

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 672**

21 Número de solicitud: 201030763

51 Int. Cl.:

C07C 59/105 (2006.01)

C07C 69/675 (2006.01)

C08G 63/02 (2006.01)

C08F 2/36 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **20.05.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **21.12.2011**

Fecha de la concesión: **15.11.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **27.11.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
27.11.2012

73 Titular/es:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
SERRANO 117
28006 MADRID, ES y
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA (50.0%)**

72 Inventor/es:
**BENITEZ JIMENEZ, José Jesús;
HEREDIA GUERRERO, José Alejandro y
HEREDIA BAYONA, Antonio**

74 Agente/Representante:
PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DEL POLIÉSTER DE POLIALEURATO.**

57 Resumen:

Procedimiento para la síntesis del poliéster de polialeurato.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la síntesis del poliéster de polialeurato y al uso del mismo como material de envasado biodegradable de alimentos o principios activos.

ES 2 370 672 B1

PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DEL POLIÉSTER DE POLIALEURATO

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la síntesis del
5 poliéster de polialeurato y al uso del mismo como material de envasado
biodegradable de alimentos o principios activos. El nuevo procedimiento
consiste en la autopolimerización del ácido aleurítico en fase fundida. No se
emplea disolventes ni catalizadores, lo que permite un ahorro en materias
10 primas, una reducción de los residuos a eliminar y la obtención de un material
de mayor pureza. También, al partir de fases fundidas, el material se puede
conformar en función del molde empleado en el proceso de autoestrificación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

La síntesis del poliéster polialeurato ha sido descrita anteriormente en dos
ocasiones: El primer método fue llevado a cabo tal cual se describe *M. A. J.
VELD, A. R. A. PALMANS, E. W. MEIJER. (2007) Selective polymerization of
functional monomers with Novozym 435. J POLYM SCI POL CHEM. 45: 5968–*
20 *5978*. Consiste en la síntesis química de un precursor, el aleurato de isopropilo
y su posterior polimerización por dos vías: la química y la enzimática. La
síntesis del precursor consiste en la reacción entre el ácido aleurítico y el
alcohol isopropílico (mezcla de 33 mmoles de ácido aleurítico más 3.91 moles
de alcohol isopropílico a 90°C con posterior adición de 0.75 mL de H₂SO₄). La
25 mezcla se deja a reflujo 12 h, se enfría a temperatura ambiente, se neutraliza
con 20 mL de una disolución de K₂CO₃ al 5% en peso y los productos volátiles
se retiran a baja presión. Al residuo amarillo parduzco se le añaden 200 mL de
agua fría en un baño de hielo con agitación magnética y se deja enfriar durante
5 h. El precipitado se filtra, se lava con agua fría (2 x 15 mL) y se deja secar a
30 vacío (48 h, 40 °C), seguido de un secado en una línea de alto vacío (8 h,
temperatura ambiente). El rendimiento es del 87%.

La polimerización del precursor por vía química consiste en mezclar 3.00 mmoles de aleurato de isopropilo y 0.15 mmoles de $\text{Ti(IV)(}n\text{-BuO)}_4$ y calentar a 200°C a una presión de 0.05 mbar en un dispositivo de destilación durante 6 h y enfriamiento a temperatura ambiente. Se aísla un sólido frágil y levemente amarillo con un 56% de rendimiento.

Por vía enzimática, el agua de una solución stock de 2.5 mmoles de aleurato de isopropilo en una mezcla de tolueno (4.65 mL) y 2,4-dimethyl-3-pentanol (350 μL , 0.5 mmol/mL) se elimina. El stock junto con la enzima Novozym 435 (25 mg) se calientan a 90°C a una presión de 550 mbar. Después de 21 h, la enzima se filtra y el residuo se disuelve en cloroformo (25 mL) seguido de precipitación en pentano (100 mL). El precipitado se obtiene por centrifugación (4200 rpm, 2 x 5 min) y se deja secar a vacío a 50 °C, obteniéndose un rendimiento del 43%.

El segundo procedimiento de síntesis es llevado a cabo tal cual se describe en *J. A. HEREDIA-GUERRERO, A. HEREDIA, R. GARCÍA-SEGURA, J. J. BENÍTEZ. (2009) Synthesis and characterization of a plant cutin mimetic polymer. POLYMER. 50 (24): 5633-5637*. Consiste en la condensación del ácido aleurítico en medio orgánico en presencia de un ácido surfactante catalizador (las condiciones óptimas descritas por los autores son: 230 mg de ácido aleurítico y 80 mg de ácido 4-dodecylbencenosulfónico se disuelven con agitación magnética en 5 mL de tolueno calentado a 100°C, tras la disolución la temperatura se descende hasta los 80°C (opcionalmente pueden añadirse algunos mg de cebadores). Tras 3 h la reacción se detiene y el residuo resultante se lava secuencialmente con tolueno, cloroformo y metanol, dejándose secar a temperatura ambiente durante 24 h). El máximo rendimiento conseguido es de 68 mg de producto (polialeurato) por 100 mg de ácido aleurítico empleado.

Por lo tanto de cara a los dos procedimientos anteriormente descritos, se hace necesario desarrollar nuevos procedimientos de síntesis, mediante los cuales

se obtenga mayor pureza mejores rendimientos, sean más respetuosos con el medioambiente, o lo que es lo mismo, que se utilicen disolventes no tóxicos.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

5

La presente invención describe un procedimiento de síntesis del poliéster de polialeurato que en comparación con los métodos anteriormente descritos, muestra las siguientes ventajas:

- 10 - Abaratamiento económico (no son necesarios otros productos químicos, ni otras metodologías salvo el calentamiento para la síntesis y la eventual purificación del poliéster polialeurato). Además no se hace uso de catalizadores que aumentan el coste del procedimiento.
- 15 - Disminución del tiempo de obtención (de 2 a 4 h, con el polímero en perfectas condiciones para su uso).
- Mínimo impacto ecológico (como residuo únicamente se genera vapor de agua). Además no se utilizan disolventes tóxicos.
- Aumento del rendimiento de reacción (la reacción ocurre en una única etapa y se aporta la suficiente energía para que sea completa).
- 20 - Se mejora la pureza del producto y se facilita su conformabilidad.

Por lo tanto un primer aspecto esencial de la presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis del poliéster de polialeurato mediante polimerización en fundido.

25

El polialeurato es un polímero tridimensional altamente entrecruzado, análogo química y estructuralmente al biopoliéster cutina, que es el principal componente de la cutícula vegetal, esto es, de la membrana que recubre las partes aéreas no lignificadas (hojas, frutos, pétalos...) de las plantas superiores.

30

Según una realización preferida, el procedimiento se lleva a cabo mediante calentamiento del ácido aleurítico, del ácido palmítico, del ácido 12-dihidroxiesteárico, del ácido 16-hidroxipalmítico, del ácido 1,16-hexadecanodioico, del ácido linoléico, del ácido linólico, del glicerol o cualquier
5 combinación de los mismos, a un intervalo de temperatura entre 140 y 300°C, preferiblemente entre 175 y 230°C, y más preferiblemente a 200°C.

Según otra realización preferida, el calentamiento se lleva a cabo durante un intervalo de tiempo de entre 2 y 4 horas, preferiblemente durante 3 horas.

10

Según otra realización preferida, el calentamiento se lleva a cabo en un recipiente abierto al exterior.

Según otra realización preferida, el calentamiento se lleva a cabo sobre el
15 ácido aleurítico o sobre la combinación binaria o ternaria de los siguientes compuestos: ácido palmítico, del ácido 12-dihidroxiesteárico, del ácido 16-hidroxipalmítico, del ácido 1,16-hexadecanodioico, del ácido linoléico, del ácido linólico, del glicerol

20 Tras el calentamiento, el material frío se encuentra adherido al fondo del recipiente adoptando la forma circular del mismo.

Según una realización preferida, opcionalmente previo al calentamiento se moltura el compuesto de partida hasta obtener un polvo. El molturado se lleva
25 por cualquier método químico o mecánico conocido por cualquier experto medio en la materia.

Un segundo aspecto esencial de la presente invención se refiere al poliéster de polialeurato obtenido mediante el procedimiento anteriormente indicado.

30

Según una realización preferida, el poliéster de polialeurato tiene una temperatura de transición vítrea de desde -1,5°C a -3°C, preferiblemente de -1,9°C.

- 5 Según otra realización preferida, el poliéster de polialeurato tiene un módulo de elasticidad de desde 10 a 22 MPa, preferiblemente de 13 a 17 MPa y más preferiblemente de 17 MPa.

- 10 Según otra realización preferida, el poliéster de polialeurato tiene una adsorción de agua dentro del intervalo desde 2 al 6%, preferiblemente del 4% respecto al peso seco del polímero.

- 15 Según otra realización preferida, el poliéster de polialeurato tiene una permeabilidad al agua desde 2 a $3 \cdot 10^{-5}$ m/s, preferiblemente de $2,6 \cdot 10^{-5}$ m/s.

- Un tercer aspecto esencial de la presente invención se refiere al uso del poliéster de polialeurato para la elaboración de un envase biodegradable, como por ejemplo para alimentos, bebidas o para principios activos. En la bibliografía no hay usos descritos para este compuesto y con este fin. Así lo indica su nula toxicidad al tratarse, en general, de un polímero mimético al existente en la piel de frutos, hojas y tallos incorporados a la dieta humana.
- 20

En la presente invención el término alimento se refiere a cualquier [sustancia](#) normalmente ingerida por los [seres vivos](#) con fines:

- 25 - nutricionales: regulación del [metabolismo](#) y mantenimiento de las funciones fisiológicas, como la [temperatura](#) corporal.
- psicológicos: satisfacción y obtención de sensaciones gratificantes.

- Por otro lado el término “bebida” se refiere a cualquier líquido que se ingiere, como por ejemplo y sin sentido limitativo, el agua, purés, batidos, infusiones...
- 30

Por último el término “principio activo” se refiere a aquella sustancia con actividad farmacológica, es decir aquella sustancia medicinal que compone esencialmente un medicamento y es la responsable de la actividad farmacológica de un medicamento.

5

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

15 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Figura 1. Aspecto del producto (polialeurato) obtenido por el método descrito.

EJEMPLOS

20

A continuación se describen algunos ejemplos de aplicación del procedimiento descrito que se proporcionan a modo de ilustración y no tienen el propósito de limitar la presente invención.

25 **Ejemplo 1: Síntesis del poliéster de polialeurato**

Se tomaron 1.0345 g (3.4 mmoles) de ácido aleurítico y se molturaron en un mortero de ágata hasta formar un polvo fino.

A continuación, el polvo de ácido aleurítico se esparció sobre una placa de Petri de vidrio de 9 cm de diámetro abarcando la máxima área posible y se calienta en una placa calefactora a 200°C durante 3 h.

Tras este periodo de tiempo se formó una película flexible con brillo de polialeurato de color marrón oscuro que se extrae con una cuchilla metálica. Tras esta etapa, se obtuvo un sólido con el aspecto indicado en la figura 1. El peso final de polialeurato obtenido fue de 0.7097 g.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la síntesis del poliéster de polialeurato que se lleva a cabo mediante polimerización en fundido de al menos el ácido aleurítico.
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la polimerización en fundido se lleva a cabo con el ácido aleurítico, con al menos un monómero seleccionado del grupo formado por el ácido palmítico, el ácido 12-dihidroxiesteárico, el ácido 16-hidroxipalmítico, el ácido 1,16-
10 hexadecanodioico, el ácido linoléico, el ácido linólico o el glicerol o cualquier combinación de los mismos.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la polimerización en fundido se lleva cabo con el ácido aleurítico en
15 combinación binaria o ternaria con los siguientes compuestos monoméricos: el ácido palmítico, el ácido 12-dihidroxiesteárico, el ácido 16-hidroxipalmítico, el ácido 1,16-hexadecanodioico, el ácido linoléico, el ácido linólico, o el glicerol.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el fundido se lleva a cabo mediante un calentamiento del compuesto monomérico a un intervalo de temperaturas de entre 140 y 300°C.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el fundido se lleva a cabo mediante un calentamiento del compuesto monomérico a un intervalo de temperaturas de entre 175 y 230°C.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el fundido se lleva a cabo mediante un calentamiento del compuesto monomérico a una temperatura de 200°C.

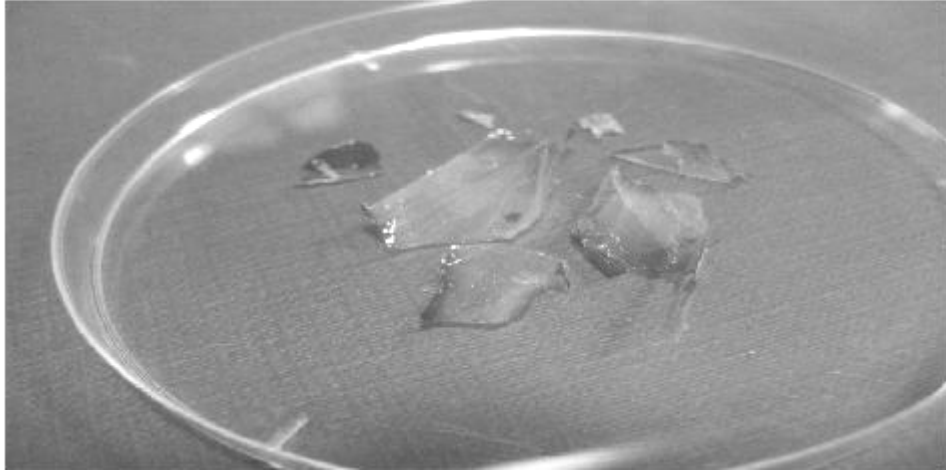


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030763

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.05.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	H. M. ZAHURUL et al., "Chemical investigation on thermally polymerized aleuritic acid", J. Bangladesh Acad. Sci., 2000, vol. 24, nº 2, páginas 171-177.	1,4-11
X	J. A. HEREDIA-GUERRERO et al., "Synthesis and characterization of a plant cutin mimetic polymer", Polymer, 2009, vol. 50, nº 24, páginas 5633-5637.	11-20
X	J. J. BENITEZ et al., "Self-assembly of carboxylic acids and hydroxyl derivatives on mica. A quantitative AFM study", J. Phys. Chem. C, 2007, vol. 111, páginas 9465-9470.	1-3
X	J. J. BENITEZ et al., "Plant biopolyester cutin: A tough way to its chemical synthesis", Biochim. Biophys. Acta, 2004, vol. 1674, páginas 1-3.	1-3
A	US 2382919 A (W. J. SARTORI) 14.08.1945, todo el documento.	1-23

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
31.10.2011

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C59/105 (2006.01)**C07C69/675** (2006.01)**C08G63/02** (2006.01)**C08F2/36** (2006.01)

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

C07C, C08G, C08F

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

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.10.2011

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 21-23

SI

Reivindicaciones 1-20

NO**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones 21-23

SI

Reivindicaciones 1-20

NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	H. M. ZAHURUL et al., J. Bangladesh Acad. Sci., 2000, vol. 24, nº 2, páginas 171-177.	
D02	J. A. HEREDIA-GUERRERO et al., Polymer, 2009, vol. 50, nº 24, páginas 5633-5637.	
D03	J. J. BENITEZ et al., J. Phys. Chem. C, 2007, vol. 111, páginas 9465-9470.	
D04	J. J. BENITEZ et al., Biochim. Biophys. Acta, 2004, vol. 1674, páginas 1-3.	

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

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de poliéster de polialeurato mediante polimerización en fundido de al menos el ácido aleurítico, opcionalmente en presencia de otros ácidos polihidroxicarboxílicos de cadena larga. La invención también se refiere al producto poliéster de polialeurato obtenido y al uso del mismo para la elaboración de envases utilizables en la industria alimentaria y farmacéutica.

El documento D01 divulga un proceso de polimerización de ácido aleurítico mediante tratamiento térmico del mismo a 160° y 180°C durante un tiempo entre 25 minutos y 3 horas (ver páginas 172 y 174). En el documento se hace referencia a la formación de productos de condensación inter e intramoleculares como consecuencia de la interacción entre el grupo carboxilo y los tres grupos hidroxilo presentes en el ácido aleurítico (ver página 174).

El documento D02 divulga la preparación de poliéster de polialeurato mediante policondensación entre moléculas de ácido aleurítico por tratamiento a 80°-100°C en tolueno y en presencia de ácido dodecibencenosulfónico como catalizador (ver página 5634, apartado 2.2). El polialeurato obtenido presenta unas características técnicas de temperatura de transición vítrea de -1,9°C, módulo de elasticidad de 17 MPa, capacidad de adsorción de agua de 4,0 % y permeabilidad al agua de $2,6 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ (ver página 5635, Apartado 3.3 y página 5637, Apartado 4.2).

A la vista de los documentos citados, se considera que las reivindicaciones 1,4-9,11-20 de la invención no son nuevas (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D03 divulga la formación de biopoliésteres a partir de ácidos carboxílicos de cadena larga polihidroxilados (ácido palmítico, ácido 12-dihidroxiesteárico, ácido 16-hidroxipalmítico, ácido 1,16-hexadecanodioico, ácido aleurítico, etc.) mediante autocondensación espontánea sobre un sustrato sólido (mica) a partir de una solución.

El documento D04 divulga la síntesis de un poliéster con la misma estructura molecular y características que la cutina, polímero amorfo e insoluble formado a partir de ácidos grasos polihidroxilados C16 y C18 entrecruzados mediante enlaces éster. En este caso se condensan monómeros procedentes de cutina natural en tolueno a 60°-65°C, formándose una mezcla que consiste en un 85% de ácido 9,10,16-trihidroxihexadecanoico (ácido aleurítico) y un 7,5% de ácido 16-hidroxihexadecanoico (ver página 3).

Respecto a las reivindicaciones 2 y 3, referentes a la incorporación adicional de otros ácidos polihidroxicarboxílicos de cadena larga en la polimerización del ácido aleurítico, queda divulgado en D03 y D04 la posibilidad de condensar dicho ácido aleurítico con monómeros estructuralmente relacionados (ácido palmítico, ácido 12-dihidroxiesteárico, ácido 16-hidroxipalmítico, ácido 1,16-hexadecanodioico, etc.) para la formación de poliésteres y, por tanto, se considera que no implica actividad inventiva. Además, hay que señalar que en la descripción no se encuentran recogidos ejemplos en los que se incorporen estos compuestos.

En cuanto a la reivindicación 10, relativa a la molturación del compuesto previo al calentamiento, se considera una práctica habitual en procesos de síntesis química y por tanto no implica actividad inventiva.

Por lo tanto, las reivindicaciones 2,3,10 de la solicitud se considera que carecen de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que describan el uso del poliéster de polialeurato para la fabricación de envases biodegradables utilizables para alimentos, bebidas o principios activos como se menciona en la invención.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 21-23 de la solicitud es nueva, se considera que implica actividad inventiva y que tiene aplicación industrial (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).