

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 931**

21 Número de solicitud: 201230662

51 Int. Cl.:
C08B 15/00 (2006.01)
D21C 5/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **03.05.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.07.2012

71 Solicitante/s:
SAICA PACK, S.L.
San Juan de la Peña, 144
50015 Zaragoza, ES

72 Inventor/es:
GONZÁLEZ ALONSO, Susana;
GONZÁLEZ ÁLVAREZ, Azucena;
MENA DÍAZ DE CORCUERA, Alberto;
JIMÉNEZ CABALLERO, Miguel Ángel;
GONZÁLEZ MIGUEL, Pablo y
CRESPO MIÑANA, Ana Cristina

74 Agente/Representante:
Hernández Hernández, Carlos

54 Título: **Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada a partir de papel recuperado**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada a partir de papel recuperado. Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada que partiendo de una materia prima consistente en papel reciclado o recuperado comprende las etapas de, tratamiento mediante hidrólisis con ácido sulfúrico, y tratamiento posterior que comprende: lavado y centrifugado, neutralización con CaCO_3 , aplicación de ultrasonidos y centrifugado. Puede alternativamente someterse a un pretratamiento mediante la inmersión de la materia prima en una dilución con ácido acético, en una concentración de entre 10% al 50% en volumen. Gracias al procedimiento descrito se consigue obtener celulosa nanodispersada a partir de papel reciclado con características similares a la celulosa nanodispersada obtenida a partir de celulosa virgen, mediante un procedimiento más económico, sencillo, menos agresivo para las fibras, y con un nivel de pureza tal que es susceptible de ser utilizado como refuerzo en papel o polímeros.

ES 2 384 931 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada a partir de papel recuperado

5 OBJETO DE LA INVENCION

Es objeto de la presente invención, tal y como el título de la invención establece, un procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada a partir de papel recuperado.

10 Caracteriza a la presente invención, tanto la materia prima de partida como las características técnicas de algunas de las etapas, de manera que todas las características en conjunto permiten obtener celulosa nanodispersada a partir de papel recuperado.

15 Por lo tanto, la presente invención se circunscribe dentro del ámbito de los procedimientos de obtención de celulosa nanodispersada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20 En el estado de la técnica son conocidos diferentes documentos que describen diferentes procedimientos de obtención de celulosa nanodispersada.

25 En la patente WO2011114005, se divulga un proceso de preparación de celulosa nanocrystalina en presencia de un ácido, más específicamente está relacionado con un proceso en el que la celulosa se hidroliza en presencia de un ácido en fase gaseosa (HCl ó HNO₃) mientras que el contenido de humedad está entre 1% y el 80%, siendo sometido a un tratamiento posterior no limitado a: dispersión, ultrasonidos, triturado, molienda, dispersión en agua con agentes dispersantes.

30 En la patente WO2010/127451 se divulga celulosa sulfatada cristalina y su proceso de producción a partir de hidrólisis con ácido sulfúrico de la celulosa, describiendo también la producción de celulosa sulfatada cristalina y materiales celulósicos.

35 Otro documento que describe la obtención de celulosa nanodispersada es el documento WO9521901 que se refiere a cristales líquidos solidificados de celulosa con propiedades ópticas variables, en que la celulosa se obtiene mediante un proceso de hidrólisis con ácido sulfúrico de concentración menor del 72% y temperatura entre 30°C y 60°C, con un tiempo entre 5 minutos y dos horas.

40 En todos los documentos mencionados la materia prima es material procedente de la madera, como en la patente WO2011114005, o celulosa bacteriana o de tunicados, o celulosa microcrystalina como en la patente WO2010127451, o materiales celulósicos como pasta de madera, algodón o celulosa bacteriana como en la patente WO9521901.

45 Sin embargo, en ninguna de las patentes anteriores se describe un procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada que parta de papel recuperado, obteniendo una celulosa nanodispersada que tenga unas características similares a la obtenida a partir de celulosa virgen.

En todos los procesos descritos en la patentes del estado de la técnica, tras la obtención de la celulosa, se somete a un tratamiento posterior de diálisis con membranas de ultra-filtración o bien mediante neutralización con NaOH. Este tratamiento posterior presenta como características:

- 50
- a) los procesos de diálisis son caros y largos, ya que precisan membranas de ultrafiltración, además de ser procesos difíciles de escalar industrialmente.
 - b) precisan múltiples etapas de lavado y centrifugado que son procesos caros y largos en el tiempo.
 - c) el NaOH, como agente neutralizador es agresivo.
 - d) todos los procedimientos descritos precisan de un procesado final de purificación.
- 55

60 Por lo tanto, se busca desarrollar un procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada que no sea tan caro de obtener, sea susceptible de ser escalado industrialmente, donde además se busca en lo posible eliminar el procesado final de purificación, reducción o eliminación de las múltiples etapas de lavado y centrifugado que son procesos caros y largos en el tiempo, donde además se parte de una materia prima recuperada, desarrollando un procedimiento como el que a continuación se describe y queda recogido en su esencialidad en la reivindicación primera.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

65 La invención tiene por objeto un procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada obtenida a partir de papel recuperado. La característica distintiva respecto del estado de la técnica, no reside únicamente en el hecho

de que se parta de papel recuperado, que podría considerarse como algo evidente para un técnico en la materia, como fuente de material celulósico, sino en las etapas a las que ha tenido que ser sometido dicha materia prima con objeto de conseguir celulosa nanodispersada con características similares a la obtenida a partir de celulosa virgen.

5

Para ello, se hace necesario someter a la materia prima a un procedimiento que comprende:

- 10
- 1) una primera etapa de tratamiento mediante hidrólisis con ácido sulfúrico, y
 - 2) una segunda etapa de tratamiento posterior que comprende:
 - lavado y centrifugado
 - neutralización con CaCO₃
 - aplicación de ultrasonidos
 - centrifugado

15 Gracias a la utilización de CaCO₃ como agente neutralizador se consigue:

- 20
- a) la eliminación de la etapa de diálisis, utilizada en el estado de la técnica, en la que se utilizan las membranas de ultrafiltración que son procesos caros y largos en el tiempo y que presentan dificultad a la hora de su escalado industrial.
 - b) la eliminación de parte de las múltiples etapas de lavados y centrifugados que también son procesos caros y largos en el tiempo.
 - c) reducir la agresividad producida en la celulosa cuando se aplica NaOH.
 - d) eliminación de una etapa posterior de purificación del producto obtenido, ya que el CaCO₃, es utilizado como refuerzo en los productos en los que serían susceptible de aplicar el producto como refuerzo
- 25 como por ejemplo: polímeros, papel....

Podría argüirse, como contrapunto, la posible presencia de un exceso de CaCO₃, pero sin embargo dicho exceso se puede neutralizar con un ácido débil como puede ser el acético.

30 La utilización de los procesos de diálisis en los procedimientos del estado de la técnica tiene por objetivo conseguir un proceso ultrapuro, pero con la utilización del CaCO₃, como agente neutralizador, si bien no se consigue un producto ultrapuro, sigue siendo susceptible de ser utilizado como refuerzo, bien en papel, bien en polímeros.

35 Opcionalmente, y de manera complementaria es posible realizar un pretatamiento anterior de la materia prima con ácido acético.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

40 Para la realización preferente de la invención, en la primera etapa de tratamiento mediante hidrólisis con ácido sulfúrico, la hidrólisis tiene lugar con una concentración del ácido de entre 45% a 65% en peso, a una temperatura de 45°C a 65°C, donde el tiempo de ataque está comprendido de 30 a 150 minutos y el volumen de ácido a utilizar de 10 a 20ml por gramo de pasta. Siendo unos posibles valores preferentes de realización: temperatura del orden de 45°C y con una concentración del orden de 65% en peso, y durante un tiempo

45 alrededor de 114 minutos.

Para la segunda etapa de tratamiento posterior, en una posible forma de realización, el lavado y centrifugado se realiza durante dos ciclos, mientras que el centrifugado se realiza en dos etapas:

- 50
- 1) una primera etapa de centrifugado a una velocidad de rotación que permita tomar el sobrenadante, que estaría en el orden de 500 rpm.
 - 2) una segunda etapa que permitiría tomar el precipitado, que estaría del orden de 4000 rpm, durante un tiempo aproximado de 20 minutos, teniendo presente que a más velocidad de rotación menor tiempo de exposición a este segundo centrifugado.
- 55

La dilución de ácido acético en la que se sumerge la materia prima en el pretratamiento, en caso de que tenga lugar, tendrá una dilución de ácido acético en volumen de entre el 10% al 50% pudiendo incluso emplearse diluciones menores o mayores, dependiendo del tiempo que la materia prima esté inmersa en la dilución. A menor dilución mayor tiempo de inmersión y viceversa.

60

El tiempo que permanece inmersa la materia prima en la dilución de ácido acético será inverso a la concentración de ácido acético en la dilución, indicando simplemente como referencia y no valor limitativo, que para una dilución al 35% en volumen de ácido acético, el tiempo conveniente que está sumergida la materia prima es de 20 minutos.

65

En ningún caso los datos de la dilución de ácido acético y el tiempo necesario que la materia prima está sumergida deben ser tomados como limitativos, siendo ajustados según conveniencia y teniendo en cuenta la relación inversa de ambos, pudiéndose llegar a valores más precisos tras la caracterización de la celulosa obtenida analizando las características físico-químicas.

5

Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como la manera de ponerla en práctica, se hace constar que, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba, siempre que no altere, cambie o modifique su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada caracterizado porque partiendo de una materia prima consistente en papel reciclado o recuperado comprende las etapas de:
- 5 1) una primera etapa de tratamiento mediante hidrólisis con ácido sulfúrico, y
 2) una segunda etapa de tratamiento posterior que comprende:
 - lavado y centrifugado
 - neutralización con CaCO₃
10 - aplicación de ultrasonidos
 - centrifugado
- 2.- Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada, según la reivindicación 1, caracterizado por que la hidrólisis tiene lugar con una concentración del ácido de entre 45% a 65% en peso, a una temperatura de 45°C a 65°C, donde el tiempo de ataque está comprendido de 30 a 150 minutos y el volumen de ácido a utilizar de 10 a 20ml por gramo de pasta.
- 15
- 3.- Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada, según la reivindicación 1, caracterizado por que la hidrólisis tiene lugar a una temperatura del orden de 45°C y con una concentración del orden de 65% en peso, y durante un tiempo alrededor de 114 minutos.
- 20
- 4.- Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada, según la reivindicación 1, caracterizado por que el lavado y centrifugado se realiza durante dos ciclos.
- 5.- Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada, según la reivindicación 1, caracterizado por que el centrifugado se realiza en dos etapas:
- 25 1) una primera etapa de centrifugado a una velocidad de rotación que permita tomar el sobrenadante.
 2) una segunda etapa que permitiría tomar el precipitado.
- 30
- 6.- Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada, según la reivindicación 5, caracterizado por que la primera etapa de centrifugado se realiza a una velocidad del orden de 500 rpm.
- 7.- Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada, según la reivindicación 5, caracterizado por que la segunda etapa de centrifugado se realiza a una velocidad que estaría del orden de 4000 rpm, durante un tiempo aproximado de 20 minutos, teniendo presente que a más velocidad de rotación menor tiempo de exposición a este segundo centrifugado.
- 35
- 8.- Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se somete a la materia prima a una etapa de pretratamiento mediante la inmersión en una dilución con ácido acético.
- 40
- 9.- Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada, según la reivindicación 8, caracterizado por que el ácido acético presenta una dilución en volumen de ácido acético comprendida en un rango de entre 10% al 50%.
- 45
- 10.- Procedimiento de obtención de celulosa nanodispersada, según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que el tiempo que permanece la materia prima en la dilución de ácido acético es inverso a la concentración de ácido acético en la dilución, a menor concentración de ácido acético en la dilución mayor tiempo de inmersión y viceversa.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201230662

②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.05.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C08B15/00** (2006.01)
D21C5/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	Base de datos WPI, semana 201128, Thomson Scientific, Londres GB, [recuperado el 21.06.2012] Recuperado de EPOQUE, nº de acceso:2011-c50517[28] & CN 101942102 A (UNIV SOUTHEAST) 12.01.2011	1-7
Y		8-10
Y	ES 2041828 T3 (ACETOCELL) 01.12.1993, página 2, líneas 8-14; reivindicación 1.	8-10
A	Base de datos WPI, semana 201155, Thomson Scientific, Londres, GB, [recuperado el 21.06.2012] Recuperado de EPOQUE, nº de acceso 2011-H90397[55] & CN 102080342 A (SHAN-N) 01.06.2011	1-10

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
29.06.2012

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

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

C08B, D21C

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, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.06.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 8-10	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-10	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	Base de datos WPI, semana 201128, Thomson Scientific, Londres GB, [recuperado el 21.06.2012] Recuperado de EPOQUE, nº de acceso:2011-c50517[28] & CN 101942102 A (UNIV SOUTHEAST) 12.01.2011	
D02	ES 2041828 T3 (ACETOCELL)	01.12.1993

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 presente invención es un procedimiento para la obtención de celulosa nanodispersada que comprende una primera etapa de hidrólisis de la materia prima (que en este caso es papel reciclado) con ácido sulfúrico y una segunda etapa de tratamiento que comprende un lavado y centrifugado, neutralización con carbonato cálcico, aplicación de ultrasonidos y centrifugado.

El documento D1 divulga un procedimiento para la preparación de nanocelulosa que comprende la etapa de hidrólisis de la celulosa con ácido sulfúrico, lavado con separación de la capa líquida, filtración, neutralización con una mezcla de carbonato y bicarbonato de sodio, centrifugado y aplicación de ultrasonidos para obtener la dispersión coloidal.

Por lo tanto, las características técnicas de la invención tal y como están recogidas en las reivindicaciones 1 a 7 de la presente solicitud derivan directamente del documento D1 y dichas reivindicaciones no son nuevas ni tienen actividad inventiva. (Art 6.1 y 8.1 LP).

En cuanto a las reivindicaciones 8 a 10, relativas al pretratamiento de la materia prima mediante inmersión en una dilución con ácido acético, carecen de actividad inventiva ya que es ampliamente conocido en el estado de la técnica el uso del ácido acético en tratamientos para la desintegración química de la materia prima con objeto de obtener celulosa (ver documento D2, página 2, lín. 8-14).(Art.8.1 LP)