemente de un alquilo no sustituido o sustituido, un cicloalquilo no sustituido o sustituido, un arilo no sustituido o sustituido, o un heteroarilo no sustituido o sustituido. En ciertas realizaciones, el grupo hidrófobo en cada aparición es un arilo no sustituido o sustituido, o un heteroarilo no sustituido o sustituido. En una realización, el grupo hidrófobo en cada aparición es fenilo.
- 30 [0024] En algunas realizaciones de la exposición, el grupo hidrófobo está conectado directamente al esqueleto polimérico.
- 35 [0025] En algunas realizaciones de la exposición, el polímero incluye además monómeros iónicos-ácidos conectados al esqueleto polimérico, en el cual cada monómero iónico-ácido tiene un ácido de Bronsted-Lowry y un grupo catiónico. En algunas realizaciones, el grupo catiónico es un grupo catiónico que contiene nitrógeno, o un grupo catiónico que contiene fósforo.
- 40 [0026] En ciertas realizaciones de la exposición, el ácido de Bronsted-Lowry en cada aparición en el monómero iónico-ácido se selecciona independientemente de ácido sulfónico, ácido fosfónico, ácido acético, ácido isoftálico, ácido borónico, y ácido perfluorado. En ciertas realizaciones, el ácido de Bronsted-Lowry en cada aparición es independientemente ácido sulfónico o ácido fosfónico. En una realización, el ácido de Bronsted-Lowry en cada aparición es ácido sulfónico.
- 45 [0027] En algunas realizaciones de la exposición, el grupo catiónico que contiene nitrógeno en cada aparición en el monómero iónico-ácido se selecciona independientemente de pirrolio, imidazolio, pirazolio, oxazolio, tiazolio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piradizimio, tiazinio, morfolinio, piperidinio, piperizinio, y pirolizinio. En una realización, el grupo catiónico que contiene nitrógeno es imidazolio.
- 50 [0028] En algunas realizaciones de la exposición, el grupo catiónico que contiene fósforo en cada aparición en el monómero iónico-ácido, se selecciona independientemente de trifenil fosfonio, trimetil fosfonio, trietil fosfonio, tripropil fosfonio, tributil fosfonio, tricloro fosfonio, y trifluoro fosfonio. En una realización, el grupo catiónico que contiene fósforo es trifenil fosfonio.
- 55 [0029] En algunas realizaciones de la exposición, el monómero o monómeros iónicos-ácidos incluye además, cada uno de ellos, un enlazador que conecta el ácido de Bronsted-Lowry o el grupo catiónico al esqueleto polimérico. En aquellas realizaciones en las que el ácido de Bronsted-Lowry o el grupo catiónico se conecta al esqueleto polimérico con un enlazador en el monómero iónico-ácido, el enlazador en cada aparición se selecciona independientemente de alquileno no sustituido o sustituido, cicloalquileno no sustituido o sustituido, alquilenileno no sustituido o sustituido, arileno no sustituido o sustituido, heteroarileno no sustituido o sustituido, éter de alquileno no sustituido o sustituido, éster de
- 60

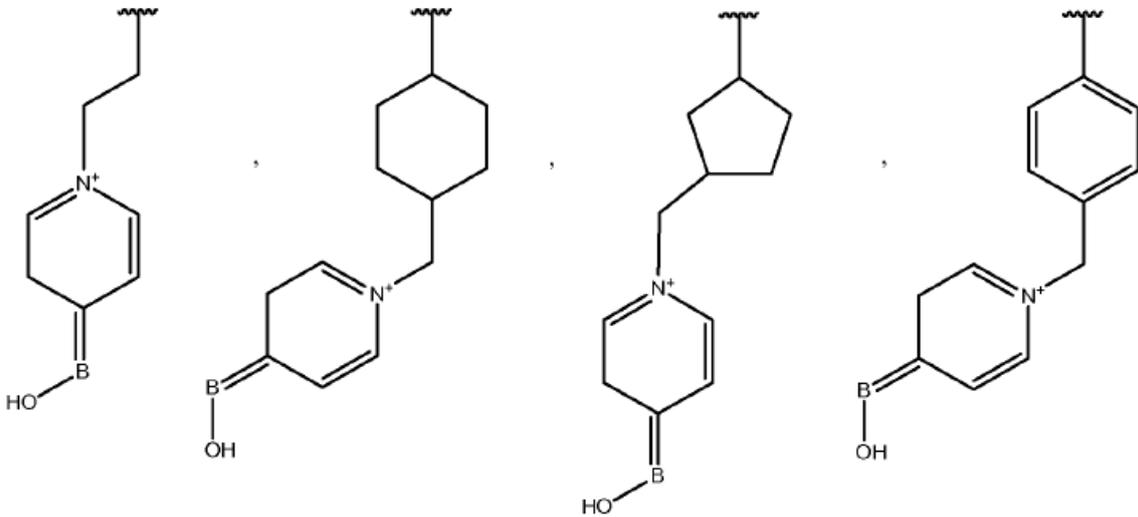
alquileo no sustituido o sustituido, y carbamato de alquileo no sustituido o sustituido. En ciertas realizaciones, el enlazador es arileno no sustituido o sustituido, heteroarileno no sustituido o sustituido. En ciertas realizaciones, el enlazador es arileno no sustituido o sustituido. En una realización, el enlazador es fenileno. En otra realización, el enlazador es fenileno sustituido con hidroxilo.

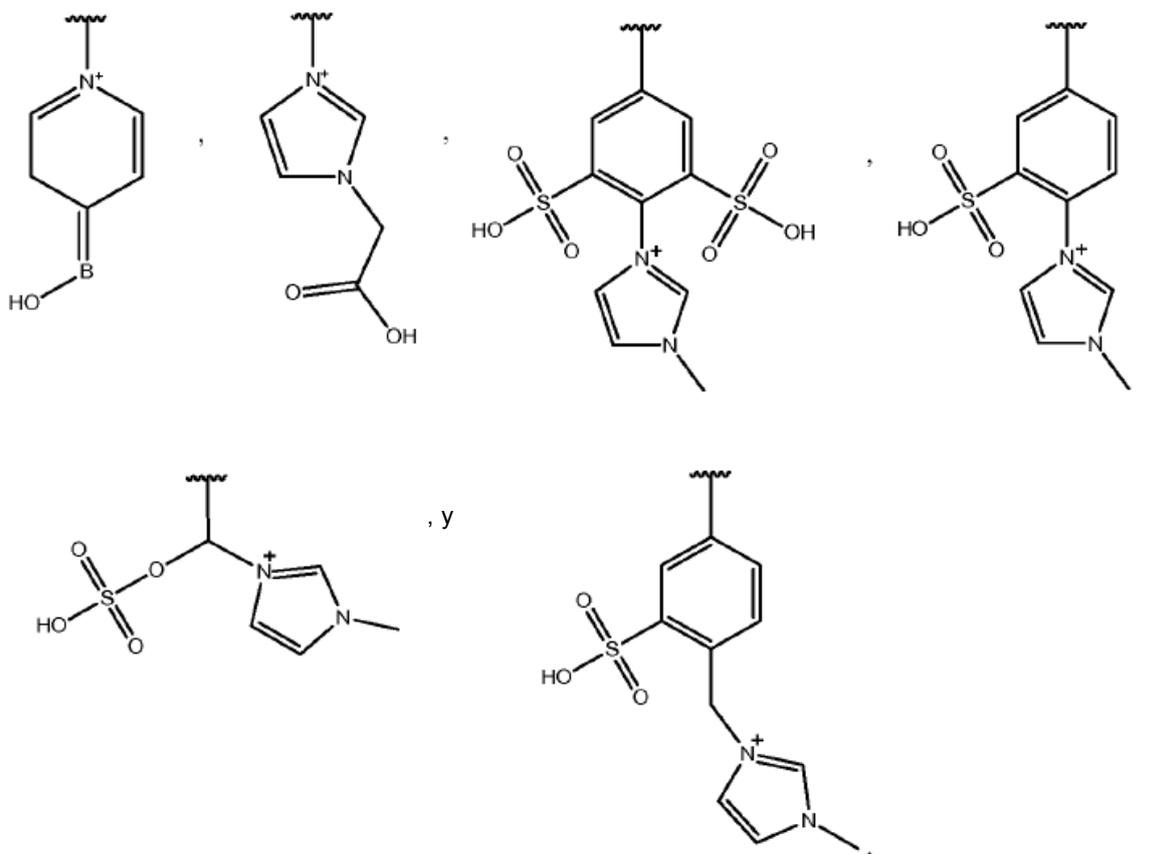
5

**[0030]** En aquellas realizaciones en las que el ácido de Bronsted-Lowry y/o el grupo catiónico del monómero iónico-ácido está enlazado al esqueleto polimérico por un enlazador, el ácido de Bronsted-Lowry y/o el grupo catiónico y el enlazador forman una cadena lateral del monómero iónico-ácido. En algunas realizaciones, cada cadena lateral del monómero iónico-ácido puede seleccionarse independientemente de:



10





- 5 **[0031]** En algunas realizaciones de la exposición, el polímero tiene una cantidad total de ácido de Bronsted-Lowry de entre 0,1 y 20 mmol, entre 0,1 y 15 mmoles, entre 0,01 y 12 mmoles, entre 0,05 y 10 mmoles, entre 1 y 8 mmoles, entre 2 y 7 mmoles, entre 3 y 6 mmoles, entre 1 y 5, o entre 3 y 5 mmoles por gramo del polímero.
- 10 **[0032]** En algunas realizaciones de la exposición, por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido sulfónico. En aquellas realizaciones en las que por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido sulfónico, la cantidad total de ácido sulfónico en el polímero es de entre 0,05 y 10 mmoles, entre 1 y 8 mmoles, o entre 2 y 6 mmoles por gramo de polímero.
- 15 **[0033]** En algunas realizaciones de la exposición, por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido fosfónico. En aquellas realizaciones en las que por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido fosfónico en el polímero, la cantidad total de ácido fosfónico en el polímero es de entre 0,01 y 12 mmoles, entre 0,05 y 10 mmoles, entre 1 y 8 mmoles, o entre 2 y 6 mmoles por gramo de polímero.
- 20 **[0034]** En algunas realizaciones de la exposición, por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido acético. En aquellas realizaciones en las que por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido acético, la cantidad total de ácido acético en el polímero es de entre 0,01 y 12 mmoles, entre 0,05 y 10 mmoles, entre 1 y 8 mmoles, o entre 2 y 6 mmoles por gramo de polímero.
- 25 **[0035]** En algunas realizaciones de la exposición, por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido isoftálico. En aquellas realizaciones en las que por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido isoftálico, la cantidad total de ácido isoftálico en el polímero es de entre 0,01 y 5 mmoles, entre 0,05 y 5 mmoles, entre 1 y 4 mmoles, o entre 2 y 3 mmoles por gramo de polímero.
- 30 **[0036]** En algunas realizaciones de la exposición, por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido borónico. En aquellas realizaciones en las que por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido borónico, la cantidad total de ácido borónico en el polímero es de entre 0,01 y 20 mmoles, entre 0,05 y 10 mmoles, entre 1 y 8 mmoles, o entre 2 y 6 mmoles por gramo de polímero.
- 35 **[0037]** En algunas realizaciones de la exposición, por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido perfluorado. En aquellas realizaciones en las que por lo menos una fracción de los monómeros ácidos tienen ácido perfluorado, la cantidad total de ácido perfluorado en el polímero es de entre 0,01 y 5 mmoles, entre 0,05 y 5 mmoles, entre 1 y 4 mmoles, o entre 2 y 3 mmoles por gramo de polímero.

5 **[0038]** En algunas realizaciones de la exposición, cada monómero iónico incluye además un contraión para cada grupo catiónico que contiene nitrógeno o grupo catiónico que contiene fósforo. En ciertas realizaciones, el contraión en cada aparición se selecciona independientemente de haluro, nitrato, sulfato, formiato, acetato u organosulfonato. En algunas realizaciones, el contraión es fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro. En una realización, el contraión es cloruro. En otra realización, el contraión es sulfato. Todavía en otra realización, el contraión es acetato.

10 **[0039]** En algunas realizaciones de la exposición, el polímero tiene una cantidad total de grupos catiónicos que contienen nitrógeno y contraiones, o una cantidad total de grupos catiónicos que contienen fósforo y contraiones de entre 0,01 y 10 mmoles, entre 0,05 y 10 mmoles, entre 1 y 8 mmoles, entre 2 y 6 mmoles, o entre 3 y 5 mmoles por gramo de polímero.

15 **[0040]** En algunas realizaciones de la exposición, por lo menos una fracción de los monómeros iónicos tienen imidazolio. En aquellas realizaciones en las que por lo menos una fracción de los monómeros iónicos tienen imidazolio, la cantidad total de imidazolio y contraiones en el polímero es de entre 0,01 y 8 mmoles, entre 0,05 y 8 mmoles, entre 1 y 6 mmoles, o entre 2 y 5 mmoles por gramo de polímero.

20 **[0041]** En algunas realizaciones de la exposición, por lo menos una fracción de los monómeros iónicos tienen piridinio. En aquellas realizaciones en las que por lo menos una fracción de los monómeros iónicos tienen piridinio, la cantidad total de piridinio y contraiones en el polímero es de entre 0,01 y 8 mmoles, entre 0,05 y 8 mmoles, entre 1 y 6 mmoles, o entre 2 y 5 mmol por gramo de polímero.

25 **[0042]** En algunas realizaciones de la exposición, por lo menos una fracción de los monómeros iónicos tienen trifenil fosfonio. En aquellas realizaciones en las que por lo menos una fracción de los monómeros iónicos tienen trifenil fosfonio, la cantidad total de trifenil fosfonio y contraiones en el polímero es de entre 0,01 y 5 mmoles, entre 0,05 y 5 mmoles, entre 1 y 4 mmoles, o entre 2 y 3 mmoles por gramo de polímero.

**[0043]** La invención proporciona también polímeros seleccionados de:

30 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 35 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - nitrato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 40 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - nitrato de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 45 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - yoduro de 1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bromuro de 1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 50 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 55 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-benzoimidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-benzoimidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-benzoimidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 60 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - formiato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-benzoimidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - divinilbenceno];





poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];

poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]; o

5 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno].

**[0045]** En otras realizaciones, el polímero es:

10 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];

poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];

15 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]; o

poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-benzoimidazol-1-io - co - divinilbenceno].

**[0046]** En otras realizaciones, el polímero es:

20 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno].

**[0047]** En otras realizaciones, el polímero es:

25 poli [estireno - co - ácido 4-vinilfenilfosfónico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]; o

poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - ácido 1-(4-vinilfenil)metilfosfónico - co - divinilbenceno].

30

**[0048]** En otras realizaciones, el polímero es:

poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - divinilbenceno];

35 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]; o

poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilo - co - cloruro de 1-metil-2-vinil-piridinio - co - divinilbenceno].

**[0049]** Todavía en otras realizaciones, el polímero es:

40 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 4-metil- 4-(4-vinilbencil)-morfolin-4-io - co - divinilbenceno];

poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno]; o

45 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - 4-óxido de 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno].

**[0050]** Todavía en otras realizaciones, el polímero es:

poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de trifenil-(4-vinilbencil)-fosfonio - co - divinilbenceno].

50 **[0051]** Todavía en otras realizaciones, el polímero es:

poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - 1-(4-vinilbencil)-piperidina - co - divinilbenceno]; o

poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 1-metil-1-(4-vinilbencil)-piperidin-1-io - co - divinilbenceno].

55

**[0052]** Todavía en otras realizaciones, el polímero es:

poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de trietil-(4-vinilbencil)-amonio - co - divinilbenceno].

60 **[0053]** Todavía en otras realizaciones, el polímero es:

poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - 4-óxido de 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno].

**[0054]** Todavía en otras realizaciones, el polímero es:

poli [estireno - co - ácido 5-(4-vinilbencilamino)-isoftálico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno].

5 **[0055]** Todavía en otras realizaciones, el polímero es:

poli [estireno - co - ácido (4-vinilbencilamino)-acético - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno].

10 **[0056]** En algunas realizaciones, el polímero es:

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbencilmetilimidazolio - co - bisulfato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno); o  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno).

**[0057]** En otras realizaciones, el polímero es:

poli(alcohol bencílico - co - ácido sulfónico de alcohol 4-vinilbencílico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - alcohol divinilbencílico).

**[0058]** En algunas realizaciones, el polímero es:

poli(estireno - co - ácido sulfónico de alcohol 4-vinilbencílico - co - bisulfato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido sulfónico de alcohol 4-vinilbencílico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido sulfónico de alcohol 4-vinilbencílico - co - bisulfato de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido sulfónico de alcohol 4-vinilbencílico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno); o  
 poli(estireno - co - ácido sulfónico de alcohol 4-vinilbencílico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenilfosfonio - co - divinilbenceno).

**[0059]** Todavía en otras realizaciones, el polímero es:

poli(bisulfato de butil-vinilimidazolio - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de butilimidazolio - co - estireno).

**[0060]** En algunas realizaciones de la exposición, el polímero aquí descrito tiene una o más propiedades catalíticas seleccionadas de:

- a) ruptura de un enlace de hidrógeno en materiales celulósicos;
- b) intercalación del polímero en dominios cristalinos de materiales celulósicos; y
- c) escisión de un enlace glucosídico en materiales celulósicos.

**[0061]** En algunas realizaciones de la exposición, el polímero tiene una mayor especificidad para la escisión de un enlace glucosídico que para la deshidratación de un monosacárido en materiales celulósicos.

**[0062]** En algunas realizaciones de la exposición, el polímero tiene la capacidad de degradar biomasa en uno o más azúcares con una constante de velocidad de primer orden de por lo menos 0,001 por hora. En otras realizaciones, el polímero tiene la capacidad de degradar biomasa para producir los azúcares con una constante de velocidad de primer orden de por lo menos 0,1, por lo menos 0,15, por lo menos 0,2, por lo menos 0,25, por lo menos 0,3 ó por lo menos 0,5 por hora.

**[0063]** En algunas realizaciones de la exposición, el polímero tiene la capacidad de convertir biomasa en uno o más azúcares y biomasa residual, en donde la biomasa residual tiene un grado de polimerización inferior a 300. En otras realizaciones, el polímero tiene la capacidad de convertir biomasa en uno o más azúcares y biomasa residual, en donde la biomasa residual tiene un grado de polimerización inferior a 100, inferior a 90, inferior a 80, inferior a 70, inferior a 60, o inferior a 50.

**[0064]** En algunas realizaciones de la exposición, el polímero es sustancialmente insoluble en agua o un disolvente orgánico.

**[0065]** También se proporciona una partícula sólida que incluye un núcleo sólido y cualquiera de los polímeros aquí descritos, en los cuales el polímero se aplica como recubrimiento sobre la superficie del núcleo sólido. En algunas realizaciones, el núcleo sólido está constituido por un material inerte o un material magnético. En una realización, el núcleo sólido está constituido por hierro.

5

**[0066]** En algunas realizaciones, la partícula sólida está sustancialmente exenta de poros.

**[0067]** En otras realizaciones, la partícula sólida tiene actividad catalítica. En ciertas realizaciones, por lo menos aproximadamente un 50%, por lo menos un 60%, por lo menos un 70%, por lo menos un 80%, por lo menos un 90% de la actividad catalítica de la partícula sólida está presente en o cerca de la superficie exterior de la partícula sólida.

10

**[0068]** También se proporciona una composición que incluye biomasa y cualquiera de los polímeros aquí descritos. En algunas realizaciones, la composición incluye además un disolvente. En una realización, la composición incluye además agua. En algunas realizaciones, la biomasa tiene celulosa, hemicelulosa, o una combinación de las mismas. Todavía en otras realizaciones, la biomasa también tiene lignina.

15

**[0069]** También se proporciona una composición de biomasa hidrolizada químicamente que incluye cualquiera de los polímeros aquí descritos, uno o más azúcares, y biomasa residual. En algunas realizaciones, el azúcar o azúcares son uno o más monosacáridos, uno o más oligosacáridos, o una mezcla de los mismos. En otras realizaciones, el azúcar o azúcares son dos o más azúcares que incluyen por lo menos un monosacárido C4-C6, y por lo menos un oligosacárido. Todavía en otras realizaciones, el azúcar o azúcares se seleccionan de glucosa, galactosa, fructosa, xilosa y arabinosa.

20

**[0070]** También se proporciona un intermedio de sacarificación que incluye cualquiera de los polímeros descritos en la presente invención enlazados mediante hidrógeno a biomasa. En ciertas realizaciones del intermedio de sacarificación, la fracción iónica del polímero está enlazada mediante hidrógeno a los grupos de alcohol de carbohidrato presentes en la celulosa, hemicelulosa, y otros componentes de la biomasa que contienen oxígeno. En ciertas realizaciones del intermedio de sacarificación, la fracción ácida del polímero está enlazada mediante hidrógeno a los grupos de alcohol de carbohidrato presentes en la celulosa, hemicelulosa, y otros componentes de biomasa lignocelulósica que contienen oxígeno, incluyendo uniones glucosídicas entre monómeros de azúcar. En algunas realizaciones, la biomasa tiene celulosa, hemicelulosa o una combinación de las mismas.

25

30

**[0071]** También se proporciona un método para degradar biomasa en uno o más azúcares: a) proporcionando biomasa; b) haciendo entrar en contacto la biomasa con cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1 y un disolvente, durante un periodo de tiempo suficiente para producir una mezcla degradada, en el que la mezcla degradada tiene una fase líquida y una fase sólida, y la fase líquida incluye uno o más azúcares, y la fase sólida incluye biomasa residual; c) aislando por lo menos una fracción de la fase líquida con respecto a la fase sólida; y d) recuperando el azúcar o azúcares de la fase líquida aislada.

35

**[0072]** En algunas realizaciones, el aislamiento de por lo menos una fracción de la fase líquida con respecto a la fase sólida, produce una mezcla de biomasa residual, y el método incluye además: i) proporcionar una segunda biomasa; ii) hacer entrar en contacto la segunda biomasa con la mezcla de biomasa residual durante un periodo de tiempo suficiente para producir una segunda mezcla degradada, en donde la segunda mezcla degradada tiene una segunda fase líquida y una segunda fase sólida, y la segunda fase líquida incluye uno o más segundos azúcares, y en donde la segunda fase sólida incluyen una segunda biomasa residual; iii) aislar por lo menos una fracción de la segunda fase líquida con respecto a la segunda fase sólida; y, iv) recuperar el segundo o segundos azúcares de la segunda fase líquida aislada.

40

45

**[0073]** En algunas realizaciones, el método incluye además hacer entrar en contacto la segunda biomasa y la mezcla de biomasa residual con un segundo polímero, en donde el segundo polímero puede ser cualquiera de los polímeros aquí descritos. En otras realizaciones, el método incluye además hacer entrar en contacto la segunda biomasa y la mezcla de biomasa residual con un segundo disolvente. En algunas realizaciones, el método incluye además recuperar el polímero después de aislar por lo menos una fracción de la segunda fase líquida. En ciertas realizaciones del método, el disolvente incluye agua.

50

**[0074]** En algunas realizaciones del método, la biomasa tiene celulosa y hemicelulosa, y la biomasa se hace entrar en contacto con el polímero y el disolvente a una temperatura y/o a una presión adecuadas para hidrolizar preferentemente la celulosa, o adecuadas para hidrolizar preferentemente la hemicelulosa.

55

**[0075]** En algunas realizaciones del método, el azúcar o azúcares se seleccionan de uno o más monosacáridos, uno o más oligosacáridos, o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, el monosacárido o monosacáridos son uno o más monosacáridos C4-C6. En ciertas realizaciones, el azúcar o azúcares se seleccionan de glucosa, galactosa, fructosa, xilosa y arabinosa.

60

**[0076]** En algunas realizaciones, el método incluye además tratar previamente la biomasa antes de hacer entrar en contacto la biomasa con el polímero. En ciertas realizaciones, el tratamiento previo de la biomasa se selecciona de lavado,

5 extracción con disolventes, hinchamiento en disolventes, conminución, molienda, tratamiento previo con vapor, tratamiento previo explosivo con vapor, tratamiento previo con ácido diluido, tratamiento previo con agua caliente, tratamiento previo alcalino, tratamiento previo con cal, oxidación húmeda, explosión húmeda, explosión de fibra con amoniaco, tratamiento previo con disolventes orgánicos, tratamiento previo biológico, percolación de amoniaco, ultrasonidos, electroporación, microondas, CO<sub>2</sub> supercrítico, H<sub>2</sub>O supercrítica, ozono, e irradiación gamma, o una combinación de los mismos.

10 **[0077]** En algunas realizaciones del método, la biomasa residual tiene un grado de polimerización inferior a 300. En otras realizaciones de los métodos, la biomasa residual tiene un grado de polimerización inferior a 100, inferior a 90, inferior a 80, inferior a 70, inferior a 60, o inferior a 50.

15 **[0078]** En algunas realizaciones del método, la degradación de la biomasa para producir los azúcares tiene lugar con una constante de velocidad de primer orden de por lo menos 0,001 por hora. En otras realizaciones del método, la degradación de la biomasa para producir los azúcares tiene lugar con una constante de velocidad de primer orden de por lo menos 0,1, por lo menos 0,15, por lo menos 0,2, por lo menos 0,25, por lo menos 0,3 ó por lo menos 0,5 por hora.

20 **[0079]** También se proporciona un método para tratar previamente biomasa antes de la hidrólisis de la biomasa con el fin de producir uno o más azúcares: a) proporcionando biomasa; b) haciendo entrar en contacto la biomasa con cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1 y un disolvente durante un periodo de tiempo suficiente para degradar parcialmente la biomasa; y c) tratando previamente la biomasa parcialmente degradada antes de la hidrólisis para producir uno o más azúcares. En algunas realizaciones, la biomasa tiene celulosa, hemicelulosa, o una combinación de las mismas. En otras realizaciones, la biomasa también tiene lignina. En algunas realizaciones, el tratamiento previo de la mezcla de biomasa parcialmente degradada se selecciona de lavado, extracción con disolventes, hinchamiento en disolventes, conminución, molienda, tratamiento previo con vapor, tratamiento previo explosivo con vapor, tratamiento previo con ácido diluido, tratamiento previo con agua caliente, tratamiento previo alcalino, tratamiento previo con cal, oxidación húmeda, explosión húmeda, explosión de fibra con amoniaco, tratamiento previo con disolventes orgánicos, tratamiento previo biológico, percolación de amoniaco, ultrasonidos, electroporación, microondas, CO<sub>2</sub> supercrítico, H<sub>2</sub>O supercrítica, ozono, e irradiación gamma, o una combinación de los mismos.

30 **[0080]** También se proporciona un método para hidrolizar biomasa tratada previamente con el fin de producir uno o más azúcares: a) proporcionando biomasa tratada previamente de acuerdo con cualquiera de los métodos de tratamiento previo aquí descritos; y b) hidrolizando la biomasa tratada previamente para producir uno o más azúcares. En algunas realizaciones, la biomasa tratada previamente se hidroliza químicamente o se hidroliza enzimáticamente. En algunas realizaciones, el azúcar o azúcares se seleccionan del grupo que consiste en glucosa, galactosa, fructosa, xilosa, y arabinosa.

40 **[0081]** También se proporciona un uso de cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1 para degradar biomasa en uno o más monosacáridos, uno o más oligosacáridos, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el monosacárido o monosacáridos son uno o más monosacáridos C4-C6. En otras realizaciones, el azúcar o azúcares se seleccionan de glucosa, galactosa, fructosa, xilosa, y arabinosa. En algunas realizaciones, la biomasa tiene celulosa, hemicelulosa, o una combinación de las mismas. Todavía en otras realizaciones, la biomasa también tiene lignina.

45 **[0082]** También se proporciona un uso de cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1 para tratar previamente biomasa antes de un tratamiento adicional, utilizando uno o más métodos seleccionados de lavado, extracción con disolventes, hinchamiento en disolventes, conminución, molienda, tratamiento previo con vapor, tratamiento previo explosivo con vapor, tratamiento previo con ácido diluido, tratamiento previo con agua caliente, tratamiento previo alcalino, tratamiento previo con cal, oxidación húmeda, explosión húmeda, explosión de fibra con amoniaco, tratamiento previo con disolventes orgánicos, tratamiento previo biológico, percolación de amoniaco, ultrasonidos, electroporación, microondas, CO<sub>2</sub> supercrítico, H<sub>2</sub>O supercrítica, ozono, e irradiación gamma.

50 **[0083]** También se proporciona una composición de azúcar obtenida a través de cualquiera de los métodos para degradar biomasa en uno o más azúcares descritos en la presente, que utiliza cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1.

55 **[0084]** También se proporciona una composición de azúcar obtenida haciendo entrar en contacto biomasa con cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1 durante un periodo de tiempo suficiente para hidrolizar la biomasa en uno o más azúcares. En algunas realizaciones, la composición de azúcar tiene por lo menos un 0,1%, por lo menos un 0,2%, por lo menos un 0,3%, por lo menos un 0,4%, por lo menos un 0,5%, por lo menos un 0,6%, por lo menos un 0,7%, por lo menos un 0,8% o por lo menos un 0,9% en peso de una mezcla de azúcares, en donde la mezcla de azúcares comprende uno o más monosacáridos C4-C6 y uno o más oligosacáridos. En ciertas realizaciones de la composición de azúcar, el monosacárido o monosacáridos C4-C6 se seleccionan de glucosa, galactosa, fructosa, xilosa, y arabinosa.

60 **[0085]** También se proporciona una composición de biocombustible derivada de cualquiera de las composiciones de azúcar aquí descritas. En ciertas realizaciones, la composición de biocombustible incluye butanol, etanol, o una mezcla de los mismos.

5 **[0086]** También se proporciona un método para preparar cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1: a) proporcionando un polímero de partida; b) haciendo reaccionar el polímero de partida con un compuesto que contiene nitrógeno o que contiene fósforo para producir un polímero iónico; y c) haciendo reaccionar el polímero iónico con un ácido para producir cualquiera de los polímeros descritos en la presente. En algunas realizaciones, el polímero de partida se selecciona de polietileno, polipropileno, alcohol polivinílico, policarbonato, poliestireno, poliuretano, o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, el polímero de partida es un poliestireno. En ciertas realizaciones, el polímero de partida es poli(estireno - co - haluro de vinilbencilo - co - divinilbenceno). En otra realización, el polímero de partida es poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno).

10 **[0087]** En algunas realizaciones del método para preparar cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1, el compuesto que contiene nitrógeno se selecciona de un compuesto de pirrolio, un compuesto de imidazolio, un compuesto de pirazolio, un compuesto de oxazolio, un compuesto de tiazolio, un compuesto de piridinio, un compuesto de pirimidinio, un compuesto de pirazinio, un compuesto de piradizimio, un compuesto de tiazinio, un compuesto de morfolinio, un compuesto de piperidinio, un compuesto de piperizinio, y un compuesto de pirolizinio. En ciertas realizaciones, el compuesto que contiene nitrógeno es un compuesto de imidazolio.

15 **[0088]** En algunas realizaciones del método para preparar cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1, el ácido se selecciona de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido acético y ácido borónico. En una realización, el ácido es ácido sulfúrico.

20 **[0089]** También se proporciona un método para preparar cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1, que presenta un esqueleto de poliestireno: a) proporcionando un poliestireno; b) haciendo reaccionar el poliestireno con un compuesto que contiene nitrógeno para producir un polímero iónico; y c) haciendo reaccionar el polímero iónico con un ácido para producir un polímero. En ciertas realizaciones, el poliestireno es poli(estireno - co - haluro de vinilbencilo - co - divinilbenceno). En una realización, el poliestireno es poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno).

25 **[0090]** En algunas realizaciones del método para preparar cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1 que tienen un esqueleto de poliestireno, el compuesto que contiene nitrógeno se selecciona de un compuesto de pirrolio, un compuesto de imidazolio, un compuesto de pirazolio, un compuesto de oxazolio, un compuesto de tiazolio, un compuesto de piridinio, un compuesto de pirimidinio, un compuesto de pirazinio, un compuesto de piradizimio, un compuesto de tiazinio, un compuesto de morfolinio, un compuesto de piperidinio, un compuesto de piperizinio, y un compuesto de pirolizinio. En ciertas realizaciones, el compuesto que contiene nitrógeno es un compuesto de imidazolio.

30 **[0091]** En algunas realizaciones del método para preparar cualquiera de los polímeros de la reivindicación 1 que tienen un esqueleto de poliestireno, el ácido se selecciona de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido acético y ácido borónico. En una realización, el ácido es ácido sulfúrico.

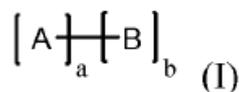
35 **[0092]** También se proporciona un polímero preparado de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos anteriormente. En ciertas realizaciones, el polímero tiene una o más propiedades catalíticas seleccionadas de:

- 40
- a) ruptura de un enlace de hidrógeno en materiales celulósicos;
  - b) intercalación del polímero en dominios cristalinos de materiales celulósicos; y
  - c) escisión de un enlace glucosídico en materiales celulósicos.

45 **[0093]** También se proporciona un uso de un polímero preparado de acuerdo con cualquiera de los métodos antes descritos, para degradar biomasa en uno o más monosacáridos, uno o más oligosacáridos, o una combinación de los mismos.

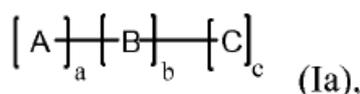
50 **[0094]** También se proporciona un uso de un polímero preparado de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos anteriormente, para digerir parcialmente biomasa antes del tratamiento previo utilizando uno o más métodos seleccionados del grupo que consiste en lavado, extracción con disolventes, hinchamiento en disolventes, conminución, molienda, tratamiento previo con vapor, tratamiento previo explosivo con vapor, tratamiento previo con ácido diluido, tratamiento previo con agua caliente, tratamiento previo alcalino, tratamiento previo con cal, oxidación húmeda, explosión húmeda, explosión de fibra con amoníaco, tratamiento previo con disolventes orgánicos, tratamiento previo biológico, percolación de amoníaco, ultrasonidos, electroporación, microondas, CO<sub>2</sub> supercrítico, H<sub>2</sub>O supercrítica, ozono, e irradiación gamma.

55 **[0095]** La exposición también describe catalizadores ácidos poliméricos que son polímeros que tienen una pluralidad de monómeros, en donde por lo menos un monómero tiene una fracción ácida, y por lo menos un monómero incluye una fracción iónica (por ejemplo, un grupo catiónico unido covalentemente que puede estar coordinado a un contraión intercambiable). En la Fórmula (I), se proporciona un polímero de ejemplo:



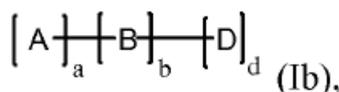
5 en la cual A representa un monómero que tiene una fracción ácida y B representa monómeros que tienen una fracción iónica (por ejemplo, una fracción catiónica, una fracción básica o una sal). La fracción ácida incluye un ácido de Bronsted-Lowry, y la fracción iónica incluye un grupo funcional que contiene nitrógeno. Por otra parte, a y b son coeficientes estequiométricos, de tal modo que a y b conjuntamente constituyen una parte sustancial de las subunidades comonoméricas del polímero. Por ejemplo, a y b conjuntamente constituyen por lo menos aproximadamente el 30%, por lo menos aproximadamente el 40%, por lo menos aproximadamente el 50%, por lo menos aproximadamente el 60%, por lo menos aproximadamente el 70%, por lo menos aproximadamente el 80%, por lo menos aproximadamente el 90%, por lo menos aproximadamente el 95%, por lo menos aproximadamente el 99% o sustancialmente todas las subunidades comonoméricas del polímero.

[0096] En algunas realizaciones de la exposición, el polímero de Fórmula (I) es un polímero de Fórmula (Ia):



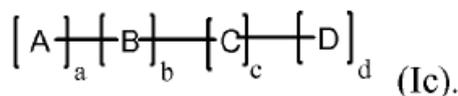
15 la cual incluye monómeros C que están enlazados covalentemente a y reticulados con otros monómeros en el polímero, y c es un coeficiente estequiométrico.

[0097] En otras realizaciones de la exposición, el polímero de Fórmula (I) es un polímero de Fórmula (Ib):



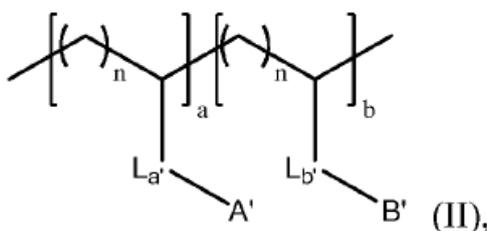
20 que incluye monómeros D que están enlazados covalentemente a otros monómeros en el polímero, y d es un coeficiente estequiométrico.

[0098] En otras realizaciones de la exposición, el polímero de Fórmula (I) es un polímero de Fórmula (Ic):



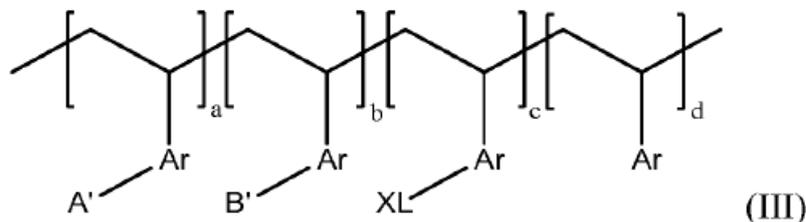
25 [0099] En ciertas realizaciones de la exposición, los monómeros D son fracciones no funcionalizadas, tales como fracciones hidrófobas (por ejemplo, fenilo).

[0100] En la Fórmula (II) se proporciona otro polímero de ejemplo de la exposición:



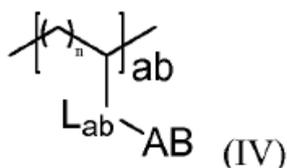
30 en la que cada uno de  $L_{a'}$  y  $L_{b'}$  es independientemente, para cada aparición, un enlazador, o está ausente; cada  $A'$  para cada aparición, es una fracción ácida; cada  $B'$  para cada aparición es una fracción iónica (por ejemplo, catiónica); cada n es independientemente para cada aparición 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6; y a y b son coeficientes estequiométricos que conjuntamente constituyen una parte sustancial de las subunidades comonoméricas del polímero. Por ejemplo, a y b conjuntamente constituyen por lo menos aproximadamente el 30%, por lo menos aproximadamente el 40%, por lo menos aproximadamente el 50%, por lo menos aproximadamente el 60%, por lo menos aproximadamente el 70%, por lo menos aproximadamente el 80%, por lo menos aproximadamente el 90%, por lo menos aproximadamente el 95%, por lo menos aproximadamente el 99% o sustancialmente todos los monómeros del polímero. Cada uno de  $L_{a'}$  y  $L_{b'}$  puede tener independientemente una pluralidad de fracciones  $A'$  y fracciones  $B'$  respectivamente.

40 [0101] En la Fórmula (III) se proporciona otro polímero de ejemplo de la exposición:



en la que cada Ar es independientemente para cada aparición una fracción arilo o heteroarilo; cada A' para cada aparición es una fracción ácida; cada B' para cada aparición es una fracción iónica (por ejemplo, una fracción catiónica); cada XL para cada aparición es una fracción de reticulación; y a, b, c, y d son coeficientes estequiométricos, de tal manera que cuando se consideran conjuntamente constituyen una parte sustancial de las subunidades comonoméricas del polímero. Por ejemplo, a, b, c, y d conjuntamente constituyen por lo menos aproximadamente el 30%, por lo menos aproximadamente el 40%, por lo menos aproximadamente el 50%, por lo menos aproximadamente el 60%, por lo menos aproximadamente el 70%, por lo menos aproximadamente el 80%, por lo menos aproximadamente el 90%, por lo menos aproximadamente el 95%, por lo menos aproximadamente el 99% o sustancialmente todas las subunidades comonoméricas del polímero. Cada Ar puede tener independientemente una pluralidad de fracciones A', fracciones B', y fracciones XL, respectivamente.

[0102] En la Fórmula (IV) se proporciona otro polímero de ejemplo de la exposición:



en la que cada uno de  $L_{ab}$  es independientemente para cada aparición un enlazador o está ausente; cada AB para cada aparición es una fracción que incluye una fracción ácida y una fracción iónica (por ejemplo, una fracción catiónica); cada n es independientemente para cada aparición 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6; y ab es un coeficiente estequiométrico, de modo que ab constituye una parte sustancial de las subunidades comonoméricas del polímero. Por ejemplo, ab constituye por lo menos aproximadamente el 30%, por lo menos aproximadamente el 40%, por lo menos aproximadamente el 50%, por lo menos aproximadamente el 60%, por lo menos aproximadamente el 70%, por lo menos aproximadamente el 80%, por lo menos aproximadamente el 90%, por lo menos aproximadamente el 95%, por lo menos aproximadamente el 99% o sustancialmente todas las subunidades comonoméricas del polímero. Cada uno de  $L_{ab}$  puede tener independientemente una pluralidad de fracciones ácidas y fracciones iónicas (por ejemplo, fracciones catiónicas), respectivamente.

[0103] Cuando los polímeros, tales como los de la Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (II), (III), o (IV) se representan en la presente invención, la conectividad, tal como se mostró anteriormente, no requiere un polímero en bloque, sino que también puede incluir otras configuraciones de los monómeros A y B, incluyendo polímeros aleatorios. Además, la representación de la unión de los monómeros, tal como la de A a B, no limita la naturaleza de la unión de los monómeros, tal como A a B a través de un enlace carbono-carbono, sino que también puede incluir otras uniones, tales como un enlace carbono-heteroátomo.

[0104] En ciertas realizaciones de la exposición, el polímero de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (II), (III), o (IV) puede catalizar la descomposición de polisacáridos tales como celulosa, y hemicelulosa, por ejemplo, a través de la escisión del enlace glucosídico entre fracciones de azúcar. En general, es la fracción ácida del polímero de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (II), (III), o (IV) la que cataliza la escisión de los enlaces glucosídicos. Sin embargo, el polímero de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (II), (III), o (IV) también incluye una fracción iónica (por ejemplo, una fracción catiónica), que generalmente está presente en forma de una sal que contiene nitrógeno. Esta funcionalidad de sal del polímero de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (II), (III), o (IV) puede promover la descomposición de la estructura terciaria de los polisacáridos aquí descritos, tales como los materiales celulósicos. Por ejemplo, la fracción iónica puede romper enlaces de hidrógeno inter- e intra-moleculares en materiales de polisacáridos (por ejemplo, rompiendo la estructura terciaria del material), lo cual puede permitir que la fracción ácida del polímero tenga acceso más fácil a los enlaces glucosídicos de los polisacáridos. Por consiguiente, la combinación de las dos fracciones funcionales en un solo polímero puede proporcionar un catalizador que resulta eficaz en la descomposición de polisacáridos utilizando condiciones relativamente suaves, en comparación con aquellos métodos que utilizan un ácido más corrosivo, o métodos que utilizan condiciones duras, tales como temperaturas o presión elevadas.

#### Descripción de las figuras

[0105] La siguiente descripción expone composiciones, métodos, parámetros y similares de ejemplo.

La FIG. 1 ilustra una parte de un polímero de ejemplo que tiene un esqueleto polimérico y cadenas laterales.

La FIG. 2 ilustra una parte de un polímero de ejemplo, en el cual una cadena lateral con el grupo ácido se conecta al esqueleto polimérico por un enlazador, y en donde una cadena lateral con el grupo catiónico se conecta directamente al esqueleto polimérico.

La FIG. 3A ilustra una parte de un polímero de ejemplo, en el cual los monómeros se disponen de forma aleatoria en una secuencia alternante.

La FIG. 3B ilustra una parte de un polímero de ejemplo, en el cual los monómeros están dispuestos en bloques de monómeros, y el bloque de monómeros ácidos se alterna con el bloque de monómeros iónicos.

Las FIGS. 4A y 4B ilustran una parte de polímeros de ejemplo con reticulación dentro de una cadena polimérica determinada.

Las FIGS. 5A, 5B, 5C y 5D ilustran una parte de polímeros de ejemplo con reticulación entre dos cadenas poliméricas.

La FIG. 6A ilustra una parte de un polímero de ejemplo con un esqueleto de polietileno.

La FIG. 6B ilustra una parte de un polímero de ejemplo con un esqueleto de alcohol polivinílico.

La FIG. 6C ilustra una parte de un polímero de ejemplo con un esqueleto ionomérico.

La FIG. 7A ilustra dos cadenas laterales en un polímero de ejemplo, en el cual hay tres átomos de carbono entre la cadena lateral con el ácido de Bronsted-Lowry y la cadena lateral con el grupo catiónico.

La FIG. 7B ilustra dos cadenas laterales en otro polímero de ejemplo, en el cual hay cero carbonos entre la cadena lateral con el ácido de Bronsted-Lowry y la cadena lateral con el grupo catiónico.

La FIG. 8 representa una disposición de ejemplo de las cadenas de beta-(1-4)-glucano lineales en celulosa cristalina.

La FIG. 9 representa interacciones que pueden producirse durante la sacarificación entre un polímero de ejemplo y los grupos de alcohol de carbohidrato presentes en biomasa que contiene celulosa cristalina.

## Descripción detallada

**[0106]** La siguiente descripción expone métodos, parámetros y similares de ejemplo.

**[0107]** En la presente se describen polímeros que se pueden utilizar, en algunas realizaciones, como catalizador ácido para hidrolizar materiales celulósicos con el fin de producir monosacáridos, así como oligosacáridos. A dichos polímeros se les hace referencia en la presente invención como "catalizadores ácidos poliméricos". En particular, los catalizadores ácidos poliméricos aquí proporcionados pueden romper la superestructura de los enlaces de hidrógeno que se encuentra típicamente en materiales celulósicos naturales, permitiendo que los grupos colgantes ácidos del polímero entren en contacto químico con los enlaces glucosídicos interiores en los dominios cristalinos de celulosa.

**[0108]** A diferencia de los catalizadores tradicionales conocidos en la técnica utilizados para hidrolizar materiales celulósicos (por ejemplo, enzimas, ácidos concentrados o ácidos acuosos diluidos), los catalizadores ácidos poliméricos aquí descritos proporcionan una digestión eficaz de la celulosa, así como facilidad de reciclaje y reutilización. La capacidad de reciclaje y reutilización del catalizador, presenta varias ventajas, incluyendo la reducción del coste de la transformación de lignocelulosa en productos químicos industrialmente importantes, tales como azúcares, oligosacáridos, ácidos orgánicos, alcoholes y aldehídos. A diferencia de las enzimas y los ácidos acuosos diluidos, los catalizadores poliméricos aquí descritos pueden penetrar profundamente en la estructura cristalina de la celulosa, dando como resultado mayores rendimientos y una cinética más rápida para hidrolizar materiales celulósicos con el fin de producir monosacáridos y/u oligosacáridos. A diferencia de los ácidos concentrados, que requieren procesos de destilación y/o extracción de disolventes energéticamente exigentes, costosos, para recuperar el catalizador ácido después de la digestión de la lignocelulosa, los catalizadores poliméricos aquí descritos son menos corrosivos, se manipulan más fácilmente, y se pueden recuperar fácilmente debido a que se separan naturalmente en fases a partir de productos acuosos. Además, el uso de los catalizadores ácidos poliméricos aquí proporcionados no requiere solubilización del material celulósico en un disolvente, tal como haluros metálicos fundidos, líquidos iónicos, o mezclas de disolventes orgánicos/ácidos. Por lo tanto, en la presente se proporcionan catalizadores poliméricos, reciclables, estables que pueden digerir eficientemente materiales celulósicos a una escala comercialmente viable.

## Definiciones

5 **[0109]** Tal como se utiliza en el presente documento, "alquilo" incluye radicales monovalentes de hidrocarburo de cadena ramificada o cadena recta saturada, y combinaciones de los mismos, que contienen únicamente C y H cuando no están sustituidos. Los ejemplos incluyen metilo, etilo, propilo, butilo y pentilo. Cuando se nombra un residuo alquílico que tiene un número específico de carbonos, se pretende abarcar y describir todos los isómeros geométricos que tienen ese número de carbonos; por lo tanto, por ejemplo, "butilo" está destinado a incluir *n*-butilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo, y *tert*-butilo; "propilo" incluye *n*-propilo, e *iso*-propilo. En la presente se describe ocasionalmente el número total de átomos de carbono en cada uno de dichos grupos. Por ejemplo, cuando el grupo puede contener hasta diez átomos de carbono, se puede representar como 1-10C o como C1-C10 ó C1-10. En algunas realizaciones, se puede sustituir el alquilo. Los sustituyentes de alquilo adecuados pueden incluir, por ejemplo, hidroxilo, amino, y halo.

10 **[0110]** Tal como se utiliza en el presente documento, "alquilenilo" se refiere a los mismos residuos que alquilo, pero que presentan bivalencia. Los ejemplos de alquilenilo incluyen metileno (-CH<sub>2</sub>-), etileno (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), propileno (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), butileno (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-).

15 **[0111]** Tal como se utiliza en el presente documento, "carbamato de alquilenilo" se refiere a una fracción de alquilenilo, en la cual una o más de las unidades de metileno de la fracción de alquilenilo se ha sustituido con una fracción de carbamato (-C(O)-O-NR- o -O-C(O)-NR-, en donde R puede ser, por ejemplo, alquilo o arilo). En algunas realizaciones, el carbamato de alquilenilo puede ser sustituido. Los sustituyentes de carbamato de alquilenilo adecuados pueden incluir por ejemplo, hidroxilo, amino, y halo.

20 **[0112]** Tal como se utiliza en el presente documento, "éster de alquilenilo" se refiere a una fracción de alquilenilo, en la cual una o más de las unidades de metileno de la fracción de alquilenilo se ha sustituido con una fracción de éster (-C(O)-O- o -O-C(O)-). En algunas realizaciones, el éster de alquilenilo puede ser sustituido, llevando además uno o más sustituyentes. Los sustituyentes de éster de alquilenilo adecuados pueden incluir, por ejemplo, hidroxilo, amino, y halo.

25 **[0113]** Tal como se utiliza en el presente documento, "éter de alquilenilo" se refiere a una fracción de alquilenilo, en la que una o más de las unidades de metileno de la fracción de alquilenilo se ha sustituido con una fracción de éter (-C(O)-). En algunas realizaciones, el éter de alquilenilo puede ser sustituido, llevando además uno o más sustituyentes. Los sustituyentes de éter de alquilenilo adecuados pueden incluir, por ejemplo, hidroxilo, amino, y halo.

30 **[0114]** Tal como se utiliza en el presente documento, "alquenilo" se refiere a un grupo de hidrocarburo insaturado que tiene por lo menos un sitio de insaturación olefínica (por ejemplo, que tiene por lo menos una fracción de la fórmula C=C). El alquenilo contiene únicamente C y H cuando no está sustituido. Cuando se nombra un residuo de alquenilo que tiene un número específico de carbonos, se pretende abarcar y describir todos los isómeros geométricos que tienen ese número de carbonos; por lo tanto, por ejemplo, "butenilo" está destinado a incluir *n*-butenilo, *sec*-butenilo, e *iso*-butenilo. Los ejemplos de alquenilo pueden incluir -CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> y -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH=CH<sub>2</sub>. En algunas realizaciones, el alquenilo puede ser sustituido. Los sustituyentes de alquenilo adecuados pueden incluir, por ejemplo, hidroxilo, amino, y halo.

35 **[0115]** Tal como se utiliza en el presente documento, "alquenileno" se refiere a los mismos residuos que alquenilo, pero que tienen bivalencia. Los ejemplos de alquenileno incluyen etileno (-CH=CH-), propileno (-CH<sub>2</sub>-CH=CH-) y butileno (-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-).

40 **[0116]** Tal como se utiliza en el presente documento, "alquinilo" se refiere a un "grupo hidrocarburo insaturado que tiene por lo menos un sitio de insaturación acetilénica (es decir, que tiene por lo menos una fracción de la fórmula C≡C). El alquinilo contiene únicamente C y H cuando no está sustituido. Cuando se nombra un residuo de alquinilo que tiene un número específico de carbonos, se pretende abarcar y describir todos los isómeros geométricos que tienen ese número de carbonos; por lo tanto, por ejemplo, "pentinilo" está destinado a incluir *n*-pentinilo, *sec*-pentinilo, *iso*-pentinilo, y *tert*-pentinilo. Los ejemplos de alquinilo pueden incluir -C≡CH o -C≡C-CH<sub>3</sub>. En algunas realizaciones, el alquinilo puede ser sustituido. Los sustituyentes de alquinilo adecuados pueden incluir, por ejemplo, hidroxilo, amino, y halo.

45 **[0117]** Tal como se utiliza en el presente documento, "arilo" se refiere a un grupo carbocíclico aromático insaturado que tiene un solo anillo (por ejemplo, fenilo) o múltiples anillos condensados (por ejemplo, naftilo o antrilo), pudiendo ser aromáticos o no dichos anillos condensados. El arilo contiene únicamente C y H cuando no está sustituido. Un grupo arilo que tiene más de un anillo, en donde por lo menos un anillo es no aromático, puede conectarse a la estructura progenitora o bien en una posición de anillo aromático o bien en una posición de anillo no aromático. En una variante, un grupo arilo que tiene más de un anillo, en donde por lo menos un anillo es no aromático, se conecta a la estructura progenitora en una posición de anillo aromático. Los ejemplos de arilo pueden incluir fenilo, fenol, y bencilo. En algunas realizaciones, el arilo puede ser sustituido. Los sustituyentes de arilo adecuados pueden incluir, por ejemplo, alquilo, alquenilo, alquinilo, hidroxilo, amino, y halo.

[0118] Tal como se utiliza en el presente documento, "arileno" se refiere a los mismos residuos que arilo, pero que tienen bivalencia.

5 [0119] Tal como se utiliza en el presente documento, "cicloalquilo" incluye un grupo no aromático, carbocíclico que se conecta a través de un átomo de carbono anular, el cual contiene únicamente C y H cuando no está sustituido. El cicloalquilo puede consistir en un anillo, tal como ciclohexilo, o múltiples anillos, tales como adamantilo. Un cicloalquilo con más de un anillo, puede ser fusionado, espiro o puenteado, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, adamantilo, y decahidronaftalenilo. En algunas realizaciones, el cicloalquilo puede ser sustituido. Los sustituyentes de cicloalquilo adecuados pueden incluir, por ejemplo, alquilo, hidroxilo, amino, y halo.

[0120] Tal como se utiliza en el presente documento, "cicloalquilenilo" se refiere a los mismos residuos que cicloalquilo, pero que tienen bivalencia.

15 [0121] Tal como se utiliza en el presente documento, "heteroarilo" se refiere a un grupo carbocíclico aromático insaturado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono anulares y por lo menos un heteroátomo anular, incluyendo, aunque sin carácter limitativo, heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno y azufre. Un grupo heteroarilo puede tener un solo anillo (por ejemplo, piridilo, piridinilo, imidazolilo) o múltiples anillos condensados (por ejemplo, indolizínilo, benzotienilo), en donde los anillos condensados pueden o no ser aromáticos. Un grupo heteroarilo que tiene más de un anillo, en donde por lo menos un anillo es no aromático, puede estar conectado a la estructura progenitora o bien en una posición de anillo aromático o bien en una posición de anillo no aromático. En una variante, un grupo heteroarilo que tiene más de un anillo, en donde por lo menos un anillo es no aromático, se conecta a la estructura progenitora en una posición de anillo aromático. Los ejemplos de heteroarilos pueden incluir piridilo, piridinilo, imidazolilo, y tiazolilo. En algunas realizaciones, el heteroarilo puede ser sustituido. Los sustituyentes de heteroarilo adecuados pueden incluir, por ejemplo, alquilo, alquénilo, alquínilo, hidroxilo, amino, y halo.

[0122] Tal como se utiliza en el presente documento, "heteroarileno" se refiere a los mismos residuos que heteroarilo, pero que tienen bivalencia.

30 [0123] Deberá entenderse que el alquilo, cicloalquilo, alquénilo, alquínilo, arilo, heteroarilo, éter, éster, y carbamato pueden ser sustituidos, donde el grupo o grupos particulares que se estén describiendo pueden no tener sustituyentes diferentes de hidrógeno, o el grupo o grupos pueden tener uno o más sustituyentes diferentes hidrógeno. Si no se especifica lo contrario, el número total de dichos sustituyentes que pueden estar presentes es igual al número de átomos H presentes en la forma no sustituida del grupo que esté siendo descrito.

### 35 Catalizadores ácidos poliméricos

[0124] En un aspecto de la exposición, los catalizadores ácidos poliméricos aquí proporcionados son polímeros constituidos por monómeros ácidos y monómeros iónicos (que también son conocidos como "ionómeros") conectados para formar un esqueleto polimérico. Cada monómero ácido incluye por lo menos un ácido de Bronsted-Lowry, y cada monómero iónico incluye por lo menos un grupo catiónico que contiene nitrógeno o un grupo catiónico que contiene fósforo. Algunos de los monómeros ácidos e iónicos también pueden incluir un enlazador que conecta el ácido de Bronsted-Lowry y el grupo catiónico, respectivamente, con el esqueleto polimérico. Para los monómeros ácidos, el ácido de Bronsted-Lowry y el enlazador forman conjuntamente una cadena lateral. De manera similar, para los monómeros iónicos, el grupo catiónico y el enlazador juntos forman una cadena lateral. En referencia a la parte del polímero de ejemplo representado en la FIG. 1, las cadenas laterales están colgando del esqueleto polimérico.

#### a) Monómeros ácidos e iónicos

50 [0125] Los polímeros aquí descritos contienen monómeros que tienen por lo menos un ácido de Bronsted-Lowry y por lo menos un grupo catiónico. El ácido de Bronsted-Lowry y el grupo catiónico pueden estar en diferentes monómeros o en el mismo monómero.

55 [0126] En algunas realizaciones de la exposición, los monómeros ácidos pueden tener un ácido de Bronsted-Lowry. En otras realizaciones, los monómeros ácidos pueden tener dos o más ácidos de Bronsted-Lowry, según sea viable químicamente. Cuando los monómeros ácidos tienen dos o más ácidos de Bronsted-Lowry, los ácidos pueden ser iguales o diferentes.

60 [0127] Los ácidos de Bronsted-Lowry adecuados pueden incluir cualquier ácido de Bronsted-Lowry que pueda formar un enlace covalente con un carbono. Los ácidos de Bronsted-Lowry pueden tener un valor de pK inferior aproximadamente a 7, inferior aproximadamente a 6, inferior aproximadamente a 5, inferior aproximadamente a 4, inferior aproximadamente a 3, inferior aproximadamente a 2, inferior aproximadamente a 1, o inferior a cero. En algunas realizaciones, el ácido de Bronsted-Lowry en cada aparición puede seleccionarse independientemente de ácido sulfónico, ácido fosfónico, ácido acético, ácido isoftálico, ácido borónico, y ácido perfluorado.

5 **[0128]** Los monómeros ácidos en el polímero pueden o bien tener todos el mismo ácido de Bronsted-Lowry, o bien pueden tener diferentes ácidos de Bronsted-Lowry. En una realización de ejemplo, cada ácido de Bronsted-Lowry en el polímero es ácido sulfónico. En otra realización de ejemplo, cada ácido de Bronsted-Lowry en el polímero es ácido fosfónico. Todavía en otra realización de ejemplo, el ácido de Bronsted-Lowry en algunos monómeros del polímero es ácido sulfónico, mientras que el ácido de Bronsted-Lowry en otros monómeros del polímero es ácido fosfónico.

10 **[0129]** En algunas realizaciones de la exposición, los monómeros iónicos pueden tener un grupo catiónico. En otras realizaciones, los monómeros iónicos pueden tener dos o más grupos catiónicos, según sea viable químicamente. Cuando los monómeros iónicos tienen dos o más grupos catiónicos, los grupos catiónicos pueden ser iguales o diferentes.

15 **[0130]** Los grupos catiónicos adecuados pueden incluir cualquier grupo catiónico que contenga nitrógeno, o un grupo catiónico que contenga fósforo. En algunas realizaciones, el grupo catiónico que contiene nitrógeno en cada aparición puede seleccionarse independientemente de amonio, pirrolio, imidazolio, pirazolio, oxazolio, tiazolio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piradizimio, tiazinio, morfolinio, piperidinio, piperizinio, y pirolizinio. En otras realizaciones, el grupo catiónico que contiene fósforo en cada aparición puede seleccionarse independientemente de trifenil fosfonio, trimetil fosfonio, trietil fosfonio, tripropil fosfonio, tributil fosfonio, tricloro fosfonio, y trifluoro fosfonio.

20 **[0131]** Los monómeros iónicos pueden o bien tener todos el mismo grupo catiónico, o bien pueden tener diferentes grupos catiónicos. En algunas realizaciones, cada grupo catiónico en el polímero es un grupo catiónico que contiene nitrógeno. En otras realizaciones, cada grupo catiónico en el polímero es un grupo catiónico que contiene fósforo. Todavía en otras realizaciones, el grupo catiónico en algunos monómeros del polímero es un grupo catiónico que contiene nitrógeno, mientras que el grupo catiónico en otros monómeros del polímero es un grupo catiónico que contiene fósforo. En una realización de ejemplo, cada grupo catiónico en el polímero es imidazolio. En otra realización de ejemplo, el grupo catiónico en algunos monómeros del polímero es imidazolio, mientras que el grupo catiónico en otros monómeros del polímero es piridinio. Todavía en otra realización de ejemplo, cada grupo catiónico en el polímero es un fosfonio sustituido. Todavía en otra realización de ejemplo, el grupo catiónico en algunos monómeros del polímero es trifenil fosfonio, mientras que el grupo catiónico en otros monómeros del polímero es imidazolio.

25 **[0132]** En algunas realizaciones, el grupo catiónico puede coordinarse con un contraión. Por ejemplo, el contraión puede ser un haluro (por ejemplo, bromuro, cloruro, yoduro, y fluoruro), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), acetato ( $\text{H}_3\text{COO}^-$ ), o un organosulfonato ( $\text{R-SO}_3^-$ ; en donde R es un grupo funcional orgánico, por ejemplo, metilo, fenilo).

30 **[0133]** En otras realizaciones, el grupo catiónico puede coordinarse con un ácido de Bronsted-Lowry en el polímero. Por lo menos una parte de los ácidos de Bronsted-Lowry y los grupos catiónicos en el polímero pueden formar asociaciones iónicas intermonómero. Las asociaciones iónicas intermonoméricas dan como resultado sales que se forman entre monómeros en el polímero, en lugar de con contraiones externos. En algunas realizaciones de ejemplo, la relación de monómeros ácidos involucrados en asociaciones iónicas intermonómero con respecto al número total de monómeros ácidos, puede ser como mucho el 90% de coordinación interna, como mucho el 80% de coordinación interna, como mucho el 70% de coordinación interna, como mucho el 60% de coordinación interna, como mucho el 50% de coordinación interna, como mucho el 40% de coordinación interna, como mucho el 30% de coordinación interna, como mucho el 20% de coordinación interna, como mucho el 10% de coordinación interna, como mucho el 5% de coordinación interna, como mucho el 1% de coordinación interna o menos del 1% de coordinación interna,. Deberá entenderse que los sitios coordinados internamente tienen una menor probabilidad de intercambiarse con una solución iónica que se hace entrar en contacto con el polímero.

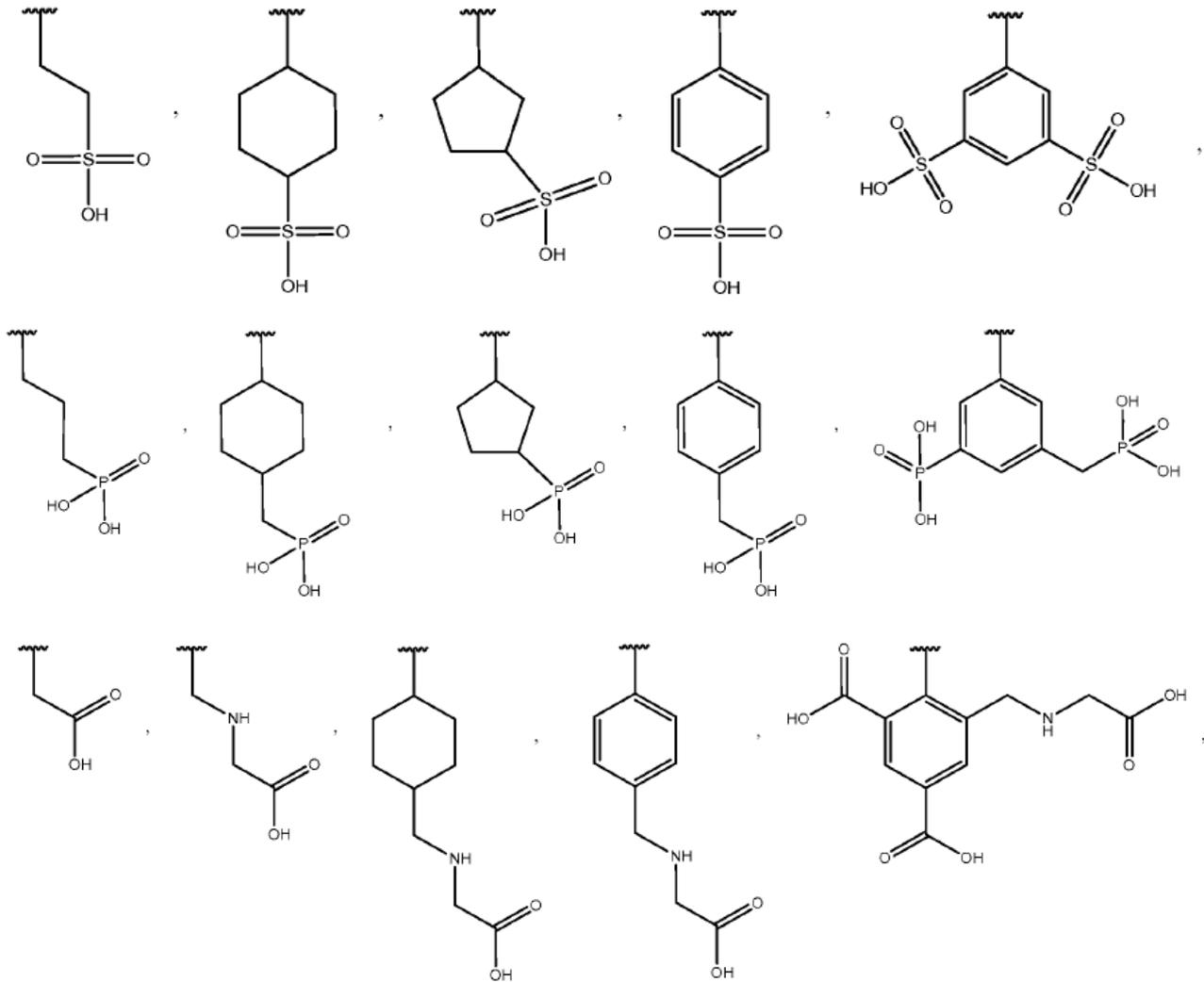
35 **[0134]** Algunos de los monómeros en el polímero contienen tanto el ácido de Bronsted-Lowry como el grupo catiónico en el mismo monómero. A dichos monómeros se les hace referencia como "monómeros iónicos-ácidos". En realizaciones de ejemplo, una cadena lateral de un monómero iónico-ácido puede contener imidazolio y ácido acético, o piridinio y ácido borónico.

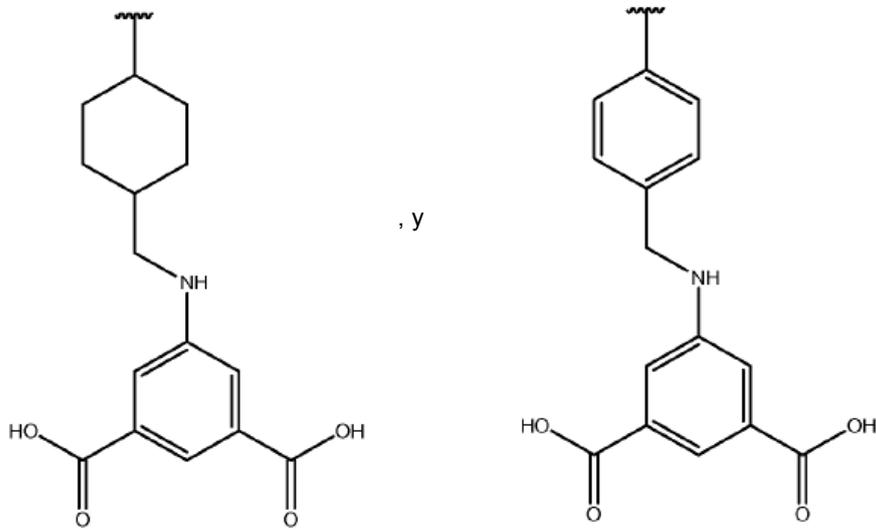
40 **[0135]** En referencia a la parte de un polímero de ejemplo representado en la FIG. 2, el ácido de Bronsted-Lowry y el grupo catiónico en las cadenas laterales de los monómeros pueden estar conectados directamente al esqueleto polimérico o pueden estar conectados al esqueleto polimérico mediante un enlazador.

45 **[0136]** Los enlazadores adecuados pueden incluir, por ejemplo, alquileo no sustituido o sustituido, cicloalquileo no sustituido o sustituido, alquilenilo no sustituido o sustituido, arileno no sustituido o sustituido, heteroarileno no sustituido o sustituido, éter de alquileo no sustituido o sustituido, éster de alquileo no sustituido o sustituido, y carbamato de alquileo no sustituido o sustituido. En algunas realizaciones, el enlazador es un arileno C5 ó C6 no sustituido o sustituido. En ciertas realizaciones, el enlazador es un fenileno no sustituido o sustituido. En una realización de ejemplo, el enlazador es fenileno no sustituido. En otra realización de ejemplo, el enlazador es fenileno sustituido (por ejemplo, fenileno sustituido con hidroxilo).

[0137] Además, deberá entenderse que parte o la totalidad de los monómeros ácidos conectados al esqueleto polimérico por un enlazador pueden tener el mismo enlazador, o tener independientemente diferentes enlazadores. De manera similar, parte o la totalidad de los monómeros iónicos conectados al esqueleto polimérico por un enlazador pueden tener el mismo enlazador, o tener independientemente diferentes enlazadores. Además, parte o la totalidad de los monómeros ácidos conectados al esqueleto polimérico por un enlazador pueden tener el mismo enlazador o diferentes enlazadores con respecto a parte o la totalidad de los monómeros iónicos conectados al esqueleto polimérico por un enlazador.

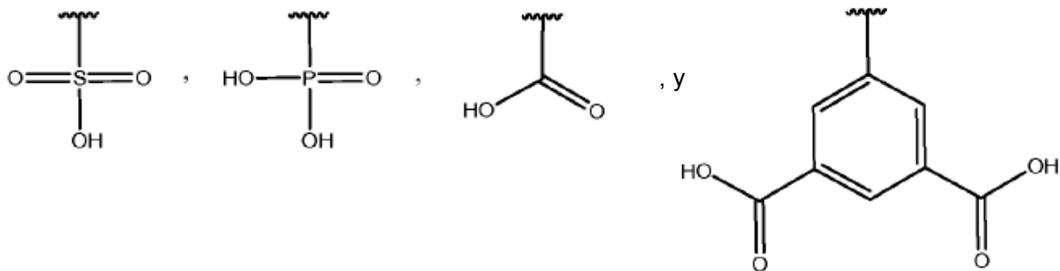
[0138] En ciertas realizaciones de la exposición, los monómeros ácidos pueden tener una cadena lateral con un ácido de Bronsted-Lowry que se conecta al esqueleto polimérico por un enlazador. Las cadenas laterales con uno o más ácidos de Bronsted-Lowry conectadas por un enlazador pueden incluir, por ejemplo,



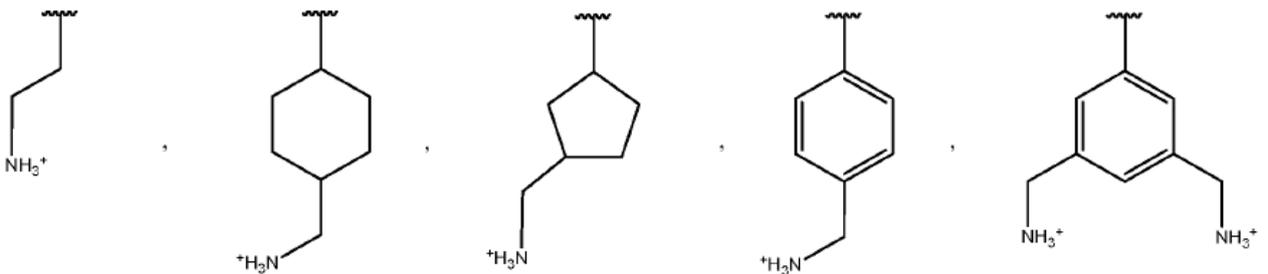


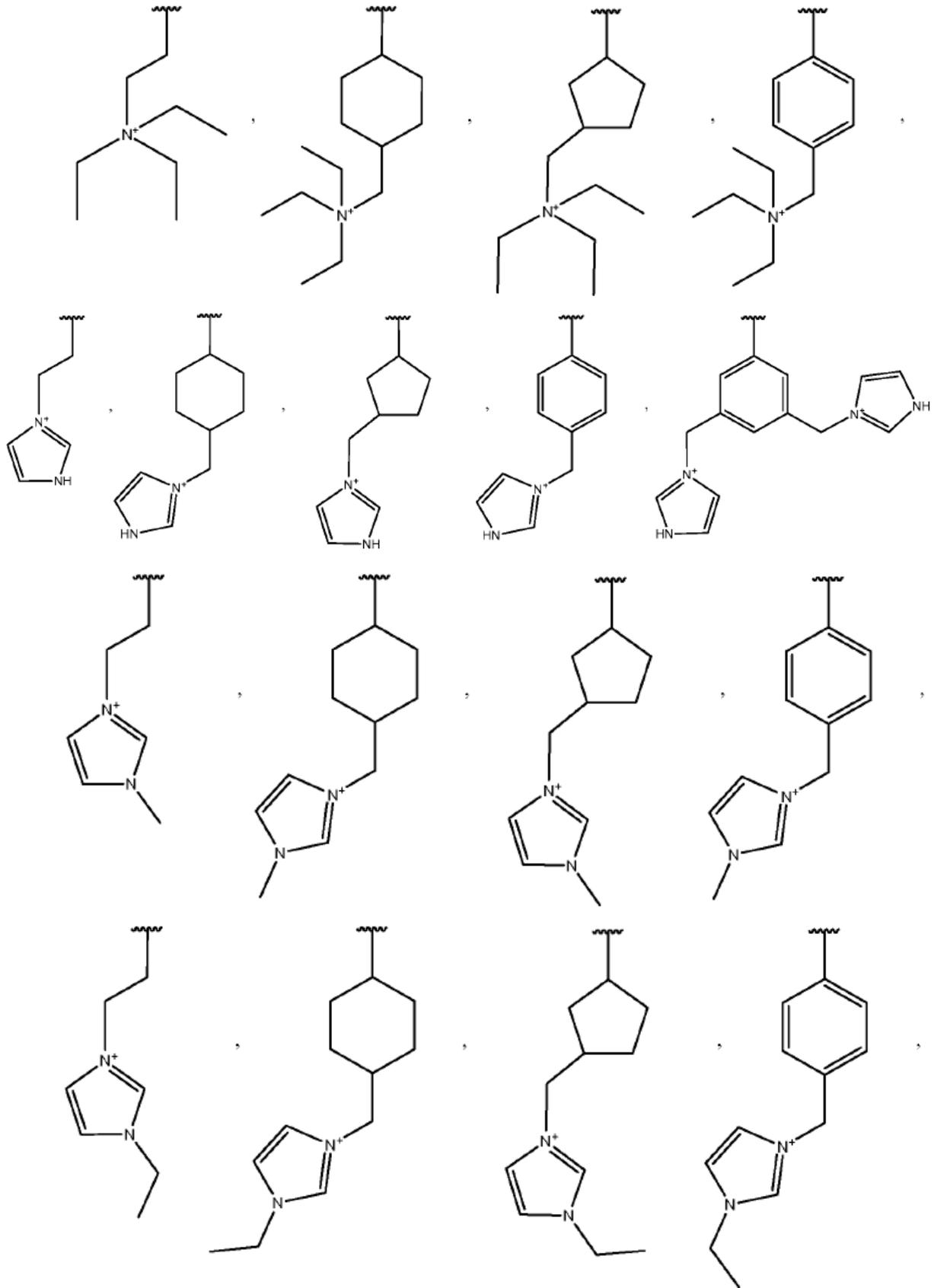
Tal como se utiliza en la presente invención, indica el punto de unión al esqueleto polimérico.

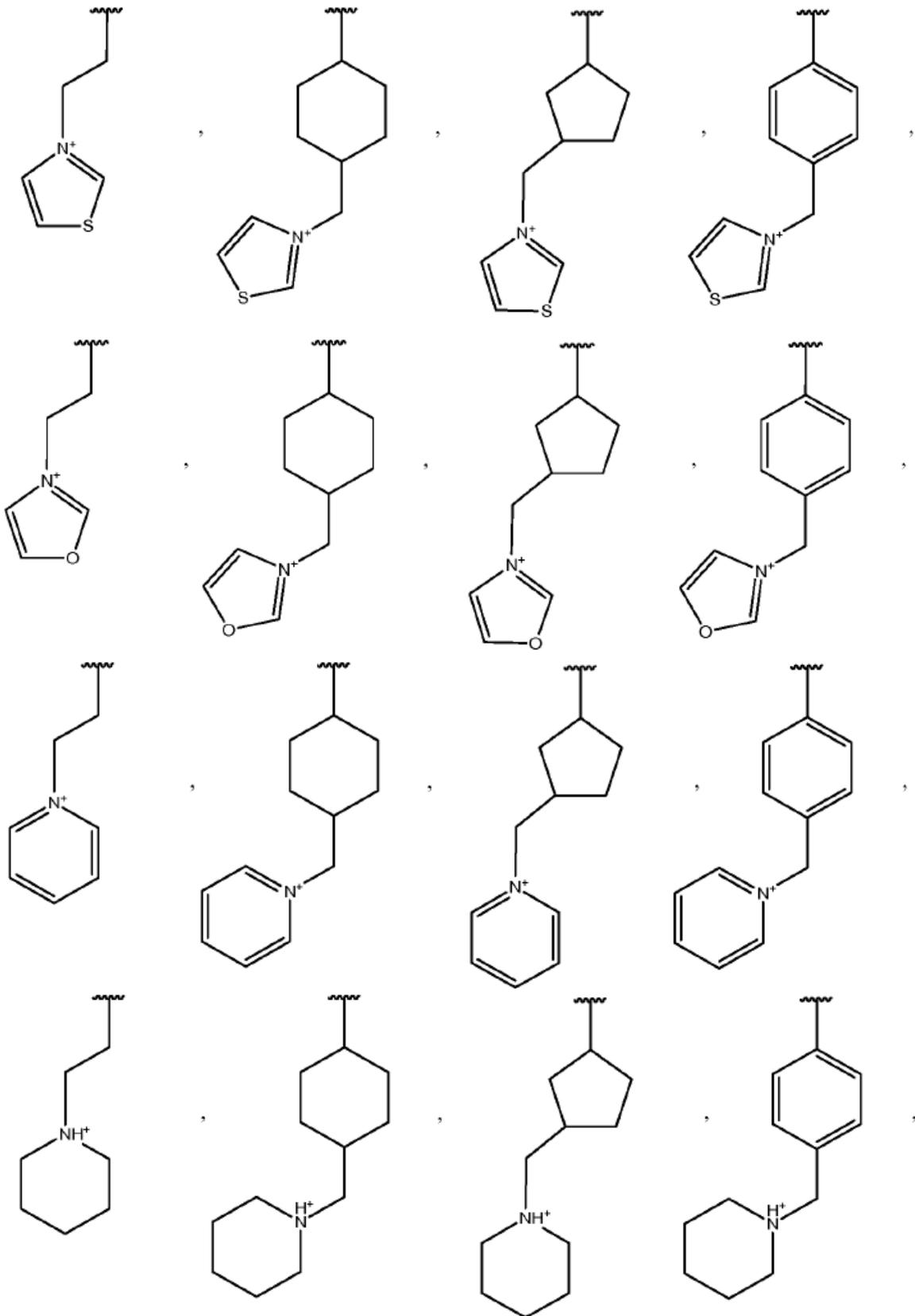
- 5 **[0139]** En otras realizaciones de la exposición, los monómeros ácidos pueden tener una cadena lateral con un ácido de Bronsted-Lowry que está conectado directamente al esqueleto polimérico. Las cadenas laterales con un ácido de Bronsted-Lowry conectado directamente al esqueleto polimérico pueden incluir, por ejemplo,

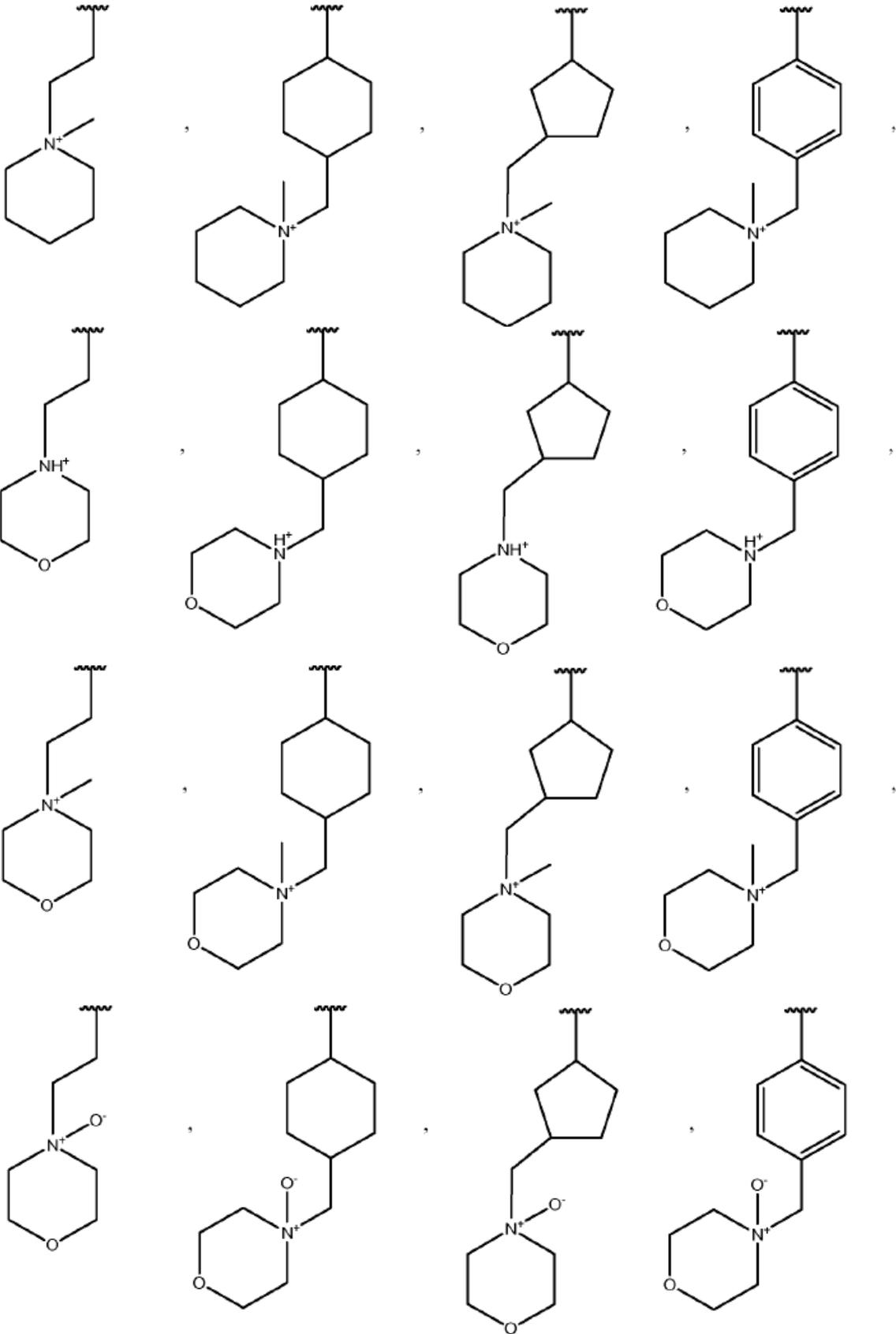


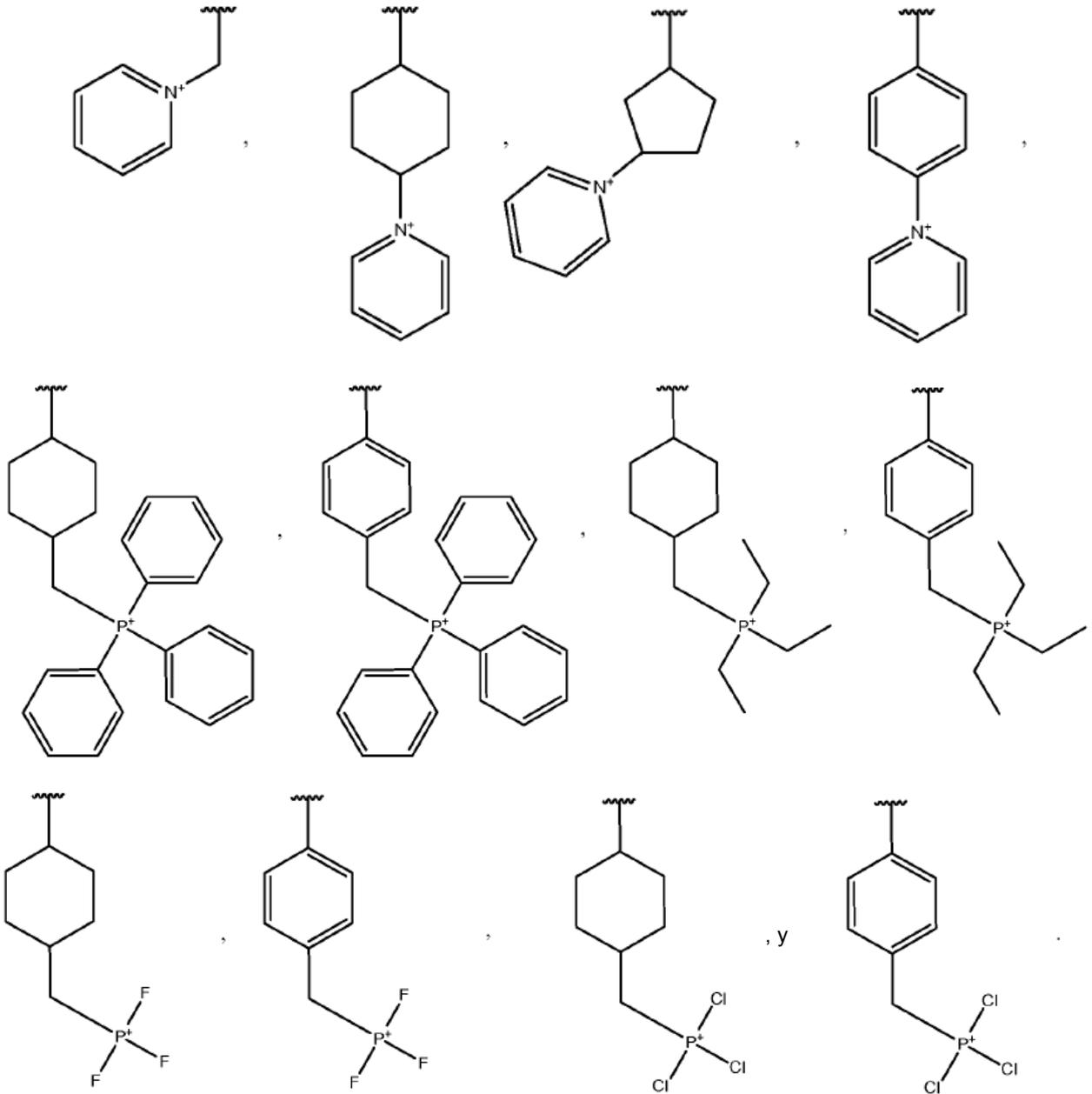
- 10 **[0140]** En ciertas realizaciones de la exposición, los monómeros iónicos pueden tener una cadena lateral con un grupo catiónico que está conectado al esqueleto polimérico por un enlazador. Las cadenas laterales con uno o más grupos catiónicos conectados por un enlazador pueden incluir, por ejemplo,



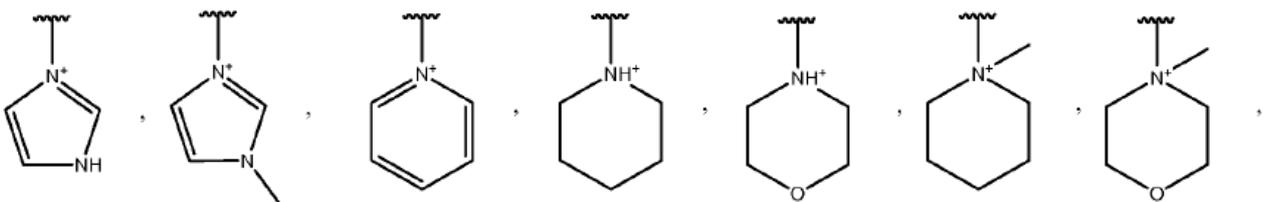


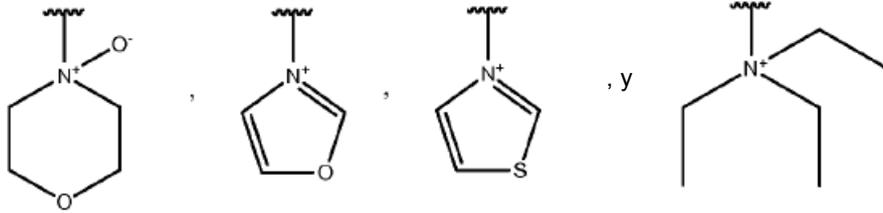




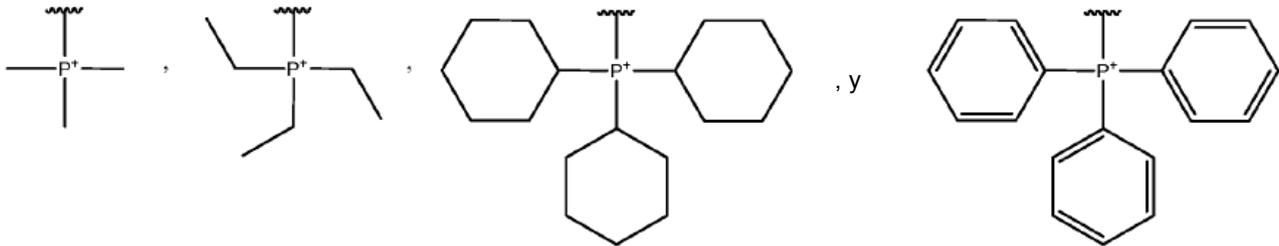


5 **[0141]** En otras realizaciones de la exposición, los monómeros iónicos pueden tener una cadena lateral con un grupo catiónico que está directamente conectado al esqueleto polimérico. Las cadenas laterales con un grupo catiónico que contiene nitrógeno y conectado directamente al esqueleto polimérico pueden incluir, por ejemplo,





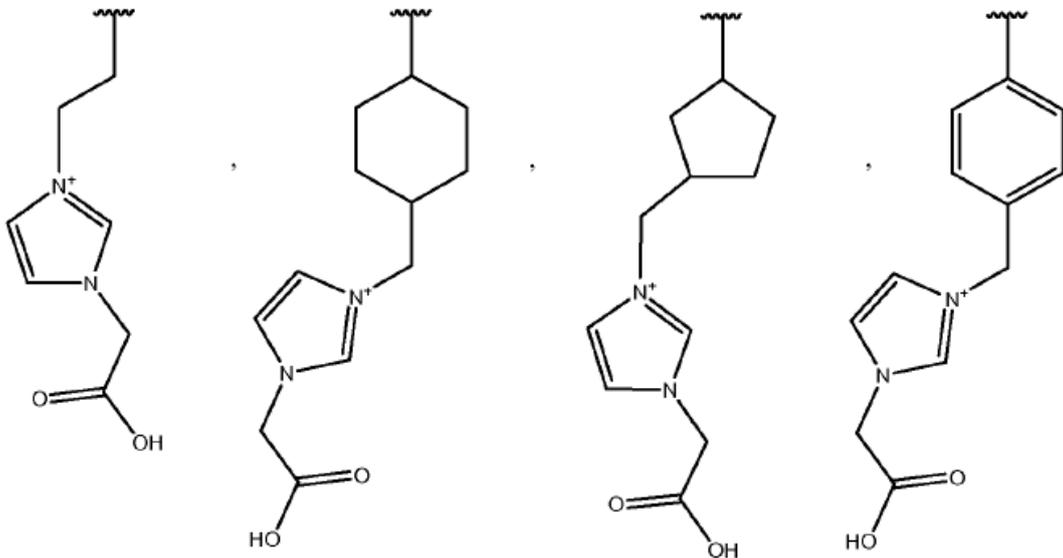
[0142] Las cadenas laterales con un grupo catiónico que contiene fósforo conectado directamente al esqueleto polimérico pueden incluir, por ejemplo,

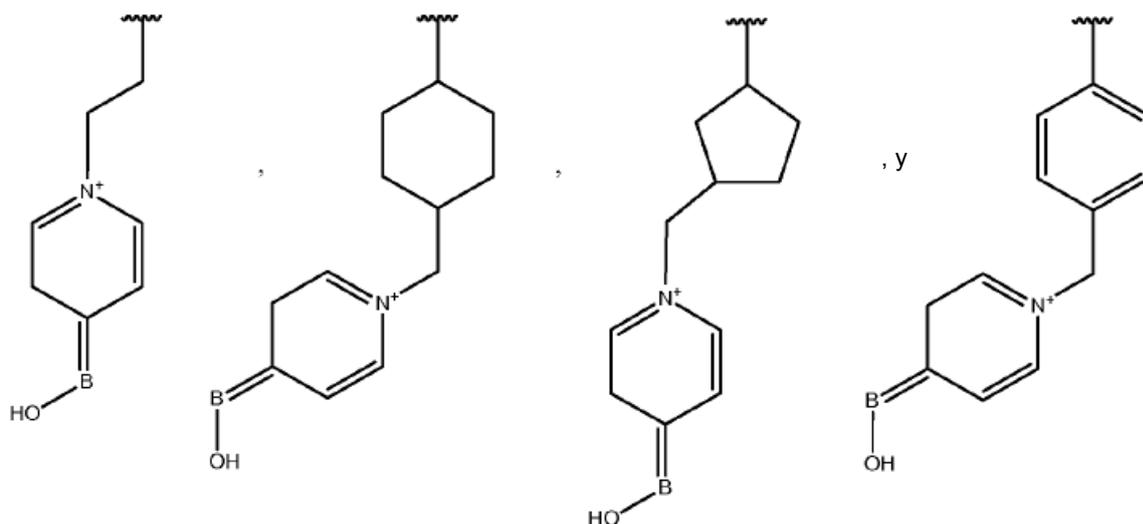


5

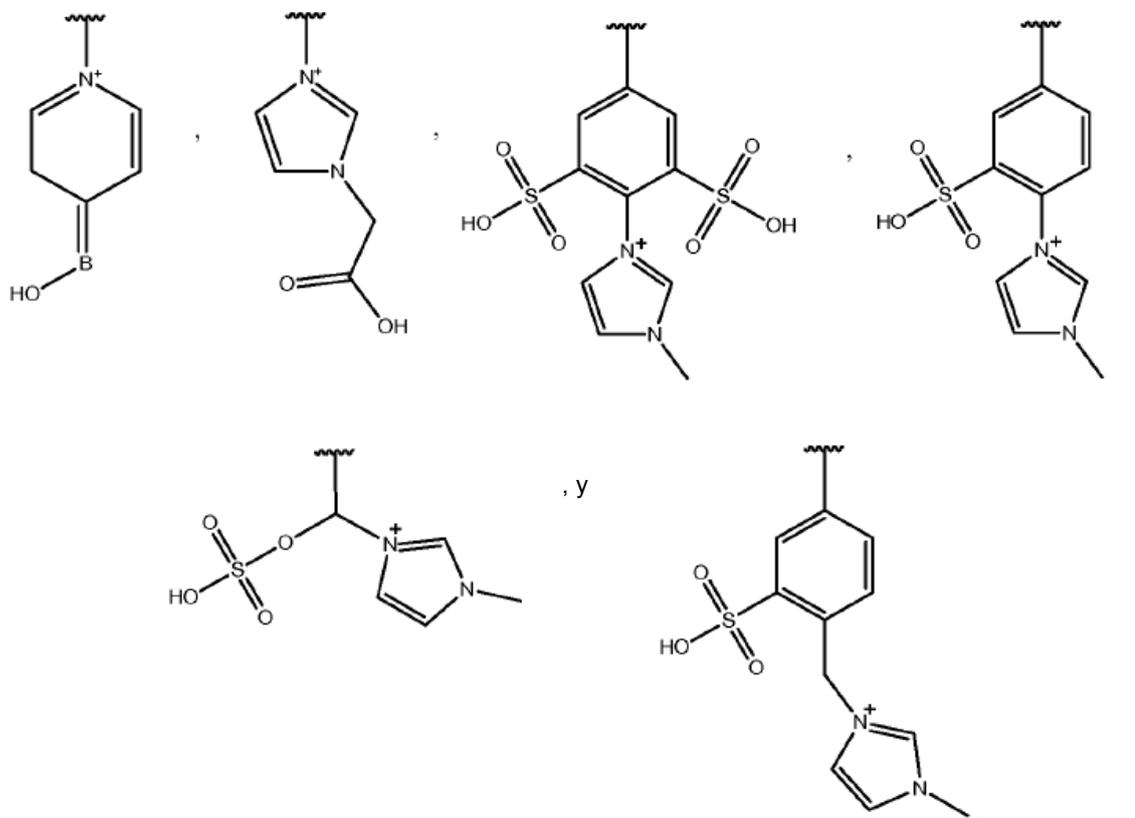
[0143] En otras realizaciones de la exposición, los monómeros pueden tener una cadena lateral que contiene tanto un ácido de Bronsted-Lowry como un grupo catiónico, en donde o bien el ácido de Bronsted-Lowry se conecta al esqueleto polimérico por un enlazador, o bien el grupo catiónico se conecta al esqueleto polimérico por un enlazador. Los monómeros que tienen cadenas laterales que contienen tanto un ácido de Bronsted-Lowry como un grupo catiónico, también se pueden denominar "ionómeros ácidos". Dichas cadenas laterales en monómeros iónicos-ácidos que están conectados por un enlazador pueden incluir, por ejemplo,

10





5 [0144] En otras realizaciones de la exposición, los monómeros pueden tener una cadena lateral que contiene tanto un ácido de Bronsted-Lowry como un grupo catiónico, en donde el ácido de Bronsted-Lowry está conectado directamente al esqueleto polimérico, el grupo catiónico está conectado directamente al esqueleto polimérico, o tanto el ácido de Bronsted-Lowry como el grupo catiónico están conectados directamente al esqueleto polimérico. Dichas cadenas laterales en monómeros iónicos-ácidos pueden incluir, por ejemplo,



10 [0145] En algunas realizaciones de la exposición, los monómeros ácidos e iónicos constituyen una parte sustancial del polímero. En ciertas realizaciones, los monómeros ácidos e iónicos constituyen por lo menos aproximadamente el 30%, por lo menos aproximadamente el 40%, por lo menos aproximadamente el 50%, por lo menos aproximadamente el 60%, por lo menos aproximadamente el 70%, por lo menos aproximadamente el 80%, por lo menos aproximadamente el 90%, por lo menos aproximadamente el 95%, o por lo menos aproximadamente el 99% de los monómeros del polímero, sobre la base de la relación del número de monómeros ácidos e iónicos con respecto al número total de monómeros presentes en el polímero.

15

5 **[0146]** La relación del número total de monómeros ácidos con respecto al número total de monómeros iónicos se puede variar para precisar la fuerza del catalizador ácido. En algunas realizaciones, el número total de monómeros ácidos supera al número total de monómeros iónicos en el polímero. En otras realizaciones, el número total de monómeros ácidos es por lo menos 2, por lo menos 3, por lo menos 4, por lo menos 5, por lo menos 6, por lo menos 7, por lo menos 8, por lo menos 9 ó por lo menos 10 veces el número total de monómeros iónicos en el polímero. En ciertas realizaciones, la relación del número total de monómeros ácidos con respecto al número total de monómeros iónicos es 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1 ó 10:1.

10 **[0147]** En algunas realizaciones de la exposición, el número total de monómeros iónicos supera al número total de monómeros ácidos en el polímero. En otras realizaciones, el número total de monómeros iónicos es por lo menos 2, por lo menos 3, por lo menos 4, por lo menos 5, por lo menos 6, por lo menos 7, por lo menos 8, por lo menos 9 ó por lo menos 10 veces el número total de monómeros ácidos en el polímero. En ciertas realizaciones, la relación del número total de monómeros iónicos con respecto al número total de monómeros ácidos es 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1 ó 10:1.

15 **[0148]** Los polímeros aquí descritos pueden estar caracterizados por la funcionalización química del polímero. En algunas realizaciones, el polímero puede tener entre 0,1 y 20 mmoles, entre 0,1 y 15 mmoles, entre 0,01 y 12 mmoles, entre 0,01 y 10 mmoles, entre 1 y 8 mmoles, entre 2 y 7 mmoles, entre 3 y 6 mmoles, entre 1 y 5, o entre 3 y 5 mmoles del ácido de Bronsted-Lowry por gramo del polímero. En realizaciones particulares en las que el polímero tiene por lo menos algunos monómeros con cadenas laterales que tienen un ácido sulfónico como ácido de Bronsted-Lowry, el polímero puede tener entre 0,05 y 10 mmoles del ácido sulfónico por gramo del polímero. En otras realizaciones en las que el polímero tiene por lo menos algunos monómeros con cadenas laterales que tienen ácido fosfónico como ácido de Bronsted-Lowry, el polímero puede tener entre 0,01 y 12 mmoles del ácido fosfónico por gramo del polímero. En otras realizaciones en las que el polímero tiene por lo menos algunos monómeros con cadenas laterales que tienen ácido acético como ácido de Bronsted-Lowry, el polímero puede tener entre 0,01 y 12 mmoles del ácido acético por gramo del polímero. En otras realizaciones en las que el polímero tiene por lo menos algunos monómeros con cadenas laterales que tienen ácido isoftálico como ácido de Bronsted-Lowry, el polímero puede tener entre 0,01 y 5 mmoles del ácido isoftálico por gramo del polímero. En otras realizaciones en las que el polímero tiene por lo menos algunos monómeros con cadenas laterales que tienen ácido borónico como ácido de Bronsted-Lowry, el polímero puede tener entre 0,01 y 20 mmoles del ácido borónico por gramo del polímero. En otras realizaciones en las que el polímero tiene por lo menos algunos monómeros con cadenas laterales que tienen ácido perfluorado como ácido de Bronsted-Lowry, el polímero puede tener entre 0,01 y 5 mmoles del ácido perfluorado por gramo del polímero.

35 **[0149]** En algunas realizaciones de la exposición, el polímero puede tener entre 0,01 y 10 mmoles, entre 0,01 y 8,0 mmoles, entre 0,01 y 4 mmoles, entre 1 y 10 mmoles, entre 2 y 8 mmoles, o entre 3 y 6 mmoles del grupo iónico. En dichas realizaciones, el grupo iónico incluye el grupo catiónico enumerado, así como cualquier contraión adecuado aquí descrito (por ejemplo, haluro, nitrato, sulfato, formiato, acetato, u organosulfonato). En realizaciones particulares en las que el polímero tiene por lo menos algunos monómeros con cadenas laterales que tienen imidazolio como parte del grupo iónico, el polímero puede tener entre 0,01 y 8 mmoles del grupo iónico por gramo del polímero. En otras realizaciones en las que el polímero tiene por lo menos algunos monómeros con cadenas laterales que tienen piridinio como parte del grupo iónico, el polímero puede tener entre 0,01 y 8 mmoles del grupo iónico por gramo del polímero. En otras realizaciones en las que el polímero tiene por lo menos algunos monómeros con cadenas laterales que tienen trifenil fosfonio como parte del grupo iónico, el polímero puede tener entre 0,01 y 4 mmoles del grupo iónico por gramo del polímero.

#### 45 **b) Monómeros hidrófobos**

**[0150]** Los polímeros aquí descritos pueden incluir además, monómeros que tienen una cadena lateral que contiene un grupo no funcional, tal como un grupo hidrófobo. En algunas realizaciones, el grupo hidrófobo está conectado directamente al esqueleto polimérico. Los grupos hidrófobos adecuados pueden incluir, por ejemplo, alquilo no sustituido o sustituido, cicloalquilo no sustituido o sustituido, arilo no sustituido o sustituido, o heteroarilo no sustituido o sustituido. En algunas realizaciones, el grupo hidrófobo es arilo C5 ó C6 no sustituido o sustituido. En ciertas realizaciones, el grupo hidrófobo es fenilo no sustituido o sustituido. En una realización de ejemplo, el grupo hidrófobo es fenilo no sustituido. Además, deberá entenderse que los monómeros hidrófobos pueden obien tener todos el mismo grupo hidrófobo, o bien pueden tener diferentes grupos hidrófobos.

#### 55 **c) Disposición de los monómeros**

60 **[0151]** En algunas realizaciones de la exposición, los monómeros ácidos, los monómeros iónicos, los monómeros iónicos-ácidos y los monómeros hidrófobos, cuando están presentes, pueden disponerse en una secuencia alternante o en orden aleatorio como bloques de monómeros. En algunas realizaciones, cada bloque no tiene más de veinte, quince, diez, seis, o tres monómeros.

**[0152]** En algunas realizaciones de la exposición, el polímero está dispuesto de forma aleatoria en una secuencia alternante. En referencia a la parte del polímero de ejemplo representada en la FIG. 3A, los monómeros están dispuestos de forma aleatoria en una secuencia alternante.

5 **[0153]** En otras realizaciones de la exposición, el polímero está dispuesto de forma aleatoria como bloques de monómeros. En referencia a la parte del polímero de ejemplo representada en la FIG. 3B, los monómeros se disponen en bloques de monómeros.

10 **[0154]** Los polímeros aquí descritos también pueden estar reticulados. Dichos polímeros reticulados se pueden preparar introduciendo grupos de reticulación. En algunas realizaciones, la reticulación puede producirse dentro de una cadena polimérica determinada, en referencia a la parte de los polímeros de ejemplo representada en las FIGS. 4A y 4B. En otras realizaciones, la reticulación puede producirse entre dos o más cadenas poliméricas, en referencia a la parte de los polímeros de ejemplo de las FIGS. 5A, 5B, 5C y 5D.

15 **[0155]** En referencia a las FIGS. 4A, 4B y 5A, deberá entenderse que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , respectivamente, son grupos de reticulación de ejemplo. Los grupos de reticulación adecuados que se pueden utilizar para formar un polímero reticulado con los polímeros aquí descritos incluyen, por ejemplo, alcanos de divinilo sustituidos o no sustituidos, cicloalcanos de divinilo sustituidos o no sustituidos, arilos de divinilo sustituidos o no sustituidos, heteroarilos sustituidos o no sustituidos, dihaloalcanos, dihaloalquenos, dihaloalquinos. Por ejemplo, los grupos de reticulación pueden incluir divinilbenceno, dialilbenceno, diclorobenceno, divinilmetano, diclorometano, diviniletano, dicloroetano, divinilpropano, dicloropropano, divinilbutano, diclorobutano, etilénglicol, y resorcinol.

#### **d) Esqueleto polimérico**

25 **[0156]** El esqueleto polimérico aquí descrito puede incluir, por ejemplo, polialquilenos, alcoholes polialquenílicos, policarbonato, poliarilenos, poliariletercetonas, y poliamida-imidas. En ciertas realizaciones, el esqueleto polimérico puede seleccionarse de polietileno, polipropileno, alcohol polivinílico, poliestireno, poliuretano, cloruro de polivinilo, polifenol-aldehído, politetrafluoroetileno, tereftalato de polibutileno, policaprolactama, y poli(acrilonitrilo butadieno estireno).

30 **[0157]** En referencia a la FIG. 6A, en una realización de ejemplo, el esqueleto polimérico es polietileno. En referencia a la FIG. 6B, en otra realización de ejemplo, el esqueleto polimérico es alcohol polivinílico.

35 **[0158]** El esqueleto polimérico aquí descrito también puede incluir un grupo iónico integrado como parte del esqueleto polimérico. Dichos esqueletos poliméricos también se pueden denominar "esqueletos ionoméricos". En ciertas realizaciones, el esqueleto polimérico puede seleccionarse de polialquilenamonio, polialquilandiamonio, polialquilenpirrolio, polialquilenimidazolio, polialquilenpirazolio, polialquilenoxazolio, polialquilentiazolio, polialquilenpiridinio, polialquilenpirimidinio, polialquilenpirazinio, polialquilenpiradizimio, polialquilentiazinio, polialquilenmorfolinio, polialquilenpiperidinio, polialquilenpiperizinio, polialquilenpirolizinio, polialquilentrifetilfosfonio, polialquilentrimetilfosfonio, polialquilentrietilfosfonio, polialquilentripropilfosfonio, polialquilentributilfosfonio, polialquentriclorofosfonio, polialquentrifluorofosfonio, y polialquilentiazolio.

40 **[0159]** En referencia a la FIG. 6C, todavía en otra realización de ejemplo, el esqueleto polimérico es un polialquilenimidazolio.

45 **[0160]** Además, el número de átomos entre cadenas laterales en el esqueleto polimérico puede variar. En algunas realizaciones, hay entre cero y veinte átomos, cero y diez átomos, o cero y seis átomos, o cero y tres átomos entre cadenas laterales unidas al esqueleto polimérico. En referencia a la FIG. 7A, en una realización de ejemplo, hay tres átomos de carbono entre la cadena lateral con el ácido de Bronsted-Lowry y la cadena lateral con el grupo catiónico. En otro ejemplo, en referencia a la FIG. 7B, hay cero átomos entre la cadena lateral con la fracción ácida y la cadena lateral con la fracción iónica.

50 **[0161]** Deberá entenderse que los polímeros pueden incluir cualquiera de los ácidos de Bronsted-Lowry, grupos catiónicos, contraiones, enlazadores, grupos hidrófobos, grupos de reticulación, y esqueletos poliméricos aquí descritos, como si toda y cada una de las combinaciones se enumeraran por separado. Por ejemplo, en una realización, el polímero puede incluir ácido bencenosulfónico (es decir, un ácido sulfónico con un enlazador de fenilo) conectado a un esqueleto de poliestireno, y un cloruro de imidazolio conectado directamente al esqueleto de poliestireno. En otra realización, el polímero puede incluir cloruro de boronil-bencil-piridinio (es decir, un ácido borónico y cloruro de piridinio en la misma unidad monomérica con un enlazador de fenilo) conectado a un esqueleto de poliestireno. Todavía en otra realización, el polímero puede incluir ácido bencenosulfónico y una fracción de sulfato de imidazolio conectados, cada uno de ellos individualmente, a un esqueleto de alcohol polivinílico.

**[0162]** Polímeros de la invención incluyen:





poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno)

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - nitrato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);

poli(cloruro de butil-vinilimidazolio - co - bisulfato de butilimidazolio - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico);

poli(bisulfato de butil-vinilimidazolio - co - bisulfato de butilimidazolio - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico);

poli(alcohol bencílico - co - ácido sulfónico de alcohol 4-vinilbencílico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - alcohol divinilbencílico);

poli(alcohol bencílico - co - ácido sulfónico de alcohol 4-vinilbencílico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - alcohol divinilbencílico).

### 35 Propiedades de los catalizadores ácidos poliméricos

[0163] Los polímeros aquí descritos tienen una o más propiedades catalíticas. Tal como se usa en la presente, "propiedad catalítica" de un material es una propiedad física y/o química que incrementa la velocidad y/o la extensión de una reacción que involucra a dicho material. Las propiedades catalíticas pueden incluir por lo menos una de las siguientes propiedades:

40 a) ruptura de un enlace de hidrógeno en materiales celulósicos; b) intercalación del catalizador ácido polimérico en dominios cristalinos de materiales celulósicos; y c) escisión de un enlace glucosídico en materiales celulósicos. En otras realizaciones, los catalizadores ácidos poliméricos que tienen dos o más de las propiedades catalíticas descritas anteriormente, o la totalidad de las tres propiedades catalíticas descritas anteriormente.

45 [0164] En ciertas realizaciones de la exposición, los catalizadores ácidos poliméricos aquí descritos tienen la capacidad de catalizar una reacción química mediante donación de un protón, y se pueden regenerar durante el proceso de reacción.

[0165] En algunas realizaciones de la exposición, los polímeros aquí descritos tienen una mayor especificidad para la escisión de un enlace glucosídico que la deshidratación de un monosacárido.

### 50 Partículas sólidas

[0166] Los polímeros aquí descritos pueden formar partículas sólidas. Un experto en la materia reconocerá las diversas técnicas y métodos conocidos para elaborar partículas sólidas. Por ejemplo, una partícula sólida se puede formar a través de los procedimientos de polimerización en emulsión o dispersión, que son conocidos para los expertos en la materia. En otras realizaciones, las partículas sólidas se pueden formar moliendo o rompiendo el polímero en partículas, que también son técnicas y métodos que son conocidos para los expertos en la materia.

60 [0167] En ciertas realizaciones de la exposición, las partículas sólidas están sustancialmente exentas de poros. En ciertas realizaciones en las que las partículas sólidas están sustancialmente exentas de poros, las partículas sólidas contienen no más del 50%, no más del 40%, no más del 30%, no más del 20%, no más del 15%, no más del 10%, no más del 5%, o no más del 1% de poros. Dichas partículas pueden resultar ventajosas, ya que las especies disolventes y solubles (por ejemplo, azúcares) tienen una menor probabilidad de permear en la partícula sólida.

[0168] En otras realizaciones de la exposición, las partículas sólidas incluyen una resina de gel microporosa. Todavía en otras realizaciones, las partículas sólidas incluyen una resina de gel macroporosa.

5 [0169] Otros métodos conocidos en la técnica para preparar partículas sólidas incluyen aplicar como recubrimiento los polímeros aquí descritos sobre la superficie de un núcleo sólido. El núcleo sólido puede ser un soporte no catalítico. Los materiales adecuados para el núcleo sólido pueden incluir un material inerte (por ejemplo, óxido de aluminio, mazorca de maíz, vidrio triturado, virutas de plástico, piedra pómez, carburo de silicio, o cáscara de nuez) o un material magnético. Las partículas de núcleo recubierto poliméricamente se pueden elaborar mediante técnicas y métodos que son conocidos para los expertos en la materia, por ejemplo, mediante polimerización en dispersión para desarrollar una cubierta de polímero reticulado alrededor del material del núcleo, o mediante fusión o recubrimiento por pulverización.

10 [0170] Las partículas sólidas recubiertas con el polímero aquí descritas, tienen una o más propiedades catalíticas. En algunas realizaciones, por lo menos aproximadamente el 50%, por lo menos el 60%, por lo menos el 70%, por lo menos el 80% o por lo menos el 90% de la actividad catalítica de la partícula sólida está presente en o cerca de la superficie exterior de la partícula sólida.

15 [0171] Esta forma de los catalizadores ácidos poliméricos puede ser ventajosa con respecto a otros catalizadores conocidos en la técnica debido, por ejemplo, a la facilidad de manipulación. La naturaleza sólida de los catalizadores poliméricos puede aportar una facilidad de reciclaje (por ejemplo, mediante filtración del catalizador), sin requerir métodos de destilación o extracción. Por ejemplo, la densidad y el tamaño de la partícula se puede seleccionar de modo que las partículas del catalizador se puedan separar de los materiales utilizados en un proceso para la descomposición de los biomateriales. Las partículas pueden seleccionarse basándose en la velocidad de sedimentación, por ejemplo, con respecto a los materiales utilizados o producidos en una mezcla de reacción, en la densidad de las partículas, o en el tamaño de las mismas. Alternativamente, partículas sólidas recubiertas con los catalizadores ácidos poliméricos que tienen un centro magnéticamente activo, se pueden recuperar mediante métodos electromagnéticos conocidos para los expertos en la materia.

#### **Sacarificación utilizando los catalizadores ácidos poliméricos**

20 [0172] En un aspecto de la exposición, se proporcionan métodos para la sacarificación de materiales celulósicos (por ejemplo, biomasa) utilizando los catalizadores ácidos poliméricos aquí descritos. Sacarificación se refiere a la hidrólisis de materiales celulósicos (por ejemplo, biomasa) en uno o más azúcares, descomponiendo los carbohidratos complejos de celulosa (y hemicelulosa, cuando esté presente) de la biomasa. El azúcar o azúcares pueden ser monosacáridos y/u oligosacáridos. Tal como se utiliza en la presente, "oligosacárido" se refiere a un compuesto que contiene dos o más unidades de monosacárido enlazadas a través de enlaces glucosídicos. En ciertas realizaciones, el azúcar o azúcares se seleccionan de glucosa, celobiosa, xilosa, xilulosa, arabinosa, manosa y galactosa.

25 [0173] Deberá entenderse que el material celulósico puede someterse a un proceso de hidrólisis de una etapa o múltiples etapas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el material celulósico se hace entrar en contacto primero con el catalizador ácido polimérico, y a continuación, el producto resultante se hace entrar en contacto con una o más enzimas en una segunda reacción de hidrólisis (por ejemplo, utilizando enzimas).

30 [0174] El azúcar o azúcares obtenidos de la hidrólisis de material celulósico se pueden utilizar en un proceso de fermentación subsiguiente para producir biocombustibles (por ejemplo, etanol) y otros productos químicos de base biológica. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el azúcar o azúcares obtenidos a través de los métodos descritos en la presente pueden experimentar una fermentación subsiguiente bacteriana o con levadura para producir biocombustibles y otros productos químicos de base biológica.

35 [0175] Además, deberá entenderse que cualquier método conocido en la técnica que incluya un tratamiento previo, hidrólisis enzimática (sacarificación), fermentación, o una combinación de los mismos, se puede utilizar con los catalizadores ácidos poliméricos en los métodos descritos en la presente. Los catalizadores ácidos poliméricos se pueden utilizar antes o después de los métodos de tratamiento previo para hacer que la celulosa (y hemicelulosa, cuando esté presente) de la biomasa resulte más accesible para la hidrólisis.

#### **a) Materiales celulósicos**

40 [0176] Los materiales celulósicos pueden incluir cualquier material que contenga celulosa y/o hemicelulosa. En ciertas realizaciones, los materiales celulósicos pueden ser materiales lignocelulósicos que contienen lignina además de celulosa y/o hemicelulosa. La celulosa es un polisacárido que incluye una cadena lineal de unidades de beta-(1-4)-D-glucosa. La hemicelulosa también es un polisacárido; sin embargo, a diferencia de la celulosa, la hemicelulosa es un polímero ramificado que incluye típicamente cadenas más cortas de unidades de azúcar. La hemicelulosa puede incluir un número diverso de monómeros de azúcar que incluyen, por ejemplo, xilanos, xiloglucanos, arabinoxilanos, y mananos.

5 **[0177]** Los materiales celulósicos pueden encontrarse típicamente en la biomasa. En algunas realizaciones, la biomasa utilizada con los catalizadores ácidos poliméricos comercializados descritos en la presente, contiene una proporción sustancial de material celulósico, tal como el 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50%, 75%, 90% o más del 90% de celulosa. En algunas realizaciones, los materiales celulósicos pueden incluir materiales herbáceos, residuos agrícolas, residuos de silvicultura, residuos sólidos municipales, papel de desecho, y residuos de papeleras y de fábricas de pasta de papel. En ciertas realizaciones, el material celulósico es rastrojo de maíz, fibra de maíz, o mazorca de maíz. En otras realizaciones, el material celulósico es bagazo, paja de arroz, paja de trigo, pasto varilla o miscanthus. Todavía en otras realizaciones, el material celulósico también puede incluir celulosa química (por ejemplo, Avicel®), celulosa industrial (por ejemplo, papel o pulpa de papel), celulosa bacteriana, o celulosa de algas. Tal como se describe en la presente y se conoce en la técnica, los materiales celulósicos se pueden usar tal como se obtienen de la fuente, o pueden someterse a uno o más tratamientos previos. Por ejemplo, el rastrojo de maíz tratado previamente ("PCS") es un material celulósico derivado de rastrojo de maíz mediante tratamiento con calor y/o ácido sulfúrico diluido, y es adecuado para utilizarse con los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente.

15 **[0178]** Se conocen en la técnica varias estructuras cristalinas diferentes de celulosa. Por ejemplo, en referencia a la FIG. 8, la celulosa cristalina se corresponde con formas de celulosa, en donde las cadenas de beta-(1-4)-glucano lineales pueden empaquetarse en una superestructura tridimensional. Las cadenas de beta-(1-4)-glucano agregadas se mantienen típicamente juntas a través de enlaces de hidrógeno inter- e intra-moleculares. El impedimento estérico que resulta de la estructura de la celulosa cristalina, puede impedir el acceso de las especies reactivas, tales como enzimas o catalizadores químicos, a los enlaces beta-glucosídicos en las cadenas de glucano. Por contraposición, la celulosa no cristalina y la celulosa amorfa son formas de celulosa en las que las cadenas de beta-(1-4)-glucano individuales no se empaquetan de forma apreciable en una superestructura enlazada por hidrógeno, en donde se obstaculiza el acceso de especies reactivas a los enlaces beta-glucosídicos de la celulosa.

25 **[0179]** Un experto en la materia reconocerá que las fuentes naturales de celulosa pueden incluir una mezcla de dominios cristalinos y no cristalinos. A las regiones de una cadena de beta-(1-4)-glucano, en donde las unidades de azúcar están presentes en su forma cristalina, se les hace referencia en la presente como "dominios cristalinos" del material celulósico. Generalmente, las cadenas de beta-(1-4)-glucano presentes en celulosa natural tienen un grado de polimerización promedio en número de entre 1.000 y 4.000 unidades de anhidroglucosa ("AHG") (es decir, de 1.000 a 30 **4.000** moléculas de glucosa enlazadas a través de enlaces beta-glucosídicos), mientras que el grado de polimerización promedio en número para los dominios cristalinos típicamente está entre 200 y 300 unidades de AHG. Véanse, por ejemplo, de R. Rinaldi, R. Palkovits, y F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 8047 a 8050 (2008); de Y.-H. P. Zhang y L.R. Lynd, *Biomacromolecules*, 6, 1501 a 1515 (2005).

35 **[0180]** Típicamente, la celulosa tiene múltiples dominios cristalinos que están conectados mediante enlazadores no cristalinos, que pueden incluir un número pequeño de unidades de anhidroglucosa. Un experto en la materia reconocerá que métodos tradicionales para digerir biomasa, tal como condiciones ácidas diluidas, pueden digerir los dominios no cristalinos de celulosa natural, pero no los dominios cristalinos. El tratamiento con ácido diluido no rompe de forma apreciable el empaquetamiento de cadenas de beta-(1-4)-glucano individuales en una superestructura enlazada por hidrógeno, ni hidroliza un número apreciable de enlaces glucosídicos en las cadenas de beta-(1-4)-glucano empaquetadas. En consecuencia, el tratamiento de materiales celulósicos naturales con ácido diluido reduce el grado de polimerización promedio en número de la celulosa de entrada a aproximadamente de 200 a 300 unidades de anhidroglucosa, pero no reduce de forma adicional el grado de polimerización de la celulosa a por debajo de 150 a 200 unidades de anhidroglucosa (que es el tamaño típico de los dominios cristalinos).

45 **[0181]** En ciertas realizaciones de la exposición, los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente se pueden utilizar para digerir materiales celulósicos naturales. Los catalizadores ácidos poliméricos se pueden utilizar para digerir celulosa cristalina a través de una transformación química en la que el grado de polimerización promedio de la celulosa, se reduce a un valor inferior al grado de polimerización promedio de los dominios cristalinos. La digestión de la celulosa cristalina se puede detectar observando la reducción del grado de polimerización promedio de la celulosa. En ciertas realizaciones, los catalizadores ácidos poliméricos pueden reducir el grado promedio de polimerización de la celulosa, de por lo menos 300 unidades de AGH a menos de 200 unidades de AHG.

50 **[0182]** Deberá entenderse que los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente se pueden utilizar para digerir celulosa cristalina, así como celulosa microcristalina. Un experto en la materia reconocerá que la celulosa cristalina típicamente tiene una mezcla de dominios cristalinos y amorfos o no cristalinos, mientras que la celulosa microcristalina típicamente se refiere a una forma de celulosa en la que los dominios amorfos o no cristalinos han sido eliminados mediante procesado químico, de modo que la celulosa residual tiene sustancialmente solo dominios cristalinos.

## 60 **b) Tratamiento previo de materiales celulósicos**

**[0183]** En algunas realizaciones de la exposición, los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente se pueden utilizar con materiales celulósicos que han sido tratados previamente. En otras realizaciones, los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente se pueden utilizar con materiales celulósicos antes del tratamiento previo.

5 **[0184]** Cualquier proceso de tratamiento previo conocido en la técnica se puede utilizar para romper componentes de paredes celulares vegetales de material celulósico, incluyendo, por ejemplo, procesos de tratamiento previo químico o físico. Véanse, por ejemplo, de Chandra et al. *Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics?*, *Adv. Biochem. Engin./Biotechnol.*, 108: 67 a 93 (2007); Galbe y Zacchi. *Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production*, *Adv. Biochem. Engin./Biotechnol.*, 108: 41 a 65 (2007); Hendriks y Zeeman, *Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass*, *Bioresource Technol.*, 100: 10 a 18 (2009); Mosier et al. *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*, *Bioresource Technol.*, 96: 673 a 686 (2005); Taherzadeh y Karimi. *Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review*, *Int. J. of Mol. Sci.*, 9: 1621 a 1651 (2008); Yang y Wyman, *Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol*, *Biofuels Bioproducts and Biorefining (Biofpr)*, 2: 26 a 40 (2008). Se describen ejemplos de métodos adecuados de tratamiento previo en las publicaciones de Schell et al. (*Appl. Biochem. and Biotechnol.*, 105-108: 69 a 85 (2003) y Mosier et al. (*Bioresource Technol.*, 96: 673 a 686 (2005)), y en la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2002/0164730.

15 **[0185]** En otras realizaciones de la exposición, los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente se pueden utilizar con materiales celulósicos que no han sido tratados previamente. Además, el material celulósico también puede someterse a otros procesos en lugar o además del tratamiento previo, incluyendo, por ejemplo, reducción del tamaño de las partículas, empapado previo, humectación, lavado, o acondicionamiento.

20 **[0186]** Además, el uso del término "tratamiento previo" no implica ni requiere ninguna sincronización específica de las etapas de los métodos descritos en la presente. Por ejemplo, el material celulósico puede ser tratado previamente antes de la hidrólisis. Como alternativa, el tratamiento previo puede llevarse a cabo de forma simultánea con la hidrólisis. En algunas realizaciones, la propia etapa de tratamiento previo da como resultado cierta conversión de biomasa en azúcares (por ejemplo, incluso en ausencia de los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente).

25 **[0187]** A continuación se describen varios métodos comunes que se pueden utilizar para tratar previamente materiales de celulosa con vistas a su uso con los catalizadores ácidos poliméricos.

#### 30 Tratamiento previo con vapor

**[0188]** El material celulósico se calienta para romper los componentes de paredes celulares vegetales (por ejemplo, lignina, hemicelulosa, celulosa) con el fin de hacer la celulosa y/o hemicelulosa resulten más accesibles a las enzimas. El material celulósico típicamente se hace pasar a, o a través de, un recipiente de reacción, en donde se inyecta vapor para incrementar la temperatura a la temperatura requerida y se mantiene una presión en el mismo durante el tiempo de reacción deseado.

35 **[0189]** En ciertas realizaciones de la exposición en las que se utiliza un tratamiento previo con vapor para tratar previamente los materiales celulósicos, el tratamiento previo se puede llevar a cabo a una temperatura de entre 140°C y 230°C, entre 160°C y 200°C, o entre 170°C y 190°C. Sin embargo, deberá entenderse que el intervalo de temperatura óptimo para el tratamiento previo con vapor puede variar dependiendo del catalizador ácido polimérico utilizado.

40 **[0190]** En ciertas realizaciones de la exposición, el tiempo de residencia para el tratamiento previo con vapor es de 1 a 15 minutos, 3 a 12 minutos, ó 4 a 10 minutos. Sin embargo, deberá entenderse que el tiempo de residencia óptimo para el tratamiento previo con vapor puede variar dependiendo del intervalo de temperatura y del catalizador ácido polimérico utilizado.

45 **[0191]** En algunas realizaciones de la exposición, el tratamiento previo con vapor puede combinarse con una descarga explosiva del material después del tratamiento previo, lo cual se conoce como explosión por vapor - una expansión súbita a la presión atmosférica y un flujo turbulento del material, para incrementar el área de superficie accesible mediante fragmentación. Véanse, de Duff y Murray, *Bioresource Technol.*, 855: 1 a 33 (1996); Galbe y Zacchi, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 59: 618 a 628 (2002); la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2002/0164730.

50 **[0192]** Durante el tratamiento previo con vapor, los grupos acetilo en la hemicelulosa se pueden escindir, y el ácido resultante puede autocatalizar la hidrólisis parcial de la hemicelulosa a monosacáridos y/u oligosacáridos. Sin embargo, un experto en la materia reconocerá que la lignina (cuando está presente en el material celulósico) se elimina únicamente a un nivel limitado. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, se puede adicionar un catalizador tal como ácido sulfúrico (típicamente 0,3% a 3% p/p) antes del tratamiento previo con vapor, para disminuir el tiempo y la temperatura, incrementar la recuperación, y mejorar la hidrólisis enzimática. Véanse, de Ballesteros et al. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 129-132: 496 a 508 (2006); Varga et al. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 113-116: 509 a 523 (2004); Sassner et al. *Enzyme Microb. Technol.*, 39: 756 a 762 (2006).

### Tratamiento previo químico

**[0193]** El tratamiento previo químico de materiales celulósicos puede promover la separación y/o liberación de celulosa, hemicelulosa, y/o lignina mediante procesos químicos. Los ejemplos de procesos adecuados de tratamiento previo químico incluyen, por ejemplo, tratamiento previo con ácido diluido, tratamiento previo con cal, oxidación húmeda, explosión-congelación de fibra con amoníaco (AFEX), percolación de amoníaco (APR), y tratamientos previos con disolventes orgánicos.

**[0194]** En una realización de la exposición, se utiliza un tratamiento previo de ácido suave o diluido. El material celulósico puede mezclarse con un ácido diluido y agua para formar una lechada, puede calentarse mediante vapor a la temperatura deseada, y después de un tiempo de residencia se puede expandir a la presión atmosférica. Los ácidos adecuados para este método de tratamiento previo pueden incluir, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido cítrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido tartárico, ácido succínico, cloruro de hidrógeno, o mezclas de los mismos. En una variante preferida, se utiliza ácido sulfúrico. El tratamiento con ácido diluido puede ser llevado a cabo en un intervalo de pH de 1 a 5, un intervalo de pH de 1 a 4, o un intervalo de pH de 1 a 3. La concentración de ácido puede estar en el intervalo de 0,01 a 20% en peso de ácido, 0,05 a 10% en peso de ácido, 0,1 a 5% en peso de ácido, ó 0,2 a 2,0% en peso de ácido. El ácido se hace entrar en contacto con material celulósico, y se puede mantener a una temperatura en el intervalo de 160 a 220°C, ó 165 a 195°C, durante un periodo de tiempo que va de segundos a minutos (por ejemplo, 1 segundo a 60 minutos). El tratamiento previo con ácido diluido se puede llevar a cabo con varios diseños de reactor, incluyendo, por ejemplo, reactores de flujo pistón, reactores de contracorriente, y reactores continuos de lecho comprimible y contracorriente. Véanse, de Duff y Murray (1996), supra; Schell et al., *Bioresource Technol.*, 91: 179 a 188 (2004); Lee et al., *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 65: 93 a 115 (1999).

**[0195]** En otra realización de la exposición, se puede utilizar un tratamiento previo alcalino. Los ejemplos de tratamientos previos alcalinos adecuados incluyen, por ejemplo, tratamiento previo con cal, oxidación húmeda, percolación de amoníaco (APR), y explosión-congelación de fibra con amoníaco (AFEX). El tratamiento previo con cal puede llevarse a cabo con carbonato de calcio, hidróxido de sodio, o amoníaco a temperaturas de 85°C a 150°C, y con tiempos de residencia de 1 hora a varios días. Véanse, de Wyman et al., *Bioresource Technol.*, 96: 1959 a 1966 (2005); Mosier et al. *Bioresource Technol.*, 96: 673 a 686 (2005).

**[0196]** Todavía en otra realización de la exposición, se puede utilizar oxidación húmeda. La oxidación húmeda es un tratamiento previo térmico que puede llevarse a cabo, por ejemplo, a una temperatura de 180°C a 200°C durante 5 a 15 minutos con la adición de un agente oxidativo tal como peróxido de hidrógeno o sobrepresión de oxígeno. Véanse, de Schmidt y Thomsen, *Bioresource Technol.*, 64: 139 a 151 (1998); Palonen et al., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 117: 1 a 17 (2004); Varga et al., *Biotechnol. Bioeng.*, 88: 567 a 574 (2004); Martin et al., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81: 1669 a 1677 (2006). La oxidación húmeda se puede llevar a cabo, por ejemplo, con entre un 1% y un 40% de materia seca, entre un 2% y un 30% de materia seca, o entre un 5% y un 20% de materia seca, y el pH inicial también puede incrementarse mediante la adición de álcali (por ejemplo, carbonato de sodio). Una modificación del método de tratamiento previo de oxidación húmeda, conocido como explosión húmeda - una combinación de oxidación húmeda y explosión por vapor, puede tratar materia seca hasta un 30%. En la explosión húmeda, el agente de oxidación se puede introducir durante el tratamiento previo después de un cierto tiempo de residencia, y el tratamiento previo puede finalizar mediante expansión súbita a presión atmosférica. Véase el documento WO 2006/032282.

**[0197]** Todavía en otra realización de la exposición, se pueden usar métodos de tratamiento previo que hagan uso de amoníaco. Véanse, por ejemplo, los documentos WO 2006/110891; WO 2006/11899; WO 2006/11900; y WO 2006/110901. Por ejemplo, la explosión de fibra con amoníaco (AFEX) implica tratar material celulósico con amoníaco gaseoso o líquido a temperaturas moderadas (por ejemplo, 90 a 100°C) y a una alta presión (por ejemplo, 17 a 20 bares) durante un espacio de tiempo determinado (por ejemplo, 5 a 10 minutos), en donde el contenido de materia seca, en algunos casos, puede ser de hasta el 60%. Véanse, de Gollapalli et al., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 98: 23-35 (2002); Chundawat et al., *Biotechnol. Bioeng.*, 96: 219-231 (2007); Alizadeh et al., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 121: 1133-1141 (2005); Teymouri et al., *Bioresource Technol.*, 96: 2014-2018 (2005). El tratamiento previo AFEX puede despolimerizar celulosa, hidrolizar parcialmente hemicelulosa, y en algunos casos, escindir algunos complejos de lignina-carbohidrato.

### Tratamiento previo con disolventes orgánicos

**[0198]** Se puede utilizar una solución de disolvente orgánico para deslignificar material celulósico. En una realización, un tratamiento previo con disolvente orgánico conlleva una extracción utilizando etanol acuoso (por ejemplo, etanol 40 a 60%) a una temperatura elevada (por ejemplo, 160 a 200°C) durante un periodo de tiempo (por ejemplo, 30 a 60 minutos). Véanse, por ejemplo, de Pan et al., *Biotechnol. Bioeng.*, 90: 473-481 (2005); Pan et al., *Biotechnol. Bioeng.*, 94: 851-861 (2006); Kurabi et al., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 121: 219-230 (2005). En una variante, se adiciona ácido sulfúrico a la solución de disolvente orgánico como catalizador para deslignificar el material celulósico. Un experto en la materia reconocerá que un tratamiento previo con disolvente orgánico típicamente puede descomponer la mayor parte de la hemicelulosa.

### Tratamiento previo físico

[0199] El tratamiento previo físico de materiales celulósicos puede promover la separación y/o liberación de celulosa, hemicelulosa, y/o lignina mediante procesos físicos. Los ejemplos de procesos de tratamiento previo físico adecuados pueden conllevar irradiación (por ejemplo, irradiación de microondas), *steaming*/explosión por vapor, hidrotermólisis y combinaciones de los mismos.

[0200] El tratamiento previo físico puede implicar alta presión y/o alta temperatura. En una realización, el tratamiento previo físico es explosión por vapor. En algunas variantes, alta presión se refiere a una presión en el intervalo de 300 a 600 psi, 350 a 550 psi, ó 400 a 500 psi, o de aproximadamente 450 psi. En algunas variantes, alta temperatura se refiere a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C, ó 140 a 235°C.

[0201] En otra realización de la exposición, el tratamiento previo físico es un tratamiento previo mecánico. Los ejemplos adecuados de tratamiento previo mecánico pueden incluir varios tipos de trituración o molienda (por ejemplo, molienda seca, molienda en húmedo, o molienda vibratoria con bolas). En algunas variantes, se lleva a cabo un tratamiento previo mecánico en un proceso por lotes, tal como en un sistema de hidrolizador de pistola de vapor que utiliza alta presión y alta temperatura, por ejemplo, un Hidrolizador Sunds disponible en Sunds Defibrator AB, Suecia).

### Tratamiento previo físico y químico combinado

[0202] En algunas realizaciones de la exposición, se puede tratar previamente material celulósico tanto de forma física como de forma química. Por ejemplo, en una variante, la etapa de tratamiento previo puede implicar tratamiento con ácido diluido o suave, y tratamiento con alta temperatura y/o presión. Deberá entenderse que los tratamientos previos físicos y químicos se pueden llevar a cabo secuencialmente o de forma simultánea. En otra variante, el tratamiento previo también puede incluir un tratamiento previo mecánico, además del tratamiento previo químico.

### Tratamiento previo biológico

[0203] Las técnicas de tratamiento previo biológico pueden implicar la aplicación de microorganismos de solubilización de lignina. Véanse, por ejemplo, de Hsu, T.-A., *Pretreatment of Biomass*, en *Handbook on Bioethanol: Production and Utilization*, Wyman, C. E., ed., Taylor & Francis, Washington, D.C., 179-212 (1996); de Ghosh y Singh, *Physicochemical and biological treatments for enzymatic/microbial conversion de cellulosic biomass*, *Adv. Appl. Microbiol.*, 39: 295-333 (1993); de McMillan, J. D., *Pretreating lignocellulosic biomass: a review*, en *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*, Himmel, M. E., Baker, J. O., y Overend, R. P., eds., *ACS Symposium Series 566*, American Chemical Society, Washington, D.C., capítulo 15 (1994); de Gong, C. S., Cao, N. J., Du, J., y Tsao, G. T., *Ethanol production of renewable resources*, en *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, Scheper, T., ed., Springer-Verlag Berlín Heidelberg, Alemania, 65: 207-241 (1999); de Olsson y Hahn-Hagerdal, *Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production*, *Enz. Microb. Tech.*, 18: 312-331 (1996); y de Vallander y Eriksson, *Production of ethanol from lignocellulosic materials: State of the art*, *Adv. Biochem. Eng./Biotechnol.*, 42: 63-95(1990). En algunas realizaciones, se puede llevar a cabo el tratamiento previo en una lechada acuosa. En otras realizaciones, el material celulósico está presente durante el tratamiento previo en cantidades de entre un 10 y un 80% en peso, entre un 20 y un 70% en peso, o entre un 30 y un 60% en peso, o de aproximadamente un 50% en peso. Además, después del tratamiento previo, el material celulósico tratado previamente puede no lavarse o puede lavarse utilizando cualquier método conocido en la técnica (por ejemplo, lavado con agua) antes de la hidrólisis para producir uno o más azúcares o de utilizarse con el catalizador ácido polimérico.

### c) Sacarificación

[0204] La sacarificación típicamente se lleva a cabo en reactores o recipientes de tanque agitado bajo condiciones controladas de pH, temperatura y mezclado. Un experto en la materia reconocerá que el tiempo de procesado, la temperatura y las condiciones de pH adecuados pueden variar dependiendo del tipo y la cantidad de material celulósico, catalizador ácido polimérico, y disolvente utilizados. Estos factores se describen con mayor detalle más adelante.

### Tiempo de procesado, temperatura y condiciones de pH

[0205] En algunas realizaciones de la exposición, la sacarificación puede durar hasta 200 horas. En otras realizaciones, la sacarificación puede tener lugar de 1 a 96 horas, de 12 a 72 horas, o de 12 a 48 horas.

[0206] En algunas realizaciones de la exposición, la sacarificación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 25°C a aproximadamente 150°C. En otras realizaciones, la sacarificación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30°C a aproximadamente 125°C, o de aproximadamente 80°C a aproximadamente 120°C, o de aproximadamente 100°C a 110°C.

[0207] El pH para la sacarificación generalmente se ve afectado por las propiedades intrínsecas del catalizador ácido polimérico utilizado. En particular, la fracción ácida del catalizador ácido polimérico puede afectar al pH de sacarificación.

5 Por ejemplo, el uso de una fracción de ácido sulfúrico en un catalizador ácido polimérico da como resultado una sacarificación a un pH de aproximadamente 3. En otras realizaciones, se lleva a cabo una sacarificación a un pH de entre 0 y 6. El efluente que ha reaccionado tiene típicamente un pH de por lo menos 4, o un pH que es compatible con otros procesos tales como un tratamiento enzimático. No obstante, deberá entenderse que el pH se puede modificar y controlar mediante la adición de ácidos, bases o tampones.

10 **[0208]** Por otra parte, el pH puede variar dentro del reactor. Por ejemplo, se puede observar una alta acidez en o cerca de la superficie del catalizador, mientras que las regiones distales a la superficie del catalizador pueden tener un pH sustancialmente neutro. Por lo tanto, un experto en la materia reconocerá que la determinación del pH de la solución, debe tener en cuenta dicha variación espacial.

15 **[0209]** También deberá entenderse que, en ciertas realizaciones, los métodos de sacarificación descritos en la presente pueden incluir además monitorizar el pH de la reacción de la sacarificación, y opcionalmente ajustar el pH dentro del reactor. En algunos casos, un pH bajo en la solución puede indicar un catalizador ácido polimérico inestable, en donde el catalizador puede estar perdiendo por lo menos una parte de sus grupos ácidos al entorno circundante por lixiviación. En algunas realizaciones, el pH cerca de la superficie del catalizador ácido polimérico está por debajo de aproximadamente 7, por debajo de aproximadamente 6, o por debajo de aproximadamente 5.

#### 20 **Cantidad de material celulósico utilizado**

25 **[0210]** La cantidad del material celulósico utilizado en los métodos descritos en la presente, con respecto a la cantidad de disolvente utilizado, puede afectar a la velocidad de la reacción y al rendimiento. La cantidad del material celulósico utilizado se puede caracterizar por el contenido de sólidos secos. En ciertas realizaciones, el contenido de sólidos secos se refiere al sólido total de una lechada como porcentaje basado en peso seco. En algunas realizaciones, el contenido de sólidos secos de los materiales celulósicos es de entre aproximadamente un 5% en peso y aproximadamente un 95% en peso, entre aproximadamente un 10% en peso y aproximadamente un 80% en peso, entre aproximadamente un 15 y aproximadamente un 75% en peso, o entre aproximadamente un 15 y aproximadamente un 50% en peso.

#### 30 **Cantidad de catalizador ácido polimérico utilizado**

35 **[0211]** La cantidad de los catalizadores ácidos poliméricos utilizados en los métodos de sacarificación descritos en la presente puede depender de diversos factores que incluyen, por ejemplo, el tipo de material celulósico, la concentración del material celulósico, el tipo y el número de tratamiento(s) previo(s) aplicado(s) al material celulósico, y las condiciones de reacción (por ejemplo, temperatura, tiempo y pH). En una realización, la relación en peso del catalizador ácido polimérico con respecto al material de celulosa es de aproximadamente 0,1 g/g a aproximadamente 50 g/g, de aproximadamente 0,1 g/g a aproximadamente 25 g/g, de aproximadamente 0,1 g/g a aproximadamente 10 g/g, de aproximadamente 0,1 g/g a aproximadamente 5 g/g, de aproximadamente 0,1 g/g a aproximadamente 2 g/g, de aproximadamente 0,1 g/g a aproximadamente 1 g/g, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 g/g.

#### 40 **Disolvente**

45 **[0212]** En ciertas realizaciones, la hidrólisis que hace uso del catalizador ácido polimérico se lleva a cabo en un entorno acuoso. Uno de los disolventes acuosos adecuados es agua, el cual puede obtenerse de varias fuentes. Generalmente, son preferibles las fuentes de agua con menores concentraciones de especies iónicas, ya que dichas especies iónicas pueden reducir la efectividad del catalizador ácido polimérico. En algunas realizaciones en las que el disolvente acuoso es agua, el agua tiene menos de un 10% de especies iónicas (por ejemplo, sales de sodio, fosforo, amonio, magnesio, u otras especies que se encuentran de manera natural en biomasa lignocelulósica).

50 **[0213]** Por otra parte, en la medida en que el material celulósico se hidroliza, se consume agua mol a mol con los azúcares producidos. En ciertas realizaciones, los métodos de sacarificación descritos en la presente pueden incluir además la monitorización de la cantidad de agua presente en la reacción de sacarificación y/o la relación de agua con respecto a la biomasa durante un periodo de tiempo. En otras realizaciones, los métodos de sacarificación descritos en la presente pueden incluir, además, suministrar agua directamente a la reacción, por ejemplo, en forma de vapor o condensado de vapor. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las condiciones de hidratación en el reactor son tales que la relación de agua a material celulósico es 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, ó 1:5, o menos de 1:5. No obstante, deberá entenderse que la relación de agua con respecto al material celulósico se puede ajustar basándose en el catalizador ácido polimérico específico, utilizado.

#### 60 **Procesado por lotes en comparación con el continuo**

**[0214]** Generalmente, el catalizador ácido polimérico y los materiales celulósicos se introducen en una cámara interior de un reactor, o bien de forma simultánea o bien secuencialmente. La sacarificación se puede llevar a cabo en un proceso por lotes o en un proceso continuo. Por ejemplo, en una realización, la sacarificación se lleva a cabo en un proceso por lotes, en donde el contenido del reactor se mezcla o combina de forma continua, y se extrae la totalidad o una cantidad

5 sustancial de los productos de la reacción. En una variante, la sacarificación se lleva a cabo en un proceso por lotes, en donde el contenido del reactor se entremezcla o mezcla inicialmente, pero no se lleva a cabo ningún mezclado físico adicional. En otra variante, la sacarificación se lleva a cabo en un proceso por lotes, en donde una vez que se ha llevado a cabo un mezclado adicional del contenido, o un mezclado periódico del contenido del reactor, (por ejemplo, una o más veces por hora), la totalidad o una cantidad sustancial de los productos de la reacción se extrae después de un cierto periodo de tiempo.

10 [0215] En otras realizaciones de la exposición, se lleva a cabo la sacarificación en un proceso continuo, en donde el contenido fluye a través del reactor con un caudal continuo medio, pero sin un mezclado explícito. Después de la introducción del catalizador ácido polimérico y los materiales celulósicos en el reactor, el contenido del reactor se mezcla o se combina de forma continua o periódica, y después de un periodo de tiempo, se extrae una cantidad inferior a la totalidad de los productos de la reacción. En una variante, se lleva a cabo la sacarificación en un proceso continuo, en donde la mezcla que contiene el catalizador y la biomasa no se mezclan de forma activa. Adicionalmente, el mezclado de catalizador y biomasa puede producirse como resultado de la redistribución de catalizadores ácidos poliméricos que se asientan por gravedad, o el mezclado no activo que se produce a medida que el material fluye a través de un reactor continuo.

### Reactores

20 [0216] Los reactores utilizados para los métodos de sacarificación descritos en la presente, pueden ser reactores abiertos o cerrados adecuados para su uso con el fin de contener las reacciones químicas aquí descritas. Los reactores adecuados pueden incluir, por ejemplo, un reactor agitado de lotes alimentados, reactor por lotes agitado, un reactor agitado de flujo continuo con ultrafiltración, un reactor continuo de columna de flujo pistón, un reactor de atrición, o un reactor con agitación intensiva inducida por un campo electromagnético Véanse, por ejemplo, de Fernanda de Castilhos Corazza, Flavio Faria de Moraes, Gisella Maria Zanin e Ivo Neitzel, *Optimal control in fed-batch reactor for the cellobiose hydrolysis*, *Acta Scientiarum. Technology*, 25: 33-38 (2003); de Gusakov, A. V., y Sinitsyn, A. P., *Kinetics of the enzymatic hydrolysis of cellulose: 1. A mathematical model for a batch reactor process*, *Enz. Microb. Technol.*, 7: 346-352 (1985); de Ryu, S. K., y Lee, J. M., *Bioconversion of waste cellulose by using an attrition bioreactor*, *Biotechnol. Bioeng.* 25: 53-65(1983); de Gusakov, A. V., Sinitsyn, A. P., Davydkin, I. Y., Davydkin, V. Y., Protas, O. V., *Enhancement of enzymatic cellulose hydrolysis using a novel type of bioreactor with intensive stirring induced by electromagnetic field*, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 56: 141-153(1996). Otros tipos de reactor adecuados pueden incluir por ejemplo, reactores de lecho fluidificado, de manto de flujo ascendente, de tipo inmovilizado, y de tipo extrusora, para hidrólisis y/o fermentación.

35 [0217] En ciertas realizaciones de la exposición en donde se lleva a cabo la sacarificación como un proceso continuo, el reactor puede incluir un mezclador continuo, tal como un mezclador de tornillo. Los reactores se pueden fabricar generalmente a partir de materiales que tienen la capacidad de soportar las fuerzas físicas y químicas ejercidas durante los procesos descritos en la presente. En algunas realizaciones, dichos materiales utilizados para el reactor tienen la capacidad de tolerar altas concentraciones de ácidos líquidos fuertes; sin embargo, en otras realizaciones, tales materiales pueden que no sean resistentes a ácidos fuertes.

40 [0218] Además, el reactor contiene típicamente unos medios de salida para la extracción de contenidos (por ejemplo, una solución que contiene azúcar) del reactor. Opcionalmente, dichos medios de salida se conectan a un dispositivo con capacidad de procesar el contenido extraído del reactor. Alternativamente, el contenido extraído se almacena. En algunas realizaciones, los medios de salida del reactor están unidos a un incubador continuo, en el cual se introduce el contenido que se ha hecho reaccionar. El reactor se puede llenar con biomasa mediante un alimentador de carga superior, que contiene una tolva con capacidad de contener biomasa. Además, los medios de salida proporcionan la extracción de biomasa residual mediante, por ejemplo, un alimentador de tornillo, por gravedad o un tornillo de baja cizalla.

50 [0219] También deberá entenderse que al reactor se le pueden adicionar material celulósico y/o catalizador adicionales, o bien al mismo tiempo o bien uno tras otro.

### Velocidad y rendimiento de sacarificación

55 [0220] El uso de los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente puede incrementar la velocidad y/o el rendimiento de sacarificación. La capacidad del catalizador ácido polimérico para hidrolizar los componentes de celulosa y hemicelulosa de biomasa en azúcares solubles, se puede medir determinando la constante de velocidad efectiva de primer orden,

$$k_1(\text{especie } i) = \frac{\ln(1 - X_i)}{\Delta t}$$

60 en donde  $\Delta t$  es la duración de la reacción y  $X_i$  es la extensión de la reacción para la especie  $i$  (por ejemplo, glucano, xilano, arabinano). En algunas realizaciones, los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente tienen la capacidad de degradar biomasa en uno o más azúcares con una constante de velocidad de primer orden de por lo menos 0,001 por

hora, por lo menos 0,01 por hora, por lo menos 0,1 por hora, por lo menos 0,2 por hora, por lo menos 0,3 por hora, por lo menos 0,4 por hora, por lo menos 0,5 por hora, o por lo menos 0,6 por hora.

5 **[0221]** El rendimiento de la hidrólisis de los componentes de celulosa y hemicelulosa de la biomasa en azúcares solubles por medio del catalizador ácido polimérico, se puede medir determinando el grado de polimerización de la biomasa residual. Cuanto menor sea el grado de polimerización de la biomasa residual, mayor será el rendimiento de la hidrólisis. En algunas realizaciones, los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente tienen la capacidad de convertir biomasa en uno o más azúcares y biomasa residual, en donde la biomasa residual tiene un grado de polimerización inferior a 300, inferior a 250, inferior a 200, inferior a 150, inferior a 100, inferior a 90, inferior a 80, inferior a 70, inferior a 60, o inferior a 50.

#### d) Separación y purificación de los azúcares

15 **[0222]** En algunas realizaciones de la exposición, el método para degradar material celulósico utilizando los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente incluye, además, recuperar los azúcares que se producen a partir de la hidrólisis del material celulósico. En otra realización, el método para degradar material celulósico utilizando el catalizador polimérico descrito en la presente incluye, además, recuperar el material celulósico degradado o convertido.

20 **[0223]** Los azúcares, los cuales son típicamente solubles, se pueden separar del material celulósico residual insoluble utilizando tecnología bien conocida en la técnica, tal como, por ejemplo, centrifugación, filtración, y sedimentación por gravedad.

25 **[0224]** La separación de los azúcares se puede llevar a cabo en el reactor de hidrólisis o en un recipiente separador. En una realización de ejemplo, el método para degradar material celulósico se lleva a cabo en un sistema con un reactor de hidrólisis y un recipiente separador. El efluente del reactor que contiene los monosacáridos y/o oligosacáridos, se transfiere a un recipiente separador, y se lava con un disolvente (por ejemplo, agua), adicionando el disolvente al recipiente separador y a continuación separando el disolvente en una centrifuga continua. Alternativamente, en otra realización de ejemplo, un efluente del reactor que contiene sólidos residuales (por ejemplo, materiales celulósicos residuales) se extrae del recipiente del reactor y se lava, por ejemplo, transportando los sólidos sobre una base porosa (por ejemplo, una cinta de malla) a través de una corriente de lavado con disolvente (por ejemplo, agua). Después de entrar en contacto la corriente con los sólidos que han reaccionado, se genera una fase líquida que contiene los monosacáridos y/u oligosacáridos. Opcionalmente, los sólidos residuales se pueden separar a través de un ciclón. Los tipos de ciclones adecuados utilizados para la separación pueden incluir, por ejemplo, ciclones tangenciales, separadores de chispas y rotativos, y unidades axiales y de múltiples ciclones.

35 **[0225]** En otra realización de la exposición, la separación de los azúcares se lleva a cabo mediante sedimentación diferencial por lotes o continua. El efluente del reactor se transfiere a un recipiente de separación, combinado opcionalmente con agua y/o enzimas para un tratamiento adicional del efluente. Durante un periodo de tiempo, los biomateriales sólidos (por ejemplo, biomasa tratada residual), el catalizador sólido, y el material acuoso que contiene azúcares se pueden separar mediante sedimentación diferencial en una pluralidad de fases (o capas). Generalmente, la capa de catalizador puede sedimentarse en el fondo, y dependiendo de la densidad de la biomasa residual, la fase de biomasa puede estar encima, o debajo, de la fase acuosa. Cuando se lleva a cabo la separación de fases en un modo por lotes, las fases se retiran secuencialmente, o bien desde la parte superior del recipiente, o bien desde una salida en la parte inferior del mismo. Cuando la separación de fases se lleva a cabo en un modo continuo, el recipiente de separación contiene uno o más medios de salida (por ejemplo, dos, tres, cuatro o más de cuatro), localizados generalmente en diferentes planos verticales en una pared lateral del recipiente de separación, de tal manera que del recipiente se extraen una, dos o tres fases. Las fases extraídas se transfieren a recipientes subsiguientes u otros medios de almacenamiento. A través de estos procesos, un experto en la materia podrá capturar (1) la capa de catalizador y la capa acuosa o capa de biomasa por separado, o (2) las capas de catalizador, acuosa, y de biomasa por separado, permitiendo un reciclaje eficiente del catalizador, un nuevo tratamiento de la biomasa y una separación de los azúcares. Por otra parte, el control de la velocidad de extracción de las fases y de otros parámetros, permite un aumento de la eficiencia de recuperación del catalizador. Subsiguientemente a la extracción de cada una de las fases separadas, el catalizador y/o la biomasa pueden lavarse por separado con la capa acuosa para extraer moléculas de azúcar adheridas.

55 **[0226]** Los azúcares aislados del recipiente se pueden someter a etapas de procesamiento adicionales (por ejemplo, tal como secado, fermentación) para producir biocombustibles y otros bioproductos. En algunas realizaciones, los monosacáridos que se aíslan pueden tener una pureza de por lo menos un 1%, una pureza de por lo menos un 5%, una pureza de por lo menos un 10%, una pureza de por lo menos un 20%, una pureza de por lo menos un 40%, una pureza de por lo menos un 60%, una pureza de por lo menos un 80%, una pureza de por lo menos un 90%, una pureza de por lo menos un 95%, una pureza de por lo menos un 99%, o una pureza superior al 99%, según se determine mediante procedimientos analíticos conocidos en la técnica, tales como determinación por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), funcionalización y análisis mediante cromatografía de gases, espectrometría de masas, procedimientos espectrofotométricos basados en combinación de cromóforos y/o química de reducción-oxidación de carbohidratos.

[0227] La biomasa residual aislada de los recipientes puede ser útil como combustible de combustión o como fuente de alimentación de animales no humanos, tales como ganado.

#### Composiciones que contienen catalizador ácido polimérico

5

[0228] En la presente se proporcionan también composiciones que involucran a los catalizadores ácidos poliméricos que se pueden usar en una variedad de métodos descritos en este documento, incluyendo la descomposición de material celulósico.

10

[0229] En un aspecto de la exposición, se proporcionan composiciones que incluyen biomasa, y los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente. En algunas realizaciones, la composición incluye, además, un disolvente (por ejemplo, agua). En algunas realizaciones, la biomasa incluye celulosa, hemicelulosa, o una combinación de las mismas.

15

[0230] Todavía en otro aspecto de la exposición, se proporcionan composiciones que incluyen los catalizadores ácidos poliméricos descritos en la presente, uno o más azúcares y biomasa residual. En algunas realizaciones, el azúcar o azúcares son uno o más monosacáridos, uno o más oligosacáridos, o una mezcla de los mismos. En ciertas realizaciones, el azúcar o azúcares son dos o más azúcares que comprenden por lo menos un monosacárido C4-C6, y por lo menos un oligosacárido. En una realización, el azúcar o azúcares se seleccionan del grupo que consiste en glucosa, galactosa, fructosa, xilosa y arabinosa.

20

#### Intermedios catalíticos

25

[0231] Cuando los catalizadores ácidos poliméricos se usan para degradar materiales celulósicos, tal como se ha descrito anteriormente, se forma un intermedio catalítico. En la presente también se proporcionan los intermedios catalíticos, en donde el catalizador ácido polimérico se coordina con el material celulósico. El catalizador ácido polimérico puede ser enlazado por hidrógeno a la celulosa y/o hemicelulosa para descomponer el material celulósico con el fin de producir monosacáridos y oligosacáridos.

30

[0232] La fracción iónica de los catalizadores ácidos poliméricos puede ayudar a descomponer la estructura terciaria de los materiales celulósicos. En algunas realizaciones, la fracción iónica puede romper enlaces de hidrógeno inter- e intra-moleculares en materiales de polisacáridos. La ruptura de los enlaces de hidrógeno de la estructura terciaria puede permitir que la fracción ácida tenga acceso más fácilmente a los enlaces glucosídicos de los polisacáridos. En otras realizaciones, la fracción ácida puede romper los enlaces glucosídicos de los polisacáridos. Por consiguiente, la combinación de las dos fracciones funcionales en un único polímero puede proporcionar un catalizador que sea eficaz en la descomposición de los polisacáridos, utilizando condiciones relativamente suaves, en comparación con aquellos métodos que utilizan un ácido más corrosivo, o métodos que utilizan condiciones duras, tales como temperaturas o presión elevadas.

35

40

[0233] En ciertas realizaciones del intermedio de sacarificación, la fracción iónica del polímero está enlazada con hidrógeno a los grupos de alcohol de carbohidrato presentes en celulosa, hemicelulosa, y otros componentes de la biomasa que contienen oxígeno. En ciertas realizaciones del intermedio de sacarificación, la fracción ácida del polímero está enlazada con hidrógeno a los grupos de alcohol de carbohidrato presentes en celulosa, hemicelulosa, y otros componentes de la biomasa lignocelulósica que contienen oxígeno, incluyendo las uniones glucosídicas entre monómeros de azúcar. Sin pretender limitarse a teoría alguna, en ciertas realizaciones del intermedio de sacarificación, los enlaces de hidrógeno entre un polímero de ejemplo y los grupos de alcohol de carbohidrato presentes en la biomasa, pueden ser tal como se representa en la FIG. 9.

45

#### Productos transformados

50

##### a) Fermentación de azúcares aislados

55

[0234] Los azúcares obtenidos de la hidrólisis de material celulósico se pueden utilizar en procesos de transformación para producir biocombustibles y otros productos químicos de base biológica. En otro aspecto, el azúcar o azúcares obtenidos de la hidrólisis de material celulósico utilizando el catalizador ácido polimérico descrito en la presente, se pueden fermentar para producir uno o más productos transformados (por ejemplo, etanol y otros biocombustibles, vitaminas, lípidos, proteínas).

60

[0235] En algunas realizaciones de la exposición, la sacarificación se puede combinar con fermentación en un proceso independiente o simultáneo. La fermentación puede utilizar la fase de azúcar acuosa, o si los azúcares no están sustancialmente purificados con respecto a la biomasa que ha reaccionado, la fermentación se puede llevar a cabo sobre una mezcla impura de azúcares y biomasa que ha reaccionado. Dichos métodos incluyen, por ejemplo, hidrólisis y fermentación independientes (SHF), sacarificación y fermentación simultáneas (SSF), sacarificación y cofermentación simultáneas (SSCF), hidrólisis y fermentación híbridas (HHF), hidrólisis y cofermentación independientes (SHCF), hidrólisis y cofermentación híbridas (HHCF), y conversión microbiana directa (DMC).

[0236] Por ejemplo, la SHF utiliza etapas de procesos independientes para hidrolizar primero de forma enzimática material celulósico en azúcares fermentables (por ejemplo, azúcares de glucosa, celobiosa, celotriosa, y pentosa), y a continuación fermentar los azúcares en etanol.

5

[0237] En la SSF, la hidrólisis enzimática de material celulósico y la fermentación de azúcares en etanol, se combinan en una etapa. Véase, de Philippidis, G. P., *Cellulose bioconversion technology*, en *Handbook on Bioetanol: Production and Utilization*, Wyman, C. E., ed., Taylor & Francis, Washington, D.C., 179-212 (1996).

10

[0238] La SSCF implica la cofermentación de azúcares múltiples. Véase, de Sheehan, J., y Himmel, M., *Enzymes, energy and the environment: A strategic perspective on the U.S. Department of Energy's research and development activities for bioethanol*, *Biotechnol. Prog.*, 15: 817-827 (1999).

15

[0239] La HHF conlleva una etapa de hidrólisis independiente, y además una etapa de sacarificación e hidrólisis simultáneas, que se pueden llevar a cabo en el mismo reactor. Las etapas en un proceso de HHF se pueden llevar a cabo a diferentes temperaturas; por ejemplo, sacarificación enzimática de alta temperatura seguida por SSF a una temperatura menor que puede ser tolerada por la cepa de fermentación.

20

[0240] La DMC combina la totalidad de los tres procesos (producción de enzimas, hidrólisis y fermentación) en una o más etapas, en donde se utiliza el mismo organismo para producir las enzimas con vistas a la conversión del material celulósico en azúcares fermentables, y convertir los azúcares fermentables en un producto final. Véase, de Lynd, L. R., Weimer, P. J., van Zyl, W. H., y Pretorius, I. S., *Microbial cellulose utilization: Fundamentals and biotechnology*, *Microbiol. Mol. Biol. Reviews*, 66: 506-577 (2002).

25

#### **Métodos generales para preparar los catalizadores ácidos poliméricos**

[0241] Los polímeros descritos en la presente se pueden elaborar utilizando esquemas de polimerización conocidos en la técnica, incluyendo por ejemplo, esquemas para iniciar la polimerización de una pluralidad de unidades monoméricas.

30

[0242] En algunas realizaciones, los polímeros descritos en la presente se pueden formar, formando primero un polímero intermedio funcionalizado con el grupo iónico, pero está exento o sustancialmente exento del grupo ácido. El polímero intermedio a continuación se puede funcionalizar con el grupo ácido.

35

[0243] En otras realizaciones, los polímeros descritos en la presente se pueden formar, formando primero un polímero intermedio funcionalizado con el grupo ácido, pero está exento o sustancialmente exento del grupo iónico. El polímero intermedio posteriormente se puede funcionalizar con el grupo iónico.

40

[0244] Todavía en otras realizaciones, el polímero descrito en la presente se puede formar polimerizando monómeros con grupos tanto ácidos como iónicos.

45

[0245] También se proporcionan en la presente dichos polímeros intermedios, incluyendo aquellos obtenidos en diferentes puntos dentro de una ruta de síntesis para producir los polímeros completamente funcionalizados descritos en la presente. En algunas realizaciones, los polímeros descritos en la presente pueden realizarse, por ejemplo, a una escala de por lo menos 100 g, o por lo menos 1 kg, en un proceso por lotes o continuo.

#### **Ejemplos**

##### **Preparación de materiales poliméricos**

50

[0246] Excepto cuando se indique lo contrario, los reactivos comerciales se obtuvieron de Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, Estados Unidos, y se purificaron antes de utilizarse siguiendo las directrices de Perrin y Armarego. Véase, de Perrin, D. D. & Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª edición; Pergamon Press, Oxford, 1988. El gas nitrógeno destinado a usarse en las reacciones químicas era de grado ultra-puro, y se secó pasándolo a través de un tubo de secado que contenía pentóxido de fósforo. A no ser que se indique lo contrario, todos los reactivos no acuosos se transfirieron bajo una atmósfera inerte mediante jeringa o un matraz Schlenk. Las soluciones orgánicas se concentraron a presión reducida en un evaporador rotatorio Buchi. Cuando resultó necesario, se realizó una purificación cromatográfica de reactivos o productos utilizando cromatografía de flujo forzado en gel de sílice de malla 60 de acuerdo con el método descrito de Still et al. Véase, de Still et al., *J. Org. Chem.*, 43: 2923 (1978). Se llevó a cabo una cromatografía de capa fina (TLC) utilizando placas de vidrio recubiertas con sílice. La visualización del cromatograma revelado se llevó a cabo utilizando o bien colorante de Molibdato de Cerio (por ejemplo, Hanessian) o bien colorante de KMnO<sub>4</sub> con calentamiento suave, según los requisitos. Se llevó a cabo un análisis espectroscópico Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) en las muestras sólidas en un instrumento Perkin-Elmer 1600 equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) horizontal utilizando un cristal de Seleniuro de Cinc (ZnSe).

60

**Ejemplo 1: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno]**

5 [0247] En un matraz de fondo redondo (RBF) de 500 mL que contenía una solución agitada de 1,08 g de alcohol polivinílico en 250,0 mL de H<sub>2</sub>O desionizada a 0°C, se adicionó gradualmente una solución que contenía 50,04 g (327,9 mmol) de cloruro de vinilbencilo (mezcla de 3- y 4-isómeros), 10,13 g (97,3 mmoles) de estireno, 1,08 g (8,306 mmoles) de divinilbenceno (DVB, mezcla de 3- y 4-isómeros) y 1,507 g (9,2 mmoles) de azobisisobutironitrilo (AIBN) en 150 mL de una mezcla 1:1 (en volumen) de benceno/tetrahidrofurano (THF) a 0°C. Después de 2 horas de agitación a 0°C para homogeneizar la mezcla, el matraz de reacción se transfirió a un baño de aceite para incrementar la temperatura de reacción a 75°C, y la mezcla se agitó vigorosamente durante 28 horas. Las perlas poliméricas resultantes se filtraron al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado para recoger el producto polimérico. Las perlas se lavaron repetidamente con metanol al 20% (en volumen) en agua, THF, y MeOH, y se secaron durante la noche a 50°C a presión reducida para producir 59,84 g de polímero. Las perlas poliméricas se separaron por tamaño utilizando tamices con tamaños de malla 100, 200, y 400.

**Ejemplo 2: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

20 [0248] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de Cl<sup>-</sup> = ~ 4,0 mmol/g, 50 g, 200 mmoles) en un matraz de tres cuellos (TNF) de 500 mL equipado con un agitador mecánico, una línea de nitrógeno seco, y válvula de purga. Se adicionó dimetilformamida seca (185 ml) en el matraz (mediante cánula bajo N<sub>2</sub>) y la misma se agitó para formar una lechada viscosa de resina polimérica. A continuación se adicionó 1-metilimidazol (36,5 g, 445 mmoles) y el mismo se agitó a 95°C durante 8 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire.

25 [0249] La funcionalización química del material polimérico, expresada en minimoles de grupos funcionales por gramo de resina polimérica seca (mmol/g), se determinó mediante titulometría de intercambio iónico. Para la determinación de los protones ácidos intercambiables catiónicamente, se adicionó una masa seca conocida de resina polimérica a una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, y la misma se tituló con respecto a una solución patrón de hidróxido de sodio hasta el punto final de fenolftaleína. Para la determinación del contenido de cloruro iónico intercambiable aniónicamente, se adicionó una masa seca conocida de resina polimérica a una solución acuosa de nitrato de sodio y la misma se neutralizó con carbonato de sodio. La mezcla resultante se tituló con respecto a una solución normalizada de nitrato de plata hasta el punto final de cromato de potasio. Para materiales poliméricos en los cuales el anión intercambiable no era cloruro, el polímero se trató primero agitando el material en ácido clorhídrico acuoso, seguido por un lavado de forma repetida con agua hasta que el efluente resultó neutro (tal como se determinó con papel de pH). Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro de metilimidazolio era de 2,60 mmol/g mediante gravimetría y 2,61 mmol/g mediante titulometría.

**Ejemplo 3: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

40 [0250] Se cargó poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno] (63 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente ácido sulfúrico concentrado frío (>98% p/p, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 300 mL) en el matraz bajo agitación, lo cual dio como resultado la formación de una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 85°C durante 4 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, tal como se determinó con papel de pH. Las perlas de resina sulfonadas se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico era de 1,60 mmoles/g, tal como se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 4: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

55 [0251] Se lavó poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno] (muestra del ejemplo 3), contenido en un embudo de vidrio fritado, de forma repetida con una solución de HCl 0,1 M para garantizar el intercambio total de HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> con Cl<sup>-</sup>. A continuación la resina se lavó con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. La resina se secó finalmente al aire.

**Ejemplo 5: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

[0252] La suspensión de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno] (muestra del ejemplo 3) en solución acuosa de ácido acético

al 10%, se agitó durante 2 horas a 60°C, para garantizar el intercambio total de  $\text{HSO}_4^-$  con  $\text{AcO}^-$ . La resina se filtró utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó múltiples veces con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro. La resina se secó finalmente al aire.

5 **Ejemplo 6: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

10 **[0253]** Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de  $\text{Cl}^- = \sim 4,0$  mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de tres cuellos (TNF) de 250 equipado con un agitador mecánico, una línea de nitrógeno seco, y una válvula de purga. Se adicionó dimetilformamida seca (80 ml) al matraz (mediante cánula bajo  $\text{N}_2$ ) y la misma se agitó para proporcionar una lechada de resina viscosa. Posteriormente se adicionó 1-etilimidazol (4,3 g, 44,8 mmoles) a la lechada de resina y la misma se agitó a 95°C por debajo de 8 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro de etilimidazolio era de 1,80 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1.

15 **Ejemplo 7: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

20 **[0254]** Se cargó poli [estireno - co - cloruro de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno] (5 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz bajo agitación, ácido sulfúrico concentrado frío (>98% p/p,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 45 mL), lo cual dio como resultado la formación de una lechada de resina uniforme de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 95-100°C durante 6 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó de forma repetida con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas finalmente se lavaron con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de ácido sulfónico era de 1,97 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

25 **Ejemplo 8: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

30 **[0255]** Se lavaron múltiples veces perlas de resina de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno] (muestra del ejemplo 7) contenidas en un embudo de vidrio fritado, con una solución de HCl 0,1 M para garantizar el intercambio total de  $\text{HSO}_4^-$  con  $\text{Cl}^-$ . Posteriormente la resina se lavó con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. La resina se lavó finalmente con etanol y se secó al aire.

35 **Ejemplo 9: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

40 **[0256]** Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de  $\text{Cl}^- = \sim 4,0$  mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó cloroformo (50 ml) en el matraz y el mismo se agitó para formar una lechada de resina. Posteriormente se adicionó imidazol (2,8 g, 41,13 mmoles) a la lechada de la resina, y el mismo se agitó a 40°C durante 18 horas. Tras completarse la reacción, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro de imidazolio, era de 2,7 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

45 **Ejemplo 10: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

50 **[0257]** Se cargó poli [estireno - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno] (5 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente ácido sulfúrico concentrado frío (>98% p/p,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 80 mL) en el matraz, y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 95°C durante 8 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada, hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico, era de 1,26 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 11: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-benzimidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

5 [0258] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de Cl<sup>-</sup> = ~4,0 mmoles/g, 4 g, 16 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (50 ml) en el matraz (mediante una cánula bajo N<sub>2</sub>) y la misma se agitó para formar una lechada viscosa de resina polimérica. Posteriormente se adicionó 1-metilbenzimidazol (3,2 g, 24,2 mmoles) a la lechada de resina, y la mezcla de reacción resultante se agitó a 95°C durante 18 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de cloruro de metilbenzimidazol, era de 1,63 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 12: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-benzimidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

15 [0259] Se cargó poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-benzimidazol-1-io - co - divinilbenceno] (5,5 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. El ácido sulfúrico concentrado frío (>98% p/p, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 42 mL) y el ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 8 mL) se adicionaron gradualmente en el matraz y los mismos se agitaron para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 85°C durante 4 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó de forma repetida con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de ácido sulfónico era de 1,53 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 13: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - divinilbenceno]**

25 [0260] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de Cl<sup>-</sup> = ~ 4,0 mmoles/g, 5 g, 20 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (45 ml) en el matraz (mediante cánula bajo N<sub>2</sub>) mientras se agitaba, y consecuentemente se obtuvo la lechada viscosa uniforme de resina polimérica. Posteriormente se adicionó piridina (3 mL, 37,17 mmoles) a la lechada de resina y la misma se agitó a 85 a 90°C durante 18 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro de piridinio, era de 3,79 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 14: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - divinilbenceno]**

30 [0261] Se cargaron perlas de resina de poli [estireno - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - codivinilbenceno] (4 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente ácido sulfúrico concentrado frío (>98% p/p, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 45 mL) en el matraz bajo agitación, lo cual dio como resultado consecuentemente la formación de una lechada de resina uniforme de color rojo oscuro. La lechada se calentó a 95-100°C bajo agitación continua durante 5 horas. Tras completarse la reacción, la mezcla de reacción enfriada se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó de forma repetida con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas de resina se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de ácido sulfónico era de 0,64 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 15: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

35 [0262] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de Cl<sup>-</sup> = ~ 4,0 mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (80 ml) en el matraz (mediante cánula bajo N<sub>2</sub>), mientras se agitaba, lo cual dio como resultado la formación de una lechada viscosa de resina polimérica. Posteriormente se adicionaron piridina (1,6 mL, 19,82 mmoles) y 1-metilimidazol (1,7 mL, 21,62 mmoles) a la lechada de resina, y la mezcla de reacción resultante se agitó a 95°C durante 18 horas. Tras completarse la reacción, la mezcla de reacción se enfrió, se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de cloruro de piridinio y cloruro de 1-metilimidazol era de 3,79 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 16: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

[0263] Se cargó poli [estireno - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io- co -divinilbenceno] (5 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionaron gradualmente en el matraz bajo agitación ácido sulfúrico concentrado frío (>98% p/p, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 75 mL) y ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 2 mL), lo cual dio como resultado consecuentemente la formación de una lechada de resina uniforme de color rojo oscuro. La lechada se calentó a 95-100°C bajo agitación continua durante 12 horas. Tras completarse la reacción, se filtró la mezcla de reacción fría utilizando un embudo de vidrio fritado al vacío, y a continuación se lavó de forma repetida con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas de resina sulfonadas se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico era de 1,16 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 17: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de 4-metil-4-(4-vinilbencil)-morfolin-4-io - co - divinilbenceno]**

[0264] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de Cl<sup>-</sup> = ~ 4,0 mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (85 ml) en el matraz (mediante cánula bajo N<sub>2</sub>) mientras se agitaba, lo cual dio como resultado la formación de una lechada viscosa uniforme de resina polimérica. Posteriormente se adicionó 1-metilmorfolina (5,4 mL, 49,12 mmoles) a la lechada de resina, y la mezcla de reacción resultante se agitó a 95°C durante 18 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de cloruro de metilmorfolinio era de 3,33 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 18: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 4-metil-4-(4-vinilbencil)-morfolin-4-io - co - divinilbenceno]**

[0265] Se cargó poli [estireno - co - cloruro de 1-4-metil-4-(4-vinilbencil)-morfolin-4-io - co - divinilbenceno] (8 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz bajo agitación ácido sulfúrico concentrado frío (>98% p/p, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 mL), lo cual dio como resultado consecuentemente la formación de una lechada de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 90°C durante 8 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas de resina sulfonadas se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de ácido sulfónico era de 1,18 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 19: Preparación de [poliestireno - co - cloruro de trifetil-(4-vinilbencil)-fosfonio - co - divinilbenceno]**

[0266] Se cargó poli (estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de Cl<sup>-</sup> = ~ 4,0 mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (80 ml) en el matraz (mediante cánula bajo N<sub>2</sub>) mientras se agitaba y se obtuvo la lechada viscosa uniforme de resina polimérica. Posteriormente se adicionó trifetilfosfina (11,6 g, 44,23 mmoles) a la lechada de resina, y la mezcla de reacción resultante se agitó a 95°C durante 18 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de cloruro de trifetilfosfonio era de 2,07 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 20: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de trifetil-(4-vinilbencil)-fosfonio - co - divinilbenceno]**

[0267] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de trifetil-(4-vinilbencil)-fosfonio - co - divinilbenceno) (7 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionaron gradualmente al matraz bajo agitación ácido sulfúrico concentrado frío (>98% p/p, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 mL) y ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 15 mL), lo cual dio como resultado consecuentemente la formación de una lechada de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 95°C durante 8 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas de resina sulfonadas se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de ácido sulfónico era de 2,12 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 21: Preparación de poli [estireno - co - 1-(4-vinilbencil)-piperidina - co - divinilbenceno]**

[0268] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencil - co - divinilbenceno) (densidad de  $\text{Cl}^- = \sim 4,0$  mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (50 ml) en el matraz (mediante cánula bajo  $\text{N}_2$ ) mientras se agitaba, lo cual dio como resultado la formación de una lechada viscosa uniforme de resina polimérica. Posteriormente se adicionó piperidina (4 g, 46,98 mmoles) a la lechada de resina y la mezcla de reacción resultante se agitó a  $95^\circ\text{C}$  durante 16 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire.

**Ejemplo 22: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - 1-(4-vinilbencil)-piperidina - co - divinilbenceno]**

[0269] Se cargó poli [estireno - co - 1-(4-vinilbencil)-piperidina - co - divinilbenceno] (7 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionaron gradualmente al matraz bajo agitación ácido sulfúrico concentrado frío ( $>98\%$  p/p,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  45 mL) y ácido sulfúrico fumante (20% de  $\text{SO}_3$  libre, 12 mL), lo cual dio como resultado en consecuencia la formación de una lechada de color rojo oscuro. La lechada se agitó a  $95^\circ\text{C}$  durante 8 horas. Tras completarse la reacción, la mezcla de reacción enfriada se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó de forma repetida con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas de resina se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de ácido sulfónico era de 0,72 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 23: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 1-metil-1-(4-vinilbencil)-piperidin-1-ilo - co - divinilbenceno]**

[0270] Se cargó poli(estireno - co - 4-(1-piperidino)metilestireno - co - divinilbenceno) (4 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (40 ml) en el matraz (mediante cánula bajo  $\text{N}_2$ ) bajo agitación para obtener una lechada viscosa uniforme. Posteriormente se adicionaron en el matraz yodometano (1,2 ml) y yoduro de potasio (10 mg). La mezcla de reacción se agitó a  $95^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó múltiples veces con una solución de HCl diluida para garantizar el intercambio total de  $\text{I}^-$  con  $\text{Cl}^-$ . La resina se lavó finalmente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. La resina finalmente se secó al aire.

**Ejemplo 24: Preparación de poli [estireno - co - 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno]**

[0271] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencil - co - divinilbenceno) (densidad de  $\text{Cl}^- = \sim 4,0$  mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (50 ml) en el matraz (mediante cánula bajo  $\text{N}_2$ ) mientras se agitaba y en consecuencia, se obtuvo la lechada viscosa uniforme de resina polimérica. Posteriormente se adicionó morfolina (4 g, 45,92 mmoles) a la lechada de resina, y la mezcla de reacción resultante se calentó a  $95^\circ\text{C}$  bajo agitación continua durante 16 horas. Tras completarse la reacción, la mezcla de reacción se enfrió, se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire.

**Ejemplo 25: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno]**

[0272] Se cargó poli [estireno - co - 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno] (10 g) en un matraz de 200 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionaron gradualmente en el matraz mientras se agitaba, ácido sulfúrico concentrado frío ( $>98\%$  p/p,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 90 mL) y ácido sulfúrico fumante (20% de  $\text{SO}_3$  libre, 10 mL) lo cual dio como resultado en consecuencia la formación de una lechada de color rojo oscuro. La lechada se agitó a  $95^\circ\text{C}$  durante 8 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó de forma repetida con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas de resina sulfonadas se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de ácido sulfónico era de 0,34 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 26: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - 4-óxido de 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno]**

[0273] Se cargó poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno] (6 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Posteriormente se cargó metanol (60 mL) en el matraz, seguido por la adición de peróxido de hidrógeno (solución en agua al 30%, 8,5 mL). La

mezcla de reacción se sometió a reflujo bajo agitación continua durante 8 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire.

**Ejemplo 27: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de 4-vinilbencil-trietilamonio - co - divinilbenceno]**

[0274] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de Cl<sup>-</sup> = ~4,0 mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (80 ml) en el matraz (mediante cánula bajo N<sub>2</sub>) mientras se agitaba, y en consecuencia se obtuvo la lechada viscosa uniforme de resina polimérica. Posteriormente se adicionó trietilamina (5 mL, 49,41 mmoles) a la lechada de resina, y la mezcla de reacción resultante se agitó a 95°C durante 18 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro de trietilamonio era de 2,61 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 28: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de trietil-(4-vinilbencil)-amonio - co - divinilbenceno]**

[0275] Se cargó poli [estireno - co - cloruro de trietil-(4-vinilbencil)-amonio - co - divinilbenceno] (6 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente ácido sulfúrico concentrado frío (>98% p/p, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60 mL) al matraz bajo agitación, lo cual dio como resultado consecuentemente la formación de una lechada de resina uniforme de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 95-100°C durante 8 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas de resina sulfonadas se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de ácido sulfónico era de 0,31 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 29: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno]**

[0276] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (6 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 25 mL) al matraz bajo agitación, lo cual dio como resultado consecuentemente la formación de una lechada de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 90°C durante 5 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de ácido sulfónico era de 0,34 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 30: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

[0277] Se cargó poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno] (5 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (20 ml) en el matraz (mediante cánula bajo N<sub>2</sub>) con agitación, y se obtuvo la lechada viscosa uniforme de resina polimérica. Posteriormente se adicionó 1-metilimidazol (3 mL, 49,41 mmoles) a la lechada de resina y la mezcla de reacción resultante se agitó a 95°C durante 18 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, y a continuación se lavó de forma repetida con agua desionizada. Las perlas de resina se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con el grupo de ácido sulfónico y los grupos de cloruro de metilimidazolío era de 0,23 mmoles/g y 2,63 mmoles/g, respectivamente, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 31: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - cloruro de 4-boronil-1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - divinilbenceno]**

[0278] Se cargó poli (estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de Cl<sup>-</sup> = ~ 4,0 mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (80 ml) en el matraz (mediante cánula bajo N<sub>2</sub>) mientras se agitaba, y en consecuencia se obtuvo la lechada viscosa uniforme de resina polimérica. Posteriormente se adicionó ácido 4-piridil-borónico (1,8 g, 14,6 mmoles) a la lechada de resina y la mezcla de reacción resultante se agitó a 95°C durante 2 días. Posteriormente se adicionó a la mezcla de reacción 1-metilimidazol (3 mL, 49,41 mmoles) y la misma se agitó adicionalmente a 95°C durante 1 día. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con el grupo de ácido borónico era de 0,28 mmoles/g, respectivamente, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 32: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - ácido 1-(4-vinilfenil)metilfosfónico - co - divinilbenceno]**

5 [0279] Se cargó poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno] (densidad de  $Cl^- = \sim 2,73$  mmoles/g, 5 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se  
 10 adicionó trietilfosfito (70 ml) en el matraz y la suspensión resultante se agitó a 120°C durante 2 días. La mezcla de reacción se filtró utilizando un embudo de vidrio fritado y las perlas de resina se lavaron repetidamente con agua desionizada y  
 15 etanol. Estas perlas de resina posteriormente se suspendieron en HCl concentrado (80 ml) y se sometieron a reflujo a 115°C bajo agitación continua durante 24 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se  
 filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada. Las perlas de resina se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del  
 polímero con el grupo de ácido fosfónico y los grupos de cloruro de metilimidazolio era de 0,11 mmoles/g y 2,81 mmoles/g, respectivamente, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 33: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilo - co - vinil-2- piridina - co - divinilbenceno]**

20 [0280] Se cargó poli (estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - vinil-2- piridina - co - divinilbenceno) (5 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente ácido sulfúrico  
 25 concentrado frío (>98% p/p,  $H_2SO_4$ , 80 mL) al matraz bajo agitación, lo cual dio como resultado consecuentemente la formación de lechada de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 95°C durante 8 horas. Después de enfriarse a  
 temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se  
 lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con grupos de ácido sulfónico era de 3,49 mmoles/g, según se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del  
 Ejemplo 2.

**Ejemplo 34: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilo - co - cloruro de 1-metil-2-vinil-piridinio - co - divinilbenceno]**

35 [0281] Se cargó poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilo - co - vinil-2-piridina - co - divinilbenceno] (4 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó  
 40 dimetilformamida seca (80 ml) en el matraz (mediante cánula bajo  $N_2$ ) bajo agitación para obtener una lechada viscosa uniforme. Posteriormente se adicionó gradualmente yodometano (1,9 ml) en el matraz seguido de la adición de yoduro de  
 potasio (10 mg). La mezcla de reacción se agitó a 95°C durante 24 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó varias veces  
 con una solución de HCl diluida para garantizar el intercambio total de  $I^-$  con  $Cl^-$ . Las perlas de resina se lavaron finalmente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH y a continuación se  
 secaron al aire.

**Ejemplo 35: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - 4-óxido de 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno]**

45 [0282] Se cargó poli [estireno - co - 4-óxido de 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno] (3 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente al matraz bajo agitación  
 50 ácido sulfúrico concentrado frío (>98% p/p,  $H_2SO_4$ , 45 mL), lo cual dio como resultado consecuentemente la formación de una lechada de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 95°C durante 8 horas. Después de enfriarse a temperatura  
 ambiente, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se lavaron  
 finalmente con etanol y se secaron al aire.

**Ejemplo 36: Preparación de poli [estireno - co - ácido 4-vinilfenilfosfónico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]**

55 [0283] Se cargó poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co - divinilbenceno] (densidad de  $Cl^- = \sim 2,73$  mmoles/g, 5 g) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se  
 60 adicionaron en el matraz dietilfosfito (30 ml) y *t*-butilperóxido (3,2 ml) y la suspensión resultante se agitó a 120°C durante 2 días. La mezcla de reacción se filtró utilizando un embudo de vidrio fritado y las perlas de resina se lavaron repetidamente  
 con agua desionizada y etanol. Estas perlas de resina se suspendieron posteriormente en HCl concentrado (80 ml) y se sometieron a reflujo a 115°C bajo agitación continua durante 2 días. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la  
 mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada. Las perlas de resina se lavaron finalmente con etanol y se secaron al aire. Se determinó que la

funcionalización química del polímero con el grupo de ácido fosfónico aromático, era de 0,15 mmoles/g, tal como se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 37: Preparación de poli [estireno - co - cloruro de 3-carboximetil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-ilo - co - divinilbenceno]**

[0284] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de  $\text{Cl}^- = \sim 4,0$  mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida (50 ml) en el matraz y la misma se agitó para formar una lechada de resina. Posteriormente se adicionó a la lechada de resina imidazol (2,8 g, 41,13 mmoles) y la misma se agitó a 80°C durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió posteriormente a 40°C y se adicionó *t*-butóxido (1,8 g) a la mezcla de reacción y la misma se agitó durante 1 hora. Posteriormente se adicionó bromoetilacetato (4 ml) y la mezcla de reacción se agitó a 80°C durante 6 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada. Las perlas de resina lavadas se suspendieron en una solución de hidróxido de sodio etanólico y se sometieron a reflujo durante la noche. Las perlas de resina se filtraron y se lavaron de forma sucesiva con agua desionizada varias veces y etanol, y finalmente se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con el grupo de ácido carboxílico, era de 0,09 mmoles/g, tal como se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 38: Preparación de poli [estireno - co - ácido 5-(4-vinilbencilamino)-isoftálico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-ilo - co - divinilbenceno]**

[0285] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de  $\text{Cl}^- = \sim 4,0$  mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (80 ml) en el matraz (mediante cánula bajo  $\text{N}_2$ ) en agitación, y en consecuencia se obtuvo la lechada viscosa uniforme de resina polimérica. Posteriormente se adicionó aminoisofalato de dimetilo (3,0 g, 14,3 mmoles) a la lechada de resina, y la mezcla de reacción resultante se agitó a 95°C durante 16 horas. Posteriormente se adicionó a la mezcla de reacción 1-metilimidazol (2,3 mL, 28,4 mmoles) y la misma se agitó adicionalmente a 95°C durante 1 día. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol. Se suspendieron las perlas de resina lavadas en una solución de hidróxido de sodio etanólico y se sometieron a reflujo durante la noche. Las perlas de resina se filtraron y se lavaron sucesivamente con agua desionizada varias veces y etanol, y finalmente se secaron al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con el grupo de ácido carboxílico era de 0,16 mmoles/g, tal como se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 39: Preparación de poli [estireno - co - ácido (4-vinilbencilamino)-acético - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-ilo - co - divinilbenceno]**

[0286] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (densidad de  $\text{Cl}^- = \sim 4,0$  mmoles/g, 10 g, 40 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó dimetilformamida seca (80 ml) en el matraz (mediante cánula bajo  $\text{N}_2$ ) en agitación, y en consecuencia se obtuvo la lechada viscosa uniforme de resina polimérica. Posteriormente se adicionó a la lechada de resina glicina (1,2 g, 15,9 mmoles) y la mezcla de reacción resultante se agitó a 95°C durante 2 días. Posteriormente se adicionó 1-metilimidazol (2,3 mL, 28,4 mmoles) a la mezcla de reacción y la misma se agitó de forma adicional a 95°C durante 12 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó al aire. Se determinó que la funcionalización química del polímero con el grupo de ácido carboxílico era de 0,05 mmoles/g, tal como se determinó mediante titulometría siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

**Ejemplo 40: Preparación de poli [estireno - co - (1-vinil-1H-imidazol) - co - divinilbenceno]**

[0287] En un matraz de fondo redondo (RBF) de 500 mL que contiene una solución agitada de 1,00 g de poli(alcohol vinílico) en 250,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada a 0°C, se adiciona gradualmente una solución que contiene 35 g (371 mmoles) de 1-vinilimidazol, 10 g (96 mmoles) de estireno, 1 g (7,7 mmoles) de divinilbenceno (DVB) y 1,5 g (9,1 mmoles) de azobisisobutironitrilo (AIBN) en 150 mL de una mezcla 1:1 (en volumen) de benceno/tetrahidrofurano (THF) a 0°C. Después de 2 horas de agitación a 0°C para homogeneizar la mezcla, el matraz de reacción se transfiere a un baño de aceite para incrementar la temperatura de reacción a 75°C, y la mezcla se agita vigorosamente durante 24 horas. El polímero resultante se filtra al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lava repetidamente con metanol al 20% (en volumen) en agua, THF y MeOH, y a continuación se seca durante la noche a 50°C a presión reducida.

**Ejemplo 41: Preparación de poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - cloruro de vinilbencilmetilmorfolinio - co - cloruro de vinilbenciltrifenilfosfonio - co - divinilbenceno)**

5 [0288] Se cargaron 1-metilimidazol (4,61 g, 56,2 mmoles), 4- metilmorfolina (5,65 g, 56,2 mmoles) y trifenilfosfina (14,65, 55,9 mmoles) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó acetona (100 ml) en el matraz, y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (1% DVB, densidad de Cl<sup>-</sup> = 4,18 mmoles/g resina seca, 40,22 g, 168 mmoles) en el matraz en agitación, hasta que se obtuvo una suspensión de polímero uniforme. La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo, y se secó durante la noche a 70°C. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro era de 2,61 mmoles/g resina seca mediante titulometría.

**Ejemplo 42: Preparación de poli(estireno - co - bisulfato de vinilbencilmetilimidazolio - co - bisulfato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) sulfonado**

15 [0289] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - cloruro de vinilbencilmetilmorfolinio - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) (35,02 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 175 mL) en el matraz y el mismo se agitó para formar una suspensión de resina de color rojo oscuro. La mezcla se agitó durante la noche a 90°C. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, y a continuación se lavó de forma repetida con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. La resina polimérica sulfonada se secó al aire hasta obtener un contenido de humedad final de 56% g de H<sub>2</sub>O/g de polímero húmedo. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico era de 3,65 mmoles/g resina seca.

**Ejemplo 43: Preparación de poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - cloruro de vinilbencilmetilmorfolinio - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno)**

30 [0290] Se cargaron 1-metilimidazol (7,02 g, 85,5 mmoles), 4-metilmorfolina (4,37 g, 43,2 mmoles) y trifenilfosfina (11,09, 42,3 mmoles) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó acetona (100 ml) en el matraz y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (1% DVB, densidad de Cl<sup>-</sup> = 4,18 mmoles/g resina seca, 40,38 g, 169 mmoles) en el matraz en agitación hasta que se obtuvo una suspensión uniforme. La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 18 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo, y se secó a 70°C durante la noche. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro era del 2,36 mmoles/g resina seca mediante titulometría.

**Ejemplo 44: Preparación de poli(estireno - co - bisulfato de vinilbencilmetilimidazolio - co - bisulfato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) sulfonado**

45 [0291] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - cloruro de vinilbencilmetilmorfolinio - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) (35,12 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 175 mL) en el matraz y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 90°C durante la noche. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se secaron finalmente al aire. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico era de 4,38 mmoles/g resina seca.

**Ejemplo 45: Preparación de poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilmetilmorfolinio - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno)**

55 [0292] Se cargaron 4-metilmorfolina (8,65 g, 85,5 mmoles) y trifenilfosfina (22,41, 85,3 mmoles) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó acetona (100 ml) en el matraz, y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (1% DVB, densidad de Cl<sup>-</sup> = 4,18 mmoles/g resina seca, 40,12 g, 167 mmoles) en el matraz, mientras se agitaba hasta que se obtuvo una suspensión uniforme. La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo, y se secó durante la noche a 70°C. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro era de 2,22 mmoles/g resina seca mediante titulometría.

**Ejemplo 46: Preparación de poli(estireno - co - bisulfato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) sulfonado**

5 [0293] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - cloruro de vinilbencilmetilmorfolinio - co -  
 cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) (35,08 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra  
 magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 175 mL) en  
 el matraz y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó durante la noche  
 a 90°C. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a  
 10 continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con  
 papel de pH. Las perlas sulfonadas se secaron bajo aire hasta tener un contenido de humedad final de 52% g H<sub>2</sub>O/g resina  
 húmeda. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico, era de 4,24  
 mmoles/g resina seca.

**Ejemplo 47: Preparación de resina de fenol-formaldehído**

15 [0294] Se proporcionó fenol (12,87 g, 136,8 mmoles) a un matraz de fondo redondo (RBF) de 100 mL equipado con una  
 barra agitadora y un condensador. Se cargó agua desionizada (10 g) en el matraz. Se adicionaron solución de formalina  
 37% (9,24 g, 110 mmoles) y ácido oxálico (75 mg). La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 30  
 minutos. Posteriormente se adicionó ácido oxálico adicional (75 mg) y se continuó con el reflujo durante otra hora. Se  
 20 formó un trozo de resina sólida, el cual se molió hasta obtener un polvo grueso utilizando un mortero y su mano  
 correspondiente. La resina se lavó repetidamente con agua y metanol y a continuación se secó durante la noche a 70°C.

**Ejemplo 48: Preparación de resina de fenol-formaldehído clorometilada**

25 [0295] Se proporcionó resina de fenol-formaldehído (5,23 g, 44 mmoles) en un matraz de fondo redondo (RBF) de tres  
 cuellos de 100 mL equipado con una barra agitadora, condensador y línea de nitrógeno. A continuación se cargó en el  
 matraz dicloroetano anhidro (DCE, 20 ml). A la suspensión de resina en DCE enfriada con hielo, se le adicionó cloruro de  
 zinc (6,83 g, 50 mmoles). Posteriormente se adicionó por goteo a la reacción éter metílico de clorometilo (4,0 ml, 51  
 30 mmoles). La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó a 50°C durante 6 horas. La resina del producto se  
 recuperó mediante filtración al vacío y se lavó secuencialmente con agua, acetona y diclorometano. La resina lavada se  
 secó durante la noche a 40°C.

**Ejemplo 49: Preparación de resina de fenol-formaldehído funcionalizada con trifenilfosfina**

35 [0296] Se cargó trifenilfosfina (10,12, 38,61 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética  
 agitadora y un condensador. Se adicionó acetona (30 ml) en el matraz y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se  
 cargó en el matraz en agitación resina de fenol-formaldehído clorometilada (4,61 g, 38,03 mmoles). La mezcla de reacción  
 resultante se sometió a reflujo durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un  
 40 embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo, y se secó durante la noche a 70°C.

**Ejemplo 50: Preparación de resina de fenol-formaldehído funcionalizada con trifenilfosfina y sulfonada**

[0297] Se cargó resina de fenol-formaldehído funcionalizada con trifenilfosfina (5,12 g, 13,4 mmoles) en un matraz de 100  
 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz ácido sulfúrico  
 45 fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 25 mL) y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada  
 se agitó durante la noche a 90°C. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de  
 vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se  
 determinó con papel de pH. La resina sulfonada se secó al aire hasta obtener un contenido de humedad final del 49% g  
 H<sub>2</sub>O/g resina húmeda. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico  
 50 era de 3,85 mmoles/g resina seca.

**Ejemplo 51: Preparación de poli(estireno - co - vinilimidazol- co - divinilbenceno)**

[0298] Se cargó agua desionizada (75 mL) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 mL equipado con un  
 55 agitador mecánico, condensador y una línea de N<sub>2</sub>. Se cargaron cloruro de sodio (1,18 g) y carboximetilcelulosa (0,61 g)  
 en el matraz y el mismo se agitó durante 5 minutos. Se cargó en el matraz la solución de vinilimidazol (3,9 mL, 42,62  
 mmoles), estireno (4,9 mL, 42,33 mmoles) y divinilbenceno (0,9 mL, 4,0 mmoles) en *iso*-octanol (25mL). La emulsión  
 resultante se agitó a 500 rpm a temperatura ambiente durante 1 hora. Se adicionó peróxido de benzoilo (75%, 1,205 g) y la  
 temperatura se elevó a 80°C. La mezcla de reacción se calentó durante 8 horas a 80°C con una velocidad de agitación de  
 60 500 rpm. El producto polimérico se recuperó mediante filtración al vacío y se lavó con agua y acetona varias veces. El  
 polímero aislado se purificó mediante extracción Soxhlet con agua y acetona. La resina se secó durante la noche a 40°C.

**Ejemplo 52: Preparación de poli(estireno - co - yoduro de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno)**

[0299] Se proporcionó poli(estireno - co - vinilimidazol - co - divinilbenceno) (3,49 g, 39 mmoles) en un matraz de fondo redondo (RBF) de tres cuellos de 100 mL equipado con una barra de agitación, un condensador y una línea de nitrógeno. Posteriormente se cargó tetrahidrofurano anhidro (20 ml) en el matraz. A la suspensión de resina en tetrahidrofurano enfriada con hielo, se le adicionó *t*-butóxido de potasio (5,62 g, 50 mmoles) y la misma se agitó durante 30 minutos. Posteriormente se adicionó a la reacción yodometano por goteo (3,2 ml, 51 mmoles). La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó a 50°C durante 6 horas. La resina del producto se recuperó mediante filtración al vacío y se lavó secuencialmente con agua, acetona y diclorometano. La resina lavada se secó durante la noche a 40°C.

**Ejemplo 53: Preparación de poli(estireno - co - bisulfato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno) sulfonado**

[0300] Se cargó poli(estireno - co - yoduro de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno) (3,89 g, 27,8 mmoles) en un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 20 mL) y el mismo se agitó para formar una lechada de color rojo oscuro. La lechada se agitó durante la noche a 90°C. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. El polímero sulfonado se secó al aire hasta obtener un contenido de humedad final de 51% g H<sub>2</sub>O/g resina húmeda.

**Ejemplo 54: Preparación de poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno)**

[0301] Un matraz de 250 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador se cargó con trifenilfosfina (38,44 g, 145,1 mmoles). Se adicionó en el matraz acetona (50 mL) y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se cargó en el matraz poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (8% DVB, densidad de Cl<sup>-</sup> = 4,0 mmoles/g resina seca, 30,12 g, 115,6 mmoles) en agitación hasta que se obtuvo una suspensión uniforme. La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo, y se secó durante la noche a 70°C. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro de trifenilfosfonio, era de 1,94 mmoles/g resina seca mediante titulometría.

**Ejemplo 55: Preparación de poli(estireno - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) sulfonado**

[0302] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenilfosfonio - co - divinilbenceno) (40,12 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 160 mL) y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó durante la noche a 90°C. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se secaron bajo aire hasta obtener un contenido de humedad final de 54% g H<sub>2</sub>O/g resina húmeda. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico era de 4,39 mmoles/g resina seca.

**Ejemplo 56: Preparación de poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno)**

[0303] Un matraz de 250 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador se cargó con trifenilfosfina (50,22 g, 189,6 mmoles). Se adicionó acetona (50 mL) en el matraz y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se cargó en el matraz poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (4% DVB, densidad de Cl<sup>-</sup> = 5,2 mmoles/g resina seca, 30,06 g, 152,08 mmoles) en agitación hasta que se obtuvo una suspensión uniforme. La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo, y se secó a 70°C durante la noche. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro de trifenilfosfonio, era de 2,00 mmoles/g resina seca mediante titulometría.

**Ejemplo 57: Preparación de poli(estireno - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) sulfonado**

[0304] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) (40,04 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 160 mL) y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó durante la noche a 90°C. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se secaron bajo aire hasta obtener un contenido de

humedad final de 47% g H<sub>2</sub>O/g resina húmeda. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico era de 4,36 mmoles/g resina seca.

**Ejemplo 58: Preparación de poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno)**

[0305] Un matraz de 250 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador se cargó con 1-metilimidazol (18 mL, 223,5 mmoles). Se adicionó acetona (75 mL) en el matraz y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (8% DVB, densidad de Cl<sup>-</sup> = 4,0 mmoles/g resina seca, 40,06, 153,7 mmoles) en el matraz en agitación, hasta que se obtuvo una suspensión uniforme. La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo, y se secó durante la noche a 70°C. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro de metilimidazolio, era de 3,54 mmoles/g resina seca mediante titulometría.

**Ejemplo 59: Preparación de póli(estireno - co - bisulfato de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno) sulfonado**

[0306] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno) (30,08 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 120 mL) y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó durante la noche a 90°C. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se secaron al aire hasta obtener un contenido de humedad final de 50% g H<sub>2</sub>O/g resina húmeda. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico era de 2,87 mmoles/g resina seca.

**Ejemplo 60: Preparación de poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno)**

[0307] Un matraz de 250 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador se cargó con 1-metilimidazol (20 mL, 248,4 mmoles). Se adicionó acetona (75 mL) en el matraz y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se cargó en el matraz poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (4% DVB, densidad de Cl<sup>-</sup> = 5,2 mmoles/g resina seca, 40,08, 203,8 mmoles) en agitación, hasta que se obtuvo una suspensión uniforme. La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo, y se secó durante la noche a 70°C. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de cloruro de metilimidazolio era de 3,39 mmoles/g resina seca mediante titulometría.

**Ejemplo 61: Preparación de poli(estireno - co - bisulfato de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno) sulfonado**

[0308] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno) (30,14 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 120 mL) y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó durante la noche a 90°C. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se secaron bajo aire hasta obtener un contenido de humedad final de 55% g H<sub>2</sub>O/g resina húmeda. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico, era de 2,78 mmoles/g resina seca.

**Ejemplo 62: Preparación de poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno)**

[0309] Un matraz de 250 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador se cargó con trifenilfosfina (44,32 g, 163,9 mmoles). Se adicionó acetona (50 mL) en el matraz y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se cargó en el matraz poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (13% resina macroporosa de DVB, densidad de Cl<sup>-</sup> = 4,14 mmoles/g resina seca, 30,12 g, 115,6 mmoles) en agitación, hasta que se obtuvo una suspensión uniforme. La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo y se secó a 70°C durante la noche.

**Ejemplo 63: Preparación de poli(estireno - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) sulfonado**

[0310] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) (30,22 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz ácido sulfúrico

5 fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 90 mL) y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 90°C durante 1 hora. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se secaron bajo aire hasta obtener un contenido de humedad final de 46% g H<sub>2</sub>O/g resina húmeda. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico era de 2,82 mmoles/g resina seca.

**Ejemplo 64: Preparación de poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno)**

10 **[0311]** Un matraz de 250 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador se cargó con trifetilfosfina (55,02 g, 207,7mmoles). Se adicionó acetona (50 mL) en el matraz y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se cargó en el matraz poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (6,5% de resina macroporosa de DVB, densidad de Cl<sup>-</sup> = 5,30 mmoles/g resina seca, 30,12 g, 157,4 mmoles) en agitación hasta que se obtuvo una suspensión uniforme. La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de  
15 reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo, y se secó durante la noche a 70°C.

**Ejemplo 65: Preparación de poli(estireno - co - bisulfato de vinilbenciltrifenilfosfonio - co - divinilbenceno) sulfonado**

20 **[0312]** Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) (30,12 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 90 mL) y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó a 90°C durante 1 hora. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de  
25 vidrio fritado, y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se secaron bajo aire hasta obtener un contenido de humedad final de 49% g H<sub>2</sub>O/g resina húmeda. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico, era de 2,82 mmoles/g resina seca.

30 **Ejemplo 66: Preparación de poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno)**

**[0313]** Un matraz de 250 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador se cargó con trifetilfosfina (38,42 g, 145,0 mmoles). Se adicionó acetona (50 mL) en el matraz y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se cargó en el matraz poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (4% DVB, densidad de Cl<sup>-</sup> = 4,10  
35 mmoles/g resina seca, 30,12 g, 115,4 mmoles) en agitación hasta que se obtuvo una suspensión uniforme. La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo, y se secó durante la noche a 70°C.

40 **Ejemplo 67: Preparación de poli(estireno - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) sulfonado**

**[0314]** Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) (30,18 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 120 mL) y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó durante la noche a 90°C. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un  
45 embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, según se determinó con papel de pH. Se secaron las perlas sulfonadas bajo aire hasta obtener un contenido de humedad final de 59% g H<sub>2</sub>O/g resina húmeda. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico era de 3,03 mmoles/g resina seca.  
50

**Ejemplo 68: Preparación de poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno)**

55 **[0315]** Un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador se cargó con trifetilfosfina (44,22 g, 166,9 mmoles). Se adicionó acetona (70 mL) en el matraz y la mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos. Se cargó en el matraz poli(estireno - co - cloruro de vinilbencilo - co - divinilbenceno) (4% DVB, densidad de Cl<sup>-</sup> = 3,9 mmoles/g resina seca, 35,08 g, 130,4 mmoles) en agitación hasta que se obtuvo una suspensión uniforme. La mezcla de reacción resultante se sometió a reflujo durante 24 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un  
60 embudo de vidrio fritado, se lavó secuencialmente con acetona y acetato de etilo, y se secó a 70°C durante la noche.

**Ejemplo 69: Preparación de poli(estireno - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) sulfonado**

5 [0316] Se cargó poli(estireno - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno) (30,42 g) en un matraz de 500 mL equipado con una barra magnética agitadora y un condensador. Se adicionó gradualmente en el matraz ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 120 mL) y el mismo se agitó para formar una lechada de resina de color rojo oscuro. La lechada se agitó durante la noche a 90°C. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtró al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resultó neutro, tal como se determinó con papel de pH. Las perlas sulfonadas se secaron bajo aire hasta obtener un contenido de humedad final de 57% g H<sub>2</sub>O/g resina húmeda. Se determinó que la funcionalización química de la resina polimérica con grupos de ácido sulfónico era de 3,04 mmoles/g resina seca.

**Ejemplo 70: Preparación de poli(cloruro de butil-vinilimidazolio - co - cloruro de butilimidazolio - co - estireno)**

15 [0317] En un matraz de 500 mL equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo, se adicionaron 250 mL de acetona, 10 g de imidazol, 14 g de vinilimidazol, 15 g de estireno, 30g de diclorobutano y 1 g de azobisisobutironitrilo (AIBN). La solución se agita bajo condiciones de reflujo durante 12 horas para producir una masa sólida de polímero. El polímero sólido se extrae del matraz, se lava repetidamente con acetona y se muele hasta obtener un polvo grueso utilizando un mortero y su mano correspondiente para obtener el producto.

**Ejemplo 71: Preparación de poli(bisulfato de butil-vinilimidazolio - co - bisulfato de butilimidazolio - co - estireno) sulfonado**

25 [0318] Se cargó poli(butil- cloruro de vinilimidazolio - co - cloruro de butilimidazolio - co - estireno) (30,42 g) en un matraz de 500 mL equipado con un agitador mecánico. Se adicionó gradualmente en el matraz ácido sulfúrico fumante (20% de SO<sub>3</sub> libre, 120 mL), hasta que el polímero quedó completamente suspendido. La lechada resultante se agita a 90°C durante 5 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtra al vacío utilizando un embudo de vidrio fritado y a continuación se lava repetidamente con agua desionizada hasta que el efluente resulta neutro, según se determina con papel de pH.

**Digestión catalítica de materiales lignocelulósicos****Ejemplo B1: digestión de bagazo de caña de azúcar utilizando el catalizador descrito en el ejemplo 3**

35 [0319] Se cortó bagazo de caña de azúcar (50% g de H<sub>2</sub>O/g bagazo de húmedo, con una composición de materia seca de: 39,0% g de glucano/g de biomasa seca, 17,3% g de xilano/g de biomasa seca, 5,0% g de arabinano/g de biomasa seca, 1,1% g de galactano/g de biomasa seca, 5,5% g de acetato/g de biomasa seca, 5,0% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 24,1% g de lignina/g de biomasa seca y 3,1% g de ceniza/g de biomasa seca) de tal manera que el tamaño de partícula máximo no fuera superior a 1 cm. La composición de la biomasa lignocelulósica se determinó utilizando un método basado en los procedimientos conocidos en la técnica. Véase, de R. Ruiz y T. Ehrman, "Determination of Carbohydrates in Biomass by High Performance Liquid Chromatography", *NREL Laboratory Analytical Procedure LAP-002* (1996); de D. Tempelton y T. Ehrman, "Determination of Acid-Insoluble Lignin in Biomass", *NREL Laboratory Analytical Procedure LAP-003* (1995); de T. Ehrman, "Determination of Acid-Soluble Lignin in Biomass", *NREL Laboratory Analytical Procedure LAP-004* (1996); y de T. Ehrman, "Standard Method for Ash in Biomass", *NREL Laboratory Analytical Procedure LAP-005* (1994).

50 [0320] En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 0,50 g de la muestra de bagazo de caña, 0,30 g de catalizador según se prepara en el Ejemplo 3 (contenido de humedad inicial: 12% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado), y 800 µl de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir las partículas del catalizador de manera uniforme por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 120°C durante cuatro horas.

**Ejemplo B2: separación de la mezcla de catalizador/producto de la hidrólisis de bagazo de caña de azúcar**

55 [0321] El reactor de vidrio cilíndrico del Ejemplo 41 se enfrió a temperatura ambiente y se le retiró el sello. Se adicionaron 5,0 mL de H<sub>2</sub>O destilada en el vial de reacción, y la mezcla resultante de líquidos y sólidos se agitó durante 2 minutos mediante agitación magnética. Después de la agitación, los sólidos se dejaron sedimentar durante 30 segundos para producir la mezcla estratificada. El catalizador sólido formó una capa en la parte inferior del vial de reacción. La lignina y la biomasa residual formaron una capa sólida por encima del catalizador sólido. Los beta-glucanos de cadena corta formaron una capa de sólidos amorfos por encima de la lignina y la biomasa residual. Finalmente, los azúcares solubles formaron una capa líquida por encima de los beta-glucanos de cadena corta.

**Ejemplo B3: recuperación de azúcares y carbohidratos solubles de la hidrólisis de bagazo de caña de azúcar**

**[0322]** El sobrenadante y los materiales insolubles residuales del Ejemplo 42 se separaron mediante decantación. El contenido de azúcar soluble de productos de hidrólisis se determinó a través de una combinación de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y métodos espectrofotométricos. La determinación por HPLC de azúcares y oligosacáridos solubles, se llevó a cabo en un instrumento Hewlett-Packard Serie 1050 equipado con un detector de índices de refracción (RI) utilizando una columna Phenomenex HPB de 30 cm x 7,8 mm con agua como fase móvil. La columna de azúcares se protegió con una columna de guarda de poliestireno sulfonado con intercambio de plomo y una columna de guarda de intercambio aniónico de hidróxido de tri-alkilamonio. Todas las muestras de HPLC se microfiltraron utilizando un filtro de jeringa de 0,2  $\mu\text{m}$  antes de la inyección. Se determinaron las concentraciones de las muestras por referencia a una calibración generada a partir de patrones conocidos.

**[0323]** La capacidad del catalizador para hidrolizar los componentes de celulosa y hemicelulosa de la biomasa en azúcares solubles se midió determinando la constante de velocidad de primer orden efectiva. La extensión de reacción de una especie química (por ejemplo, glucano, xilano, arabinano) se determinó calculando la relación de moles de la especie recuperada con respecto a los moles teóricos de la especie que se obtendrían como resultado de la conversión completa del reactivo de entrada, basándose en la composición conocida de la biomasa de entrada y los pesos moleculares conocidos de los reactivos y productos, y las estequiometrías conocidas de las reacciones bajo consideración.

**[0324]** Para la digestión de bagazo de caña de azúcar utilizando el catalizador tal como se describe en el Ejemplo 3, se determinó que la constante de velocidad de primer orden para la conversión de xilano en xilosa era de 0,3/h. Se determinó que la constante de velocidad de primer orden para la conversión de glucano en monosacáridos y oligosacáridos solubles (incluyendo disacáridos) era de 0,08/h.

**Ejemplo B4: recuperación de oligo-glucanos insolubles de bagazo de caña de azúcar hidrolizado**

**[0325]** Se añadieron 5,0 mL de agua adicionales a los sólidos residuales del Ejemplo 43, y la mezcla se agitó suavemente para suspender únicamente las partículas más ligeras. La suspensión se decantó para eliminar las partículas ligeras de la lignina residual y del catalizador residual, el cual permaneció en el sedimento sólido en la parte inferior del reactor. Las partículas sólidas se concentraron mediante centrifugación.

**[0326]** El grado de polimerización promedio en número ( $\text{DOP}_N$ ) de glucanos insolubles en agua residuales (incluyendo oligosacáridos de cadena corta) se determinó extrayendo los glucanos en ácido fosfórico enfriado con hielo, precipitando los carbohidratos extraídos en agua, y midiendo la relación de los azúcares reductores terminales con respecto al número de monómeros de azúcar totales del método de Zhang y Lynd. Véase, de Y.-H. Percival Zhang y Lee R. Lynd, "Determination of the Number-Average Degree of polymerization of Cellodextrins and Cellulose with Application to Enzymatic Hydrolysis", *Biomacromolecules*, 6, 1510-1515 (2005). Se llevó a cabo un análisis espectrofotométrico visible-UV en un instrumento Beckman DU-640. En los casos en los que la digestión de la hemicelulosa se completó (según se determinó por HPLC), se llevó a cabo la determinación del DOP de la celulosa residual sin la necesidad de extracción en ácido fosfórico. En algunos casos, se verificó el grado de polimerización promedio en número mediante análisis de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de la celulosa que se llevó a cabo utilizando un procedimiento adaptado del método de Evans et al. Véase, de R. Evans, R. Wearne, A.F.A. Wallis, "Molecular Weight Distribution of Cellulose as Its Tricarbanilate by High Performance Size Exclusion Chromatography", *J. Appl. Pol. Sci.*, 37, 3291-3303 (1989).

**[0327]** En un vial de reacción de 20 mL que contenía 3 mL de DMSO seco, se suspendió una muestra de celulosa de aproximadamente 50 mg (secada durante la noche a 50°C a presión reducida). El vial de reacción se selló con un septo de PTFE, se enjuagó con  $\text{N}_2$  seco, seguido por la adición de 1,0 mL de fenilisocianato mediante una jeringa. La mezcla de reacción se incubó a 60°C durante 4 horas con mezclado periódico, hasta que se disolvió la mayor parte de la celulosa. El isocianato en exceso se templó (*quenched*) mediante la adición de 1,0 mL de MeOH seco. Se peletizaron mediante centrifugación los sólidos residuales, y se adicionó una alícuota de 1 mL del sobrenadante a 5 mL de MeOH/dH<sub>2</sub>O 30% v/v para producir la celulosa carbanilatada en forma de un precipitado blanquecino. El producto se recuperó mediante centrifugación y se lavó de forma repetida con MeOH 30% v/v, seguido por un secado durante 10 horas a 50°C a presión reducida. Se llevó a cabo una GPC en un Hewlett-Packard Serie 1050 HPLC utilizando una serie de columnas de Gel-TSK (G3000Hhr, G4000Hhr, G5000Hhr) y tetrahidrofurano (THF) como fase móvil con detección UV/Visible. La distribución de peso molecular de la celulosa se determinó utilizando una calibración basada en patrones de poliestireno de peso molecular conocido.

**[0328]** Para la digestión de bagazo de caña de azúcar utilizando el catalizador tal como se muestra en el Ejemplo 3, se determinó que el grado de polimerización promedio en número de los oligo-glucanos era de  $19 \pm 4$  unidades de anhidroglucosa (AHG). La reducción observada del grado de polimerización de la celulosa residual a un valor significativamente menor que el grado de polimerización para los dominios cristalinos de la celulosa de entrada (para la cual  $\text{DOP}_N > 200$  unidades de AHG) indica que el catalizador hidrolizó satisfactoriamente celulosa cristalina. La constante

de velocidad de primer orden para la conversión de  $\beta$ -glucano en oligo-glucanos de cadena corta se determinó como de 0,2/h.

**Ejemplo B5: separación y recuperación de lignina, biomasa residual que no ha reaccionado y catalizador a partir de bagazo de caña de azúcar hidrolizado**

[0329] Se añadieron 10 mL adicionales de agua a los sólidos residuales del ejemplo 44. La mezcla se agitó para suspender la lignina residual (y partículas de biomasa residuales que no habían reaccionado) sin suspender el catalizador. El catalizador recuperado se lavó con agua y a continuación se secó a masa constante a 110°C en un horno de gravedad para obtener una recuperación del 99,6% g/g. La densidad funcional de los grupos de ácido sulfónico en el catalizador recuperado se determinó como de  $1,59 \pm 0,02$  mmoles/g mediante titulación del catalizador recuperado indicando una pérdida insignificante de funcionalización del ácido.

**Ejemplo B6: reutilización de catalizador recuperado**

[0330] Parte del catalizador recuperado del Ejemplo 45 (0,250 g de base seca) se devolvió al vial de reacción cilíndrico de 15 mL. Se adicionaron al reactor 0,50 g de biomasa adicional (composición idéntica a la del Ejemplo 45) y 800  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O desionizada, y el contenido se mezcló minuciosamente tal como se describe en el Ejemplo 41. El reactor se selló y se incubó a 115°C durante cuatro horas. Después de la reacción, la mezcla del producto se separó siguiendo el procedimiento descrito en los Ejemplos 42 a 45. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de xilano en xilosa se determinó como de 0,3/h. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de glucano en monosacáridos y oligosacáridos solubles (incluyendo disacáridos) se determinó como de 0,1/h. El grado de polimerización promedio en número de celulosa residual se determinó como  $DOP_N = 20 \pm 4$  unidades de AHG, y la constante de velocidad de primer orden para la conversión de  $\beta$ -glucano en oligo-glucanos de cadena corta se determinó como de 0,2/h.

**Ejemplo B7: hidrólisis de rastrojo de maíz utilizando un catalizador según se prepara en el ejemplo 34**

[0331] Se cortó rastrojo de maíz (7,2% g de H<sub>2</sub>O/g de biomasa húmeda, con una composición de materia seca de: 33,9% g de glucano/g de biomasa seca, 24,1% g de xilano/g de biomasa seca, 4,8% g de arabinano/g de biomasa seca, 1,5% g de galactano/g de biomasa seca, 4,0% g de acetato/g de biomasa seca, 16,0% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 11,4% g de lignina/g de biomasa seca y 1,4% g de ceniza/g de biomasa seca), de tal manera que el tamaño de partícula máximo no fuera superior a 1 cm. En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 0,45 g de la muestra de bagazo de caña, 0,22 g de Catalizador según se prepara en el Ejemplo 34 (contenido de humedad inicial: 0,8% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado) y 2,3 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir las partículas de catalizador de manera uniforme por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 110°C durante cinco horas. Después de la reacción, la mezcla del producto se separó siguiendo el procedimiento descrito en los Ejemplos 42 a 45. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de xilano en xilosa se determinó como de 0,1/h. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de glucano en monosacáridos y oligosacáridos solubles (incluyendo disacáridos) se determinó como de 0,04/h. El grado de polimerización promedio en número de celulosa residual se determinó como  $DOP_N = 20 \pm 4$  unidades de AHG, y la constante de velocidad de primer orden para la conversión de  $\beta$ -glucano en oligo-glucanos de cadena corta se determinó como de 0,06/h.

**Ejemplo B8: hidrólisis de racimos de frutos vacíos de palma aceitera utilizando un catalizador según se prepara en el ejemplo 20**

[0332] Se cortaron racimos de frutos vacíos triturados de palma aceitera (8,7% g de H<sub>2</sub>O/g de biomasa húmeda, con una composición de materia seca de: 35,0% g de glucano/g de biomasa seca, 21,8% g de xilano/g de biomasa seca, 1,8% g de arabinano/g de biomasa seca, 4,8% g de acetato/g de biomasa seca, 9,4% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 24,2% g de lignina/g de biomasa seca y 1,2% g de ceniza/g de biomasa seca) de tal manera que el tamaño de partícula máximo no fuera superior a 1 cm. En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 0,46 g de la muestra de bagazo de caña, 0,43 g de Catalizador según se prepara en el Ejemplo 20 (contenido de humedad inicial: 18,3% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado) y 1,3 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir de manera uniforme las partículas de catalizador por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 110°C durante cinco horas. Después de la reacción, la mezcla de producto se separó siguiendo el procedimiento descrito en los Ejemplos 42 a 45. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de xilano en xilosa se determinó como de 0,4/h. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de glucano en monosacáridos y oligosacáridos solubles (incluyendo disacáridos) se determinó como de 0,04/h. El grado de polimerización promedio en número de celulosa residual se determinó como de  $DOP_N = 20 \pm 4$  unidades de AHG, y la constante de velocidad de primer orden para la conversión de  $\beta$ -glucano en oligo-glucanos de cadena corta se determinó como de 0,06/h.

**Ejemplo B9: hidrólisis de bagazo de caña de azúcar utilizando un catalizador según se prepara en el ejemplo 32**

5 **[0333]** Se cortó bagazo de caña de azúcar (12,5% g de H<sub>2</sub>O/g de bagazo húmedo, con una composición de materia seca de: 39,0% g de glucano/g de biomasa seca, 17,3% g de xilano/g de biomasa seca, 5,0% g de arabinano/g de biomasa  
 10 seca, 1,1% g de galactano/g de biomasa seca, 5,5% g de acetato/g de biomasa seca, 5,0% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 24,1% g de lignina/g de biomasa seca, y 3,1% g de ceniza/g de biomasa seca), de tal manera que el tamaño de partícula máximo no fuera superior a 1 cm. En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron:  
 15 0,53 g de la muestra de bagazo de caña, 0,52 g del Catalizador según se prepara en el Ejemplo 32 (contenido de humedad inicial: 3,29% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado), y 1,4 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron  
 20 minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir las partículas de catalizador de manera uniforme por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 115°C durante cuatro horas. Después de la reacción, la mezcla de producto se separó siguiendo el procedimiento descrito en los Ejemplos 42 a 45. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de xilano en xilosa se determinó como de 0,59/h. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de glucano en monosacáridos y oligosacáridos solubles (incluyendo disacáridos) se determinó como de 0,05/h. El grado de polimerización promedio en número de la celulosa residual se determinó como DOP<sub>N</sub> = 23±4 unidades de AHG, y la constante de velocidad de primer orden para la conversión de β-glucano en oligo-glucanos de cadena corta se determinó como de 0,07/h.

**Ejemplo B10: hidrólisis de bagazo de caña de azúcar utilizando un catalizador según se prepara en el ejemplo 18**

25 **[0334]** Se cortó bagazo de caña de azúcar (12,5% g de H<sub>2</sub>O/g de bagazo húmedo, con una composición de materia seca de: 39,0% g de glucano/g de biomasa seca, 17,3% g de xilano/g de biomasa seca, 5,0% g de arabinano/g de biomasa  
 30 seca, 1,1% g de galactano/g de biomasa seca, 5,5% g de acetato/g de biomasa seca, 5,0% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 24,1% g de lignina/g de biomasa seca, y 3,1% g de ceniza/g de biomasa seca) de tal manera que el tamaño de partícula máximo no fuera superior a 1 cm. En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 0,51 g de la muestra de bagazo de caña, 0,51 g de Catalizador según se prepara en el Ejemplo 18 (contenido de humedad inicial:  
 35 7,9% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado), y 1,4 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir las partículas de catalizador de manera uniforme por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 115°C durante cuatro horas. Después de la reacción, la mezcla de producto se separó siguiendo el procedimiento descrito en los Ejemplos 42 a 45. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de xilano en xilosa se determinó como de 0,06/h. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de glucano en oligo-, di- y mono-sacáridos solubles se determinó como de 0,05/h. El grado de polimerización promedio en número de la celulosa residual se determinó como de 20±4 unidades de AHG, y la constante de velocidad de primer orden para la conversión de β-glucano en oligo-glucanos de cadena corta se determinó como de 0,07/h.

**Ejemplo B11: alta selectividad para azúcares**

40 **[0335]** Se cortaron racimos de frutos vacíos triturados de palma aceitera (8,7% g de H<sub>2</sub>O/g de biomasa húmeda, con una composición de materia seca de: 35,0% g de glucano/g de biomasa seca, 21,8% g de xilano/g de biomasa seca, 1,8% g de arabinano/g de biomasa seca, 4,8% g de acetato/g de biomasa seca, 9,4% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 24,2% g de lignina/g de biomasa seca y 1,2% g de ceniza/g de biomasa seca) de tal manera que el tamaño de partícula  
 45 máximo no fuera superior a 1 cm. En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 0,51 g de la muestra de bagazo de caña, 0,51 g de catalizador según se prepara en el Ejemplo 3 (contenido de humedad inicial: 8,9% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado) y 2,6 mL de H<sub>2</sub>O de desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir las partículas de catalizador de manera uniforme por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 115°C durante cuatro horas. Después de la reacción, se adicionaron 10,0 mL de H<sub>2</sub>O desionizada a la mezcla de producto para disolver las especies solubles, y los sólidos se dejaron sedimentar. La determinación por HPLC de los productos de deshidratación de azúcares y los ácidos orgánicos liberados de muestras de biomasa, se llevó a cabo en un instrumento Agilent Serie 1100 utilizando una columna Supelcogel™ H de 30cm x 7,8 mm (o, en algunos casos, una columna Phenomenex HOA) con ácido sulfúrico 0,005N en agua como fase móvil. La cuantificación de los productos de degradación de azúcares: ácido fórmico, ácido levulínico, 5-hidroximetilfurfural y 2-furaldehído, se llevó a cabo por referencia a una curva de calibración generada a partir de soluciones de alta pureza de concentración conocida. Se halló que la constante de velocidad de primer orden para la producción de productos de degradación era < 0,001/h, lo cual representa >99% moles de azúcares/moles de productos de degradación.

**Ejemplo B12: fermentación de azúcares celulósicos de bagazo de caña de azúcar**

60 **[0336]** Se cortó bagazo de caña de azúcar (12,5% g de H<sub>2</sub>O/g de bagazo húmedo, con una composición de materia seca de: 39,0% g de glucano/g de biomasa seca, 17,3% g de xilano/g de biomasa seca, 5,0% g de arabinano/g de biomasa  
 65 seca, 1,1% g de galactano/g de biomasa seca, 5,5% g de acetato/g de biomasa seca, 5,0% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 24,1% g de lignina/g de biomasa seca y 3,1% g de ceniza/g de biomasa seca) de tal manera que el tamaño

de partícula máximo no fuera superior a 1 cm. En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 1,6 g de la muestra de bagazo de caña, 1,8 g de Catalizador según se prepara en el Ejemplo 3 (contenido de humedad inicial: 12,1% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado), y 5,0 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir las partículas de catalizador de manera uniforme por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 110°C durante cinco horas. Después de cinco horas, se añadió 1,0 mL adicional de H<sub>2</sub>O destilada a la mezcla de reacción, la cual posteriormente se incubó a 105°C durante 2 horas adicionales. La torta de reactivo húmeda se cargó en una jeringa equipada con un filtro de 0,2 micras y el hidrolizado se extrajo por presión de la mezcla de producto en un recipiente estéril. A un tubo de cultivo se le adicionaron 2,5mL de medio de cultivo (preparado diluyendo 10 g de extracto de levadura y 20 g de peptona hasta 500 mL en agua destilada, seguido por una purificación mediante filtración estéril), 2,5 mL de hidrolizado, y 100 mL de lechada de levadura (preparada disolviendo 500 mg de levadura *Alcotec 24 hour Turbo Super* en 5 mL de H<sub>2</sub>O estéril a 30°C. El cultivo se desarrolló a 30°C en un incubador agitador, con alícuotas de 1 mL extraídas a las 24, 48 y 72 horas. Para cada alícuota, la densidad óptica del cultivo se determinó por alícuota espectrofotométrica. La alícuota se purificó mediante centrifugación y el sobrenadante se analizó por HPLC para determinar las concentraciones de glucosa, xilosa, galactosa, arabinosa, etanol y glicerol. Después de 24 horas, se hallaron etanol y glicerol en el sobrenadante de fermentación, indicando por lo menos un 65% de rendimiento de fermentación sobre una base molar relativa a la glucosa inicial en el hidrolizado.

#### Ejemplo B13: fermentación de azúcares celulósicos de tallo de mandioca

[0337] Se trituró tallo de mandioca (2,0% g de H<sub>2</sub>O/g de tallo de mandioca húmedo, con una composición de materia seca de: 53,0% g de glucano/g de biomasa seca, 6,0% g de xilano/g de biomasa seca, 2,5% g de arabinano/g de biomasa seca, 5,5% g de acetato/g de biomasa seca, 5,9% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 24,2% g de lignina/g de biomasa seca, y 2,1% g de ceniza/g de biomasa seca) en un molinillo de café, de tal manera que el tamaño de partícula máximo no fuera superior a 2 mm. En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 1,9 g del tallo de mandioca triturado, 2,0 g de Catalizador tal como se prepara en el Ejemplo 3 (contenido de humedad inicial: 12,0% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado), y 8,0 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir las partículas de catalizador de manera uniforme por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 110°C durante cinco horas. Después de cinco horas, se añadieron 2,0 mL adicionales de H<sub>2</sub>O destilada a la mezcla de reacción, la cual se incubó posteriormente a 105°C durante 2 horas adicionales. La torta de reactivo húmeda se cargó en una jeringa equipada con un filtro de 0,2 micras y el hidrolizado se extrajo a presión de la mezcla de producto en un recipiente estéril. En un tubo de cultivo se adicionaron 2,5 mL de medio de cultivo (preparado diluyendo 10 g de extracto de levadura y 20 g de peptona hasta 500 mL en agua destilada, seguido por una purificación mediante filtración estéril), 2,5 mL del hidrolizado y 100 mL de lechada de levadura (preparada disolviendo 500 mg de levadura *Alcotec 24 hour Turbo Super* en 5mL de H<sub>2</sub>O estéril a 30°C. El cultivo se desarrolló a 30°C en un incubador agitador, con alícuotas de 1 mL extraídas a las 24, 48 y 72 horas. Para cada alícuota, la densidad óptica del cultivo se determinó por alícuota espectrofotométrica. La alícuota se purificó mediante centrifugación y el sobrenadante se analizó por HPLC para determinar las concentraciones de glucosa, xilosa, galactosa, arabinosa, etanol y glicerol. Después de 24 horas, se hallaron etanol y glicerol en el sobrenadante de fermentación, indicando un rendimiento de fermentación de por lo menos el 70% en una base molar relativa a la glucosa inicial en el hidrolizado.

#### Ejemplo B14: fermentación de glucosa obtenida de almidón insoluble

[0338] En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 4,0 g de almidón de maíz (3% g de H<sub>2</sub>O/g de almidón húmedo, con una composición de materia seca de: 98% g de glucano/g de biomasa seca), 3,9 g de Catalizador según se prepara en el Ejemplo 3 (contenido de humedad inicial: 12,25% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado), y 12,0 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir las partículas de catalizador de manera uniforme por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 110°C durante cinco horas. Después de cinco horas, se añadieron 2,0 mL adicionales de H<sub>2</sub>O destilada a la mezcla de reacción, la cual posteriormente se incubó a 105°C durante 2 horas adicionales. La torta de reactivo húmeda se cargó en una jeringa equipada con un filtro de 0,2 micras, y el hidrolizado se extrajo a presión de la mezcla de producto en un recipiente estéril. A un tubo de cultivo se le adicionaron 2,5mL de medio de cultivo (preparado diluyendo 10 g de extracto de levadura y 20 g de peptona hasta 500 mL en agua destilada, seguido por una purificación mediante filtración estéril), 2,5 mL del hidrolizado y 100 mL de lechada de levadura (preparada disolviendo 500 mg de levadura *Alcotec 24 hour Turbo Super* en 5mL de H<sub>2</sub>O estéril a 30°C. El cultivo se desarrolló a 30°C en un incubador agitador, con alícuotas de 1 mL extraídas a las 24, 48 y 72 horas. Para cada alícuota, la densidad óptica del cultivo se determinó alícuota espectrofotométrica. La alícuota se purificó mediante centrifugación y el sobrenadante se analizó mediante HPLC para determinar las concentraciones de glucosa, xilosa, galactosa, arabinosa, etanol y glicerol. Después de 24 horas, se hallaron etanol y glicerol en el sobrenadante de fermentación, indicando por lo menos un 88% de rendimiento de fermentación sobre una base molar relativa a la glucosa inicial en el hidrolizado.

**Ejemplo B15: sacarificación enzimática de oligo-glucanos obtenidos de la digestión de bagazo de caña de azúcar con catalizador según se prepara en el ejemplo 3**

[0339] Se suspendieron 50,0 mg de los oligo-glucanos obtenidos en el Ejemplo 44, en 0,4 mL de solución tampón de acetato 0,05 molar con un pH 4,8 en un tubo de cultivo. La suspensión se calentó previamente a 40°C, después de lo cual, se adicionaron 0,5 FPU de enzima de celulasa Celluclast® de *Trichoderma reesei* y 2 IU de enzima de celobiasa de *Aspergillus niger* (diluida en 0,1 mL de tampón de citrato a 40°C). Se muestreó una alícuota de 50,0 mL de la reacción enzimática cada hora durante cinco horas. Para cada alícuota, la reacción se terminó diluyendo la muestra de 50,0 mL a 0,7 mL en agua destilada, y adicionando 0,3 mL de reactivo DNS (preparado diluyendo 91 g de tartrato de sodio y potasio, 3,15 g de ácido dinitrosalicílico, 131 mL de hidróxido de sodio 2 molar, 2,5 g de fenol y 2,5 g de sulfito de sodio hasta 500 mL con H<sub>2</sub>O destilada). Se selló la mezcla de 1 mL en un tubo de microcentrífuga y la misma se hirvió durante exactamente 5 minutos en agua. Se midió la aparición de azúcares reductores comparando la absorción a 540 nm con una curva de calibración generada a partir de muestras de glucosa de concentración conocida. La constante de velocidad de primer orden para la liberación de azúcares reductores en la reacción de sacarificación se determinó como de 0,15/h.

**Ejemplo Comparativo B16: intento de hidrólisis de bagazo de caña de azúcar con poliestireno sulfonado, reticulado (control negativo 1)**

[0340] La capacidad de digestión de celulosa de los catalizadores descritos en la presente se comparó con la de resinas poliméricas acidificadas convencionales utilizadas para catálisis en química orgánica e industrial (T. Okuhara, "Water-Tolerant Solid Acid Catalysts", *Chem. Rev.*, 102, 3641-3666 (2002)). Se cortó bagazo de caña de azúcar (12,5% g de H<sub>2</sub>O/g de bagazo húmedo, con una composición de materia seca de: 39,0% g de glucano/g de biomasa seca, 17,3% g de xilano/g de biomasa seca, 5,0% g de arabinano/g de biomasa seca, 1,1% g de galactano/g de biomasa seca, 5,5% g de acetato/g de biomasa seca, 5,0% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 24,1% g de lignina/g de biomasa seca y 3,1% g de ceniza/g de biomasa seca) de tal manera que el tamaño de partícula máximo no fuera superior a 1 cm. En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 0,51 g de la muestra de bagazo de caña, 0,53 g de poliestireno sulfonado (resina Dowex® 50WX2, funcionalización con ácido: 4,8 mmoles/g, contenido de humedad inicial: 19,6% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado), y 1,4 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir las partículas de catalizador de manera uniforme por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 115°C durante seis horas. Después de la reacción, se separó la mezcla del producto siguiendo el procedimiento descrito en los Ejemplos 42 a 45. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de xilano en xilosa se determinó como de 0,1/h. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de glucano en oligo-, di- y mono-sacáridos solubles se determinó como < 0,01/h. El grado de polimerización promedio en número de celulosa residual hallado fue DOP<sub>N</sub>>300 unidades de AHG, indicando una digestión reducida o inexistente de celulosa cristalina en la muestra de biomasa. No se detectaron oligosacáridos de cadena corta. A diferencia de los productos de digestión representados en la Figura (1), la biomasa residual presentó una reducción estructural pequeña o inexistente en el tamaño de partícula.

**Ejemplo Comparativo B17: intento de hidrólisis de bagazo de caña de azúcar con poliestireno sulfonado (control negativo 2)**

[0341] Se cortó bagazo de caña de azúcar (12,5% g de H<sub>2</sub>O/g de bagazo húmedo, con una composición de materia seca de: 39,0% g de glucano/g de biomasa seca, 17,3% g de xilano/g de biomasa seca, 5,0% g de arabinano/g de biomasa seca, 1,1% g de galactano/g de biomasa seca, 5,5% g de acetato/g de biomasa seca, 5,0% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 24,1% g de lignina/g de biomasa seca y 3,1% g de ceniza/g de biomasa seca) de tal manera que el tamaño de partícula máximo no fue superior a 1 cm. En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 0,52 g de la muestra de bagazo de caña, 0,55 g de poliestireno sulfonado (Amberlyst® 15, funcionalización con ácido: 4,6 mmoles/g, contenido de humedad inicial: 10,8% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado), y 1,8 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir las partículas de catalizador de manera uniforme por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 115°C durante seis horas. Después de la reacción, la mezcla de producto se separó siguiendo el procedimiento descrito en los Ejemplos 42 a 45. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de xilano en xilosa se determinó como de 0,1/h. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de glucano en oligo-, di- y mono-sacáridos solubles se determinó como < 0,01/h. El grado de polimerización promedio en número de la celulosa residual se determinó como DOP<sub>N</sub>> 300 unidades de AHG, indicando poca o ninguna digestión de celulosa cristalina en la muestra de biomasa. No se detectaron oligosacáridos de cadena corta. A diferencia de los productos de digestión representados en la Figura (1), la biomasa residual presentó poca o ninguna reducción estructural en el tamaño de partícula.

**Ejemplo Comparativo B18: intento de hidrólisis de bagazo de caña de azúcar con ácido poliacrílico reticulado (control negativo 3)**

5 [0342] Se cortó bagazo de caña de azúcar (12,5% g de H<sub>2</sub>O/g de bagazo húmedo, con una composición de materia seca de: 39,0% g de glucano/g de biomasa seca, 17,3% g de xilano/g de biomasa seca, 5,0% g de arabinano/g de biomasa  
 10 seca, 1,1% g de galactano/g de biomasa seca, 5,5% g de acetato/g de biomasa seca, 5,0% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 24,1% g de lignina/g de biomasa seca, y 3,1% g de ceniza/g de biomasa seca) de tal manera que el tamaño de partícula máximo no fuera superior a 1 cm. En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 0,50 g de la muestra de bagazo de caña, 0,50 g de perlas de ácido poliacrílico (resina Amberlite® IRC86, funcionalización con ácido:  
 15 10,7 mmoles/g, contenido de humedad inicial: 5,2% g de H<sub>2</sub>O/g de catalizador suministrado), y 1,8 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir las partículas de catalizador de manera uniforme por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 115°C durante seis horas. Después de la reacción, la mezcla de producto se separó siguiendo el procedimiento descrito en los Ejemplos 42 a  
 20 45. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de xilano en xilosa se determinó como <0,05/h. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de glucano en oligo-, di- y mono-sacáridos solubles se determinó como < 0,001/h. El grado de polimerización promedio en número de celulosa residual se determinó como DOP<sub>N</sub>>300 unidades de AHG, indicando poca o ninguna digestión de celulosa cristalina en la muestra de biomasa. No se detectaron oligosacáridos de cadena corta. A diferencia de los productos de digestión representados en la Figura (1), la biomasa residual presentó poca o ninguna reducción estructural en el tamaño de partícula.

**Ejemplo Comparativo B19: intento de hidrólisis de bagazo de caña de azúcar con un ionómero no ácido según se prepara en el ejemplo 2 (control negativo 4)**

25 [0343] Se cortó bagazo de caña de azúcar (12,5% g de H<sub>2</sub>O/g de bagazo húmedo, con una composición de materia seca de: 39,0% g de glucano/g de biomasa seca, 17,3% g de xilano/g de biomasa seca, 5,0% g de arabinano/g de biomasa  
 30 seca, 1,1% g de galactano/g de biomasa seca, 5,5% g de acetato/g de biomasa seca, 5,0% g de extractos solubles/g de biomasa seca, 24,1% g de lignina/g de biomasa seca, y 3,1% g de ceniza/g de biomasa seca) de tal manera que el tamaño de partícula máximo no fuera superior a 1 cm. En un vial de reacción cilíndrico de vidrio de 15 mL se adicionaron: 0,50 g de la muestra de bagazo de caña, 0,50 g de poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3H-imidazol-1-io - co -  
 35 divinilbenceno] (Catalizador según se describe en el Ejemplo 2, Funcionalización con ácido: 0,0 mmoles/g, contenido de humedad inicial: 4,0% g de H<sub>2</sub>O/g de polímero suministrado), y 1,8 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Los reactivos se mezclaron minuciosamente con una varilla de agitación de vidrio para distribuir de manera uniforme las partículas de catalizador por toda la biomasa. La mezcla resultante se compactó suavemente para producir una torta de reactivo sólida. El reactor de  
 40 vidrio se selló con un tapón fenólico y se incubó a 115°C durante seis horas. Después de la reacción, la mezcla de producto se separó siguiendo el procedimiento descrito en los Ejemplos 42 a 45. La constante de velocidad de primer orden para la conversión de xilano en xilosa se determinó como <0,001/h. No se observaron cantidades detectables de oligo-, di- y mono-sacáridos solubles. Se determinó que el grado de polimerización promedio en número de la celulosa residual era DOP<sub>N</sub>>300 unidades de AHG, indicando poca o ninguna digestión de celulosa cristalina en la muestra de biomasa. No se detectaron oligosacáridos de cadena corta. A diferencia de los productos de digestión representados en la  
 Figura (1), la biomasa residual tenía un aspecto físico sin variaciones con respecto a la forma de entrada.

## REIVINDICACIONES

1. Polímero que comprende monómeros ácidos y monómeros iónicos conectados para formar un esqueleto polimérico, en donde el polímero se selecciona del grupo consistente en:

- 5 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 10 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - nitrato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 15 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 20 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - nitrato de 3-etil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 25 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - yoduro de 1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bromuro de 1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 30 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-benzoimidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 35 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-benzoimidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-benzoimidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - formiato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-benzoimidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 40 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - nitrato de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - divinilbenceno];  
 45 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bromuro de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - yoduro de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 50 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];  
 55 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 4-metil- 4-(4-vinilbencil)-morfolin-4-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 4-metil- 4-(4-vinilbencil)-morfolin-4-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 4-metil- 4-(4-vinilbencil)-morfolin-4-io - co - divinilbenceno];  
 60 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - formiato de 4-metil- 4-(4-vinilbencil)-morfolin-4-io - co - divinilbenceno];  
 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de trifenil-(4-vinilbencil)-fosfonio - co - divinilbenceno];

- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de trifenil-(4-vinilbencil)-fosfonio - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de trifenil-(4-vinilbencil)-fosfonio - co - divinilbenceno];
- 5 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de 1-metil-1-(4-vinilbencil)-piperdin-1-io - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de 1-metil-1-(4-vinilbencil)-piperdin-1-io - co - divinilbenceno];
- 10 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de 1-metil-1-(4-vinilbencil)-piperdin-1-io - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - 4-óxido de 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de trietil-(4-vinilbencil)-amonio - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de trietil-(4-vinilbencil)-amonio - co - divinilbenceno];
- 15 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de trietil-(4-vinilbencil)-amonio - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - cloruro de 4-boronil-1-(4-vinilbencil)-piridinio - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - ácido 1-(4-vinilfenil)metilfosfónico - co - divinilbenceno];
- 20 poli [estireno - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - ácido 1-(4-vinilfenil)metilfosfónico - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - acetato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - ácido 1-(4-vinilfenil)metilfosfónico - co - divinilbenceno];
- 25 poli [estireno - co - nitrato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - ácido 1-(4-vinilfenil)metilfosfónico - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilo - co - cloruro de 1-metil-2-vinil-piridinio - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilo - co - bisulfato de 1-metil-2-vinil-piridinio - co - divinilbenceno];
- 30 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilo - co - acetato de 1-metil-2-vinil-piridinio - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - 4-óxido de 4-(4-vinilbencil)-morfolina - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilfenilfosfónico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];
- 35 poli [estireno - co - ácido 4-vinilfenilfosfónico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilfenilfosfónico - co - acetato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];
- 40 poli [estireno - co - cloruro de 3-carboximetil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - bisulfato de 3-carboximetil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - acetato de 3-carboximetil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno]; poli [estireno - co - ácido 5-(4-vinilbencilamino)-isoftálico - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];
- 45 poli [estireno - co - ácido 5-(4-vinilbencilamino)-isoftálico - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 5-(4-vinilbencilamino)-isoftálico - co - acetato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido (4-vinilbencilamino)-acético - co - cloruro de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];
- 50 poli [estireno - co - ácido (4-vinilbencilamino)-acético - co - bisulfato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido (4-vinilbencilamino)-acético - co - acetato de 3-metil-1-(4-vinilbencil)-3*H*-imidazol-1-io - co - divinilbenceno];
- 55 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - cloruro de vinilbencilmetilmorfolinio - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilmetilimidazolio - co - cloruro de vinilbencilmetilmorfolinio - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbencilmetilimidazolio - co - bisulfato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno];
- 60 poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbencilmetilimidazolio - co - bisulfato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno];
- poli [estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbencilmetilimidazolio - co - acetato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - acetato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno];

poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbencilmetilimidazolio - co - acetato de  
 vinilbencilmetilmorfolinio - co - acetato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilmetilmorfolinio - co - cloruro de  
 5 vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbencilmetilmorfolinio - co - cloruro de  
 vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de  
 vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 10 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de  
 vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de  
 vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbencilmetilmorfolinio - co - bisulfato de  
 15 vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - nitrato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 20 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbenciltrifenilfosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 25 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 30 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbencilmetilimidazolio - co - divinilbenceno);  
 35 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 40 poli(estireno - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico - co - acetato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co - divinilbenceno);  
 poli(cloruro de butil-vinilimidazolio - co - bisulfato de butilimidazolio - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico);  
 poli(bisulfato de butil-vinilimidazolio - co - bisulfato de butilimidazolio - co - ácido 4-vinilbencenosulfónico);  
 poli(alcohol bencílico - co - ácido sulfónico de alcohol 4-vinilbencílico - co - cloruro de vinilbenciltrifenil fosfonio - co  
 - alcohol divinilbencílico); y  
 45 poli(alcohol bencílico - co - ácido sulfónico de alcohol 4-vinilbencílico - co - bisulfato de vinilbenciltrifenil fosfonio - co  
 - alcohol divinilbencílico).

2. Composición que comprende:

50 biomasa; y  
 un polímero según la reivindicación 1.

3. Composición biomásica químicamente hidrolizada, que comprende:

55 un polímero según la reivindicación 1;  
 uno o más azúcares; y  
 biomasa residual.

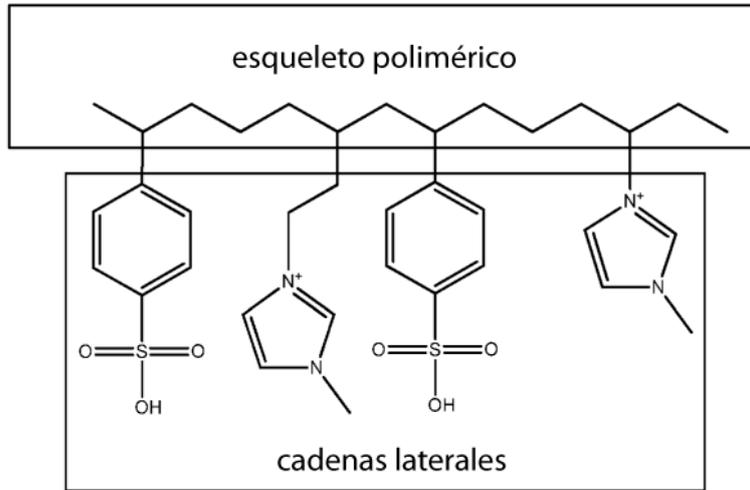
4. Composición de la reivindicación 3, en la que el azúcar o azúcares se seleccionan del grupo consistente en glucosa, galactosa, fructosa, xilosa, y arabinosa.

5. Método para degradar biomasa en uno o más azúcares, que comprende:

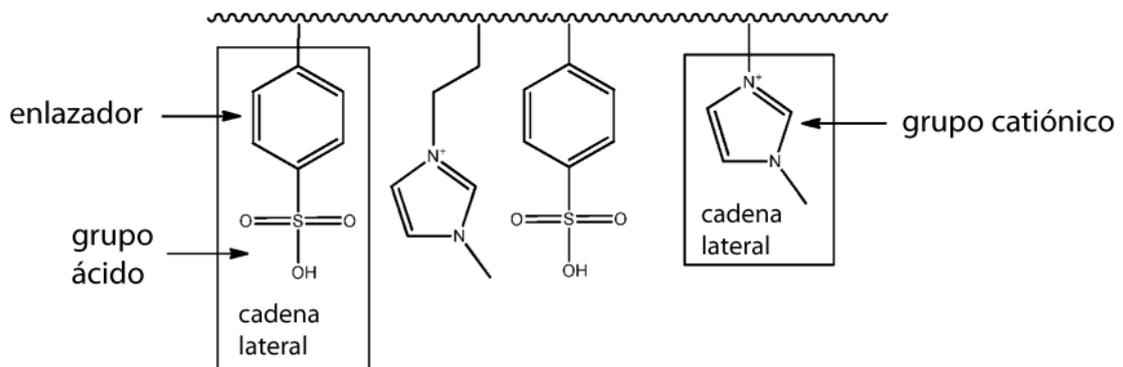
a) proporcionar biomasa;

b) hacer entrar en contacto la biomasa con un polímero según la reivindicación 1 y un disolvente, durante un periodo de tiempo suficiente para producir una mezcla degradada, en donde la mezcla degradada comprende una fase líquida y una fase sólida, en donde la fase líquida comprende uno o más azúcares, y en donde la fase sólida comprende biomasa residual;

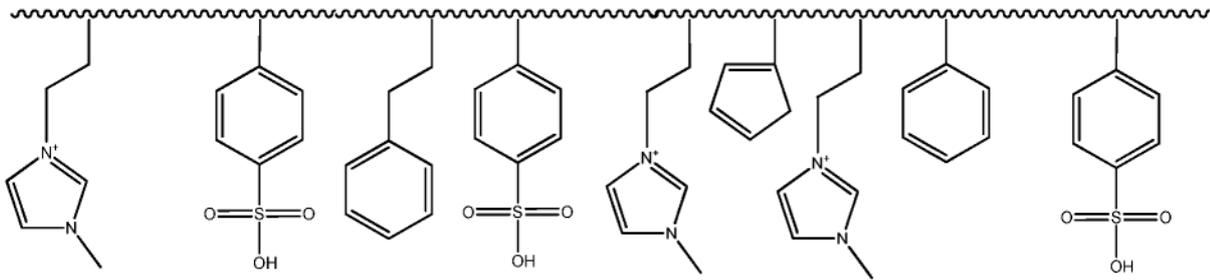
5 c) aislar por lo menos una fracción de la fase líquida con respecto a la fase sólida; y  
d) recuperar el azúcar o azúcares de la fase líquida aislada.



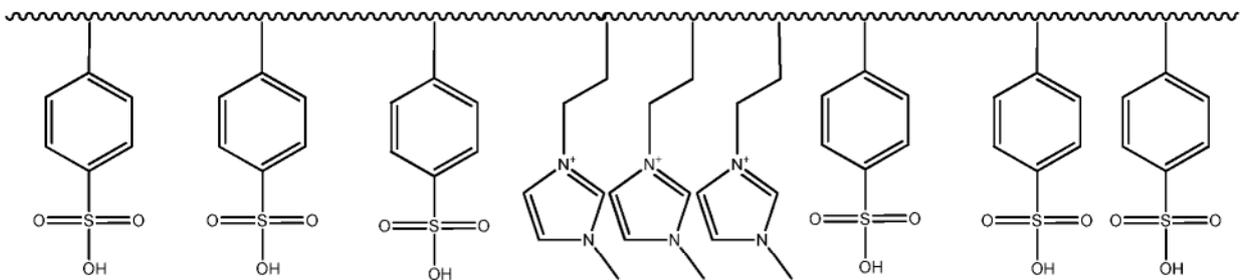
**FIG. 1**



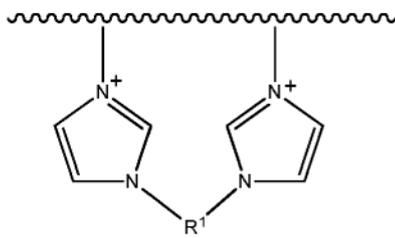
**FIG. 2**



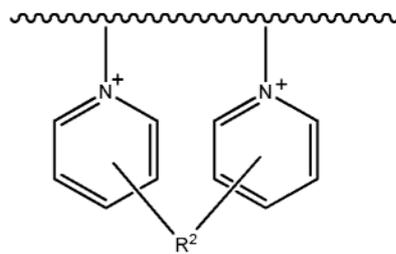
**FIG. 3A**



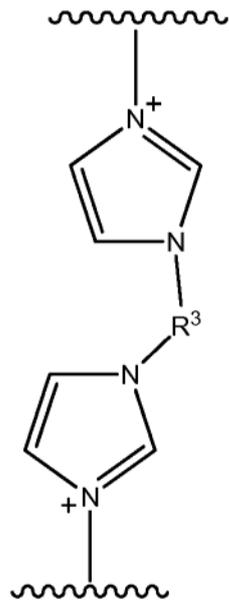
**FIG. 3B**



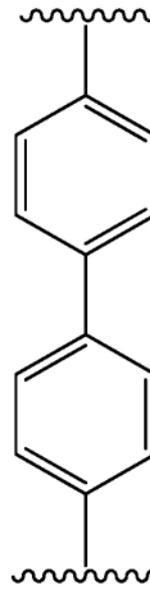
**FIG. 4A**



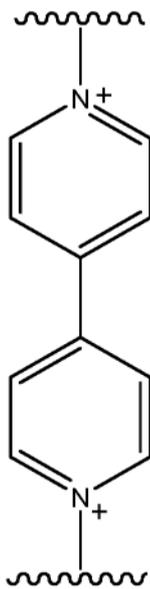
**FIG. 4B**



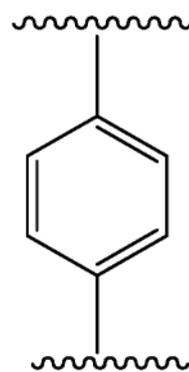
**FIG. 5A**



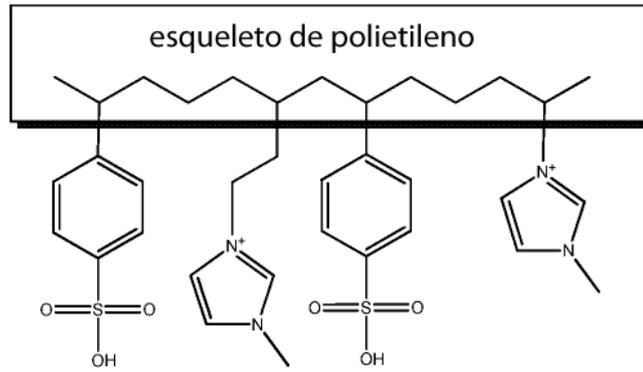
**FIG. 5B**



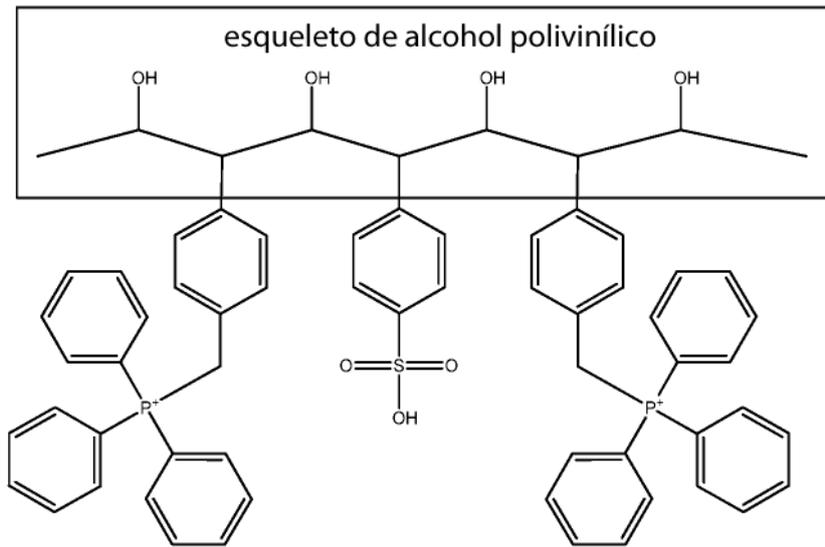
**FIG. 5C**



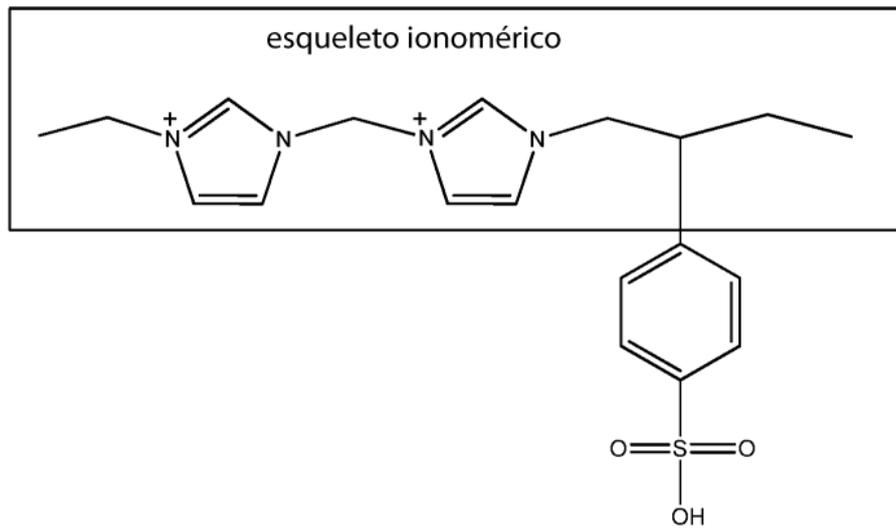
**FIG. 5D**



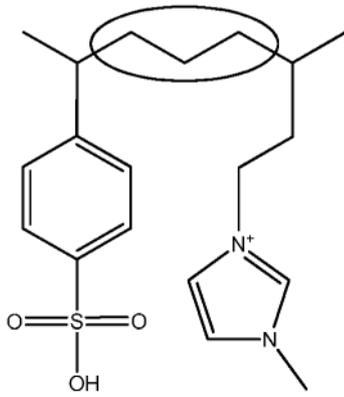
**FIG. 6A**



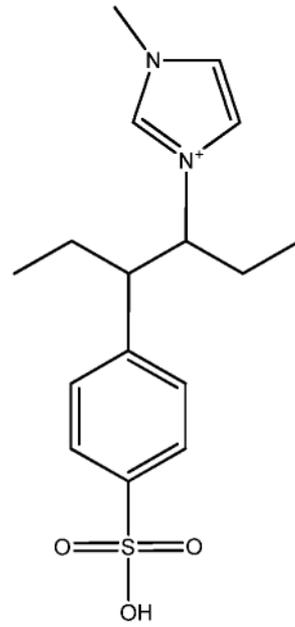
**FIG. 6B**



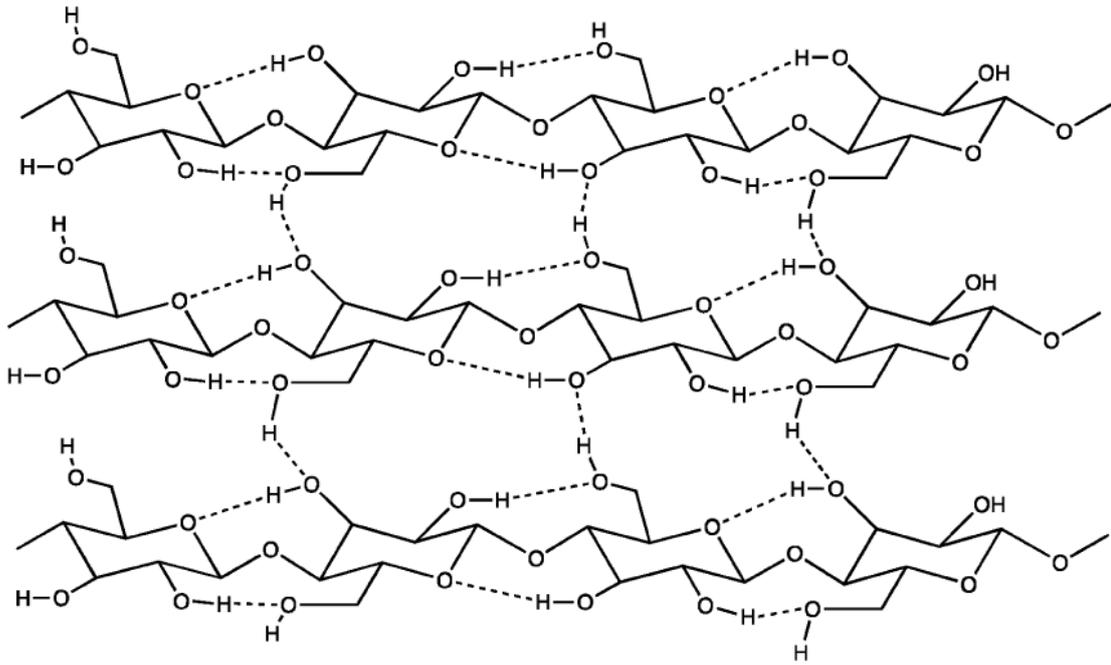
**FIG. 6C**



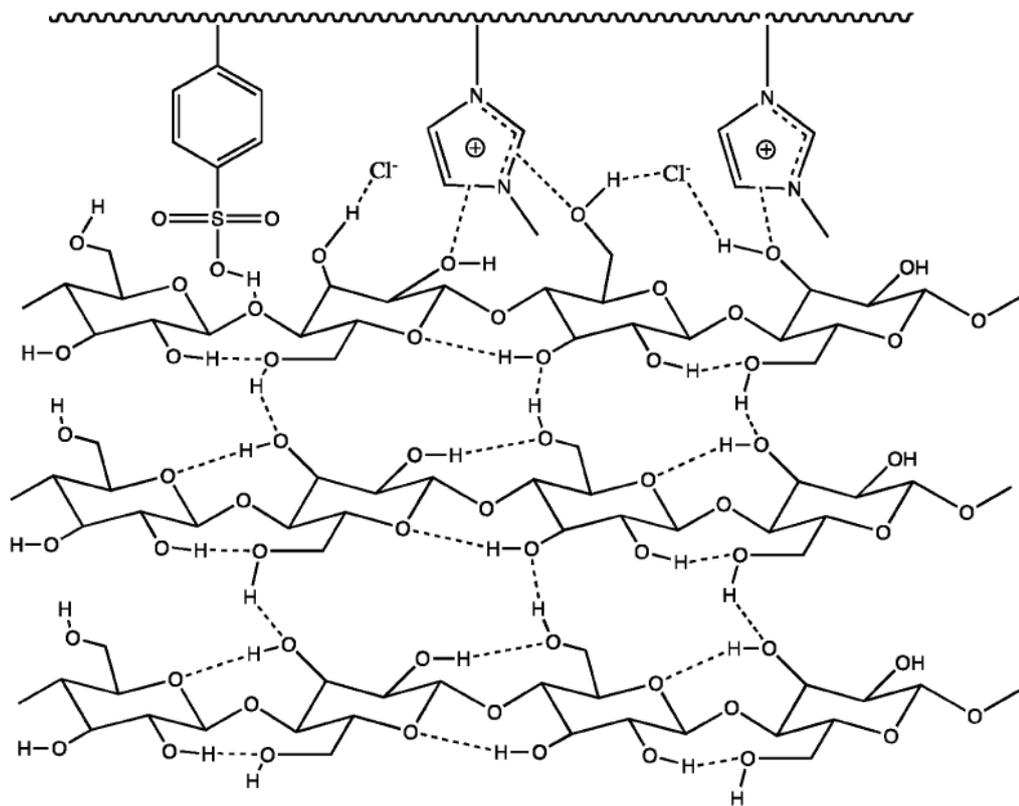
**FIG. 7A**



**FIG. 7B**



**FIG. 8**



**FIG. 9**