

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 318**

51 Int. Cl.:  
**D21C 9/08** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09791182 .0**
- 96 Fecha de presentación: **05.08.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2326766**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2011**

54 Título: **Formación de pulpa de aditivos para una reducción de resina de pulpa kraft**

30 Prioridad:  
**15.08.2008 US 189180 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.10.2012**

73 Titular/es:  
**Hercules Incorporated  
Hercules Plaza 1313 N. Market Street  
Wilmington, DE 19894-0001, US**

72 Inventor/es:  
**SHAROYAN, Davit, E.**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

**ES 2 388 318 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

Formación de pulpa de aditivos para una reducción de resina de pulpa kraft

5 **Campo de la invención**

La invención se relaciona con un método para reducción de triterpeno o resina triterpenoide en una corteza y astillas de madera, durante cocción de Kraft.

10 **Antecedentes de la invención**

15 La remoción de brea y resina es muy importante para proceso de formación de pulpa. Si no se remueven efectivamente la brea y resina se pueden crear problemas de ensuciamiento durante o después de la formación de pulpa y lavado, ocasionar consumo aumentado de agente(s) blanqueadores, y/o formar depósitos posteriormente en las superficies del equipo para fabricar papel.

20 La eliminación de resina de madera de abedul en formación de pulpa Kraft es especialmente difícil debido a que el abedul contiene cantidades elevadas de componentes no saponificables, la betulina siendo un componente no saponificable mayor. La betulina es un alcohol de triterpenilo pentacíclico que ocurre naturalmente encontrado en madera de abedul y constituye hasta 35 % de la corteza de abedul. La betulina tiene un punto de fusión a 256 °C, que es significativamente superior a aquellos de muchos otros componentes de brea. Es casi insoluble en agua y químicamente bastante no reactivo. No se disuelve completamente durante el proceso de digestión de Kraft y puede crear problemas de deposición en el proceso de elaboración de papel.

25 Una forma de aliviar el problema es remover la corteza completamente del abedul antes de la cocción Kraft. El descortezado, sin embargo, conduce a pérdida de madera y reducción de rendimiento. Como tal, es más deseable usar un aditivo digestor para reducir la betulina en la pulpa durante la cocción de Kraft. Esto tiene el beneficio de deposición de betulina disminuida y rendimiento de pulpa aumentado con relación al proceso de descortezado actual.

30 El problema de eliminación de resina de abedul ha sido conocido durante muchos años, y el único método establecido al formar pulpa, principalmente empleado en molinos escandinavos, es la adición de resina líquida o jabón de resina de trementina a astillas antes del proceso de cocción. Black y col., Pitch Control, Wood Resin and Deresination, TAPPI Press, Capítulo 8 (2000) y Dunlop-Jones y col., Journal of Wood Chemistry and Technology, 9 (3), 365-386 (1989) enseña que la resina líquida aumenta la cantidad de saponificables, incrementando de esta manera la relación de resina de madera saponificable a no saponificable, que a su vez ayuda a emulsionar los no saponificables e impulsarlos hacia licor negro.

40 La resina líquida o Japón de resina líquida se ha usado durante muchos años para reducción de betulina en la formación de pulpa Kraft de abedul. Sin embargo, este método es moderadamente efectivo; removiendo solo aproximadamente 50 % de betulina cuando se usa resina líquida a un nivel de 10-30 lb/tonelada de pulpa secada en honor (OD). La adición de resina líquida se practica junto con descortezado efectivo que conduce a una pérdida de madera parcial.

45 El efecto de dispersantes sintéticos también se ha investigado. Por ejemplo, un surfactante de ácido dodecil-bencen-sulfónico a carga de 0,5 % tiene el mismo efecto de eliminación de resina en madera de abedul que 3 % de resina líquida de madera suave (E.L. Black y H. Allen "Pitch Control, Wood Resin and Deresination", TAPPI press, capítulo 8, 2000). Sin embargo, las restricciones de costo han impuesto limitaciones para aplicaciones comerciales.

50 El documento WO 2007/064606 A1 se dirige a métodos de reducción del contenido en cera de la materia prima de pulpa mediante un tratamiento con un agente de aglomeración de cera, seguido por la eliminación de las partículas de cera. El agente de aglomeración de cera comprende un aceite mineral, un polibuteno, un hidrocarburo alifático a base de petróleo, un alcohol sintético, un aceite vegetal, o un derivado de éster de un aceite vegetal.

55 El documento US 2716058 A da a conocer que el contenido en resina de las pulpas de madera puede reducirse en gran medida mediante la adición de un agente de eliminación de resina que consiste en los productos de condensación del óxido de etileno con varias sustancias orgánicas.

El documento WO 2008/028960 A1 se refiere a un proceso para la eliminación de resina de la pulpa, así como al uso del dióxido de carbono o de un compuesto de (bi)carbonato para la eliminación de resina de la pulpa.

60 Hay enseñanzas respecto al aislamiento de betulina de la corteza para formulaciones médicas y cosméticas. Este interés se deriva del hecho de que la betulina y sus derivados demuestran propiedades antivirales, anti-cáncer y antiinflamatorias fuertes y se han estudiado extensamente para sus aplicaciones farmacéuticas. Por ejemplo, ver P.A. Krasutsky, "Birth Bark Research and Development", Natural Product Reports, v. 23, 2006, pág. 919-942; R.U. Pat n.º 2291684; Pat. de EE.UU. n.ºs 6.890.533, 6.656.970 B2, 7.198.808 y 6.689.767; y Sol. de Pat. de EE.UU. n.º 2003/0109727 A1.

65 Se ha sabido previamente que aceites vegetales se pueden usar para remoción de brea y resina, v. gr., ver Patente

de Reino Unido n.º 1.466.502. Sin embargo, estos no mencionan los efectos de betulina y componentes de tipo betulina.

### Compendio de la invención

La presente invención se relaciona con composiciones y métodos para la remoción de triterpeno y resina triterpenoide de astillas de madera procesadas en un proceso de formación de pulpa Kraft. Los métodos comprenden combinar astillas de madera, licor de formación de pulpa Kraft, un aceite de triglicérido, o derivados de alquilo del mismo; y al menos uno de a) surfactantes a base de poli(alquilenglicol) o b) jabón de resina de trementina, resina líquida; o mezclas de los mismos, y cocer la mezcla resultante en un proceso de formación de pulpa Kraft.

En una realización preferida, la presente invención se relaciona con un método para reducir triterpeno y resina triterpenoide de pulpa Kraft que comprende combinar astillas de madera, licor de formación de pulpa Kraft, aceite de triglicérido o sus derivados de alquilo, y uno o más compuestos en la categoría a) o categoría b), o mezclas de los mismos, en el que los compuestos de la categoría a) comprenden (surfactantes basados de poli(alquilenglicol)), en el que los compuestos de la categoría b) comprenden resina de trementina, jabón de resina de trementina, resina líquida, o jabón de resina líquida, o derivados de los mismos, y cocer la mezcla resultante en un proceso de formación de pulpa Kraft.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención describe composiciones y métodos para la remoción de resina, tal como triterpeno y triterpenoide, de astillas de madera procesadas en un proceso de formación de pulpa Kraft. Más específicamente, la invención describe métodos que comprenden combinar astillas de madera, licor de formación de pulpa Kraft, una cantidad efectiva de un aceite de triglicérido, o derivados de alquilo del mismo, y al menos uno de a) surfactantes basados en poli(alquilenglicol) o b) jabón de resina de trementina, resina, líquida, o mezclas de los mismos, y cocer la mezcla resultante en un proceso de formación de pulpa Kraft.

Mediante "aceite de triglicérido", se define que significa aceites de fuentes de planta; ejemplos incluyen, pero no están limitados a aceite de frijol de soja, aceite de maíz, aceite de colza y mezclas de los mismos y lo semejante.

Los "derivados alquilo" de aceite de triglicérido se define que significa el derivado de éster que resulta de transesterificación del aceite de triglicérido con un alcohol; v. gr., ésteres de ácido graso que resultan de la transesterificación de aceite de frijol de soja con metanol o etanol. Ejemplos de ésteres de aceite de triglicérido incluyen pero no están limitados a éster de alquilo de aceite de frijol de soja, éster de alquilo de aceite de maíz, y éster de aceite de colza.

Mediante "jabón de resina de trementina" se define que es un producto de neutralización de composición de ácido de resina que ocurre naturalmente que comprende una cadena de alquilo lineal, ramificada o cíclica, con al menos un enlace insaturado, y funcionalidad de ácido carboxílico única.

Mediante "resina líquida", se define como un subconjunto de resina que comprende una mezcla de ácidos grasos y ácidos de resina así como algo de esteroles, alcoholes grasos e hidrocarburos. Los ácidos de resina son típicamente productos secundarios aislados del proceso de formación de pulpa Kraft.

Mediante "surfactantes basados en poli(alquilenglicol)" se pretende que defina composiciones que comprenden unidades de alquilenglicol en los que una parte de la composición es hidrofóbica y una parte es hidrofílica. Ejemplos de surfactante basado en poli(alquilenglicol) son éster de alquilo de poli(etilenglicol), éter de alquilo de poli(etilenglicol), homo- y copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, o ésteres o éteres de alquilo de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno). Otros ejemplos incluyen derivados etoxilados de alcoholes primarios, tales como dodecanol, alcoholes secundarios, óxido de poli(propileno), derivados de los mismos, éster de fosfato etoxilado de alcohol de tridecilo, y los semejantes.

De acuerdo con la presente invención, un aditivo de reducción de triterpeno y triterpenoide o una combinación de aditivos se combinan con las astillas junto con licor blanco o combinación de licor blanco y licor negro. El orden mediante el que las astillas, licos y aditivo(s) se añaden no es importante, sin embargo es deseable mezclar los aditivos con licor blanco para mejor mezcla y distribución. El uso de este método resulta en un aumento en el rendimiento de pulpa y permite usar astillas de madera que no se han descortezado.

El peso acumulativo total de aditivos reductores de triterpeno y triterpenoide usados en la presente invención es típicamente de alrededor de 2 lb/tonelada (1 g/kg) de pulpa seca a 20 lbs/tonelada (810 g/kg) de pulpa seca. La cantidad preferible es de alrededor de 2,5 lb por tonelada (1,5 g/kg) a 10 lb/ton (5 g/kg). Preferible es menos de 10 lb/tonelada (5 g/kg) de aditivo usado.

El tiempo de cocción de proceso Kraft, presión y temperatura pueden variar dependiendo de preferencias de ajuste de molino de pulpa. Por ejemplo, las condiciones de cocción típicas para un molino Kraft serían 25-35 % de sulfidez, 160-170 °C para temperatura de cocción máxima, 15-20 % para % de álcali activo, y varias horas para un tiempo de cocción. Es preferible que la temperatura en el Molino Kraft sea entre 140 °C a 170 °C. Es preferible que el tiempo de cocción sea de alrededor de 1 a alrededor de 5 horas. El % de álcali activo se define como una relación en masa de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio (expresado sobre base de Na<sub>2</sub>O) sobre masa de madera seca de horno (OD). El % de sulfidez se define como una relación de masa de sulfuro de sodio sobre la suma de sulfuro de sodio y masas de hidróxido de sodio, en el que todas las masas se expresan sobre la base de Na<sub>2</sub>O.

De acuerdo con la presente invención, se encontró que la aplicación de aceite de triglicérido y/o sus derivados alquilo, de preferencia aceite de frijol de soja y/o éster metílico de aceite de frijol de soja, permita la extracción efectiva de triterpeno o resina triterpenoide de astillas de madera en el proceso de formación de pulpa Kraft. La eliminación parcial o completa de descortezado aumenta el rendimiento de pulpa. También se ha encontrado además que la reducción de triterpeno o triterpenoide se puede mejorar cuando el aceite de triglicérido y/o sus derivados de alquilo, de preferencia el aceite de frijol de soja y/o éster metílico de aceite de frijol de soja, se combina con el jabón de resina de trementina, resina líquida, surfactante, o combinaciones de los mismos.

En una realización de la invención, el triterpeno o triterpenoide es betulina de corteza de abedul.

De acuerdo con la presente invención, un número de aditivos disminuye el triterpeno o triterpenoide, tal como betulina, en pulpa durante cocción de Kraft. Mientras que no se está limitado por la teoría, se cree que los aditivos de la presente invención funcionan ya sea mediante mejor penetración de licor blanco y aditivos hacia las astillas de madera, estabilización de partículas de triterpeno o triterpenoide en licor negro, o una combinación de los mismos, reduciendo de esta manera el contenido de triterpeno o triterpenoide en la pulpa.

La reducción de triterpeno o triterpenoide se mejora significativamente mezclando aceite de frijol de soja o éster metílico de frijol de soja con un surfactante de peso molecular promedio superior o un polietilenglicol de cadena más larga tal como por ejemplo, surfactante MAPEG 600 DOT. Las explicaciones posibles incluyen, pero no se limitan a mejora de la solubilidad de aceite en licor negro, mejoramiento de penetración de licor y aditivos en astillas, o una combinación de ambos. La longitud de la cadena de polietilenglicol es un factor importante en la eliminación de resina, con PEG-600 siendo considerablemente más efectivo que los PEGs de peso molecular bajo.

Es preferible cuando se usa un surfactante basado en poli(alquilenglicol) en la invención que el surfactante mayor que tiene un promedio de 9 unidades de etilenglicol, de preferencia mayor que un promedio de 10 unidades de etilenglicol.

La presente invención se puede usar para mejora en la eliminación de resina de fuentes de madera tal como abedul, eucalipto y madera dura tropical. Estos incluyen la eliminación de resina de eucalipto para reducir niveles de β-sitosterol (por ejemplo, 140 °C), otro tipo de alcohol de triterpeno estructuralmente similar a la betulina.

La presente invención se puede usar para la eliminación de resina de maderas duras tropicales para reducción de resina damara. La resina damara es una mezcla compleja de triterpenoides con esqueletos tetracíclico y pentacíclico y sesquiterpenos. Algunos de estos triterpenos ocurren como derivados de ácido, otros como alcoholes, ésteres o cetoderivados. Una parte de resina damara aparece como polisesquiterpenos de peso molecular superior (de 1.000 a 10.000), conocidos como β-reseba. Los puntos de fusión de los componentes damara, como en el caso de betulina son bastante elevados; varían de 80 °C a tan alto como 320 °C.

La presente invención se describirá ahora con referencia a un número específico de ejemplos que deben considerarse como ilustrativos y no restrictivos del alcance de la presente invención.

#### EJEMPLOS

Las composiciones de la presente invención se evaluaron por su capacidad en extraer betulina de astillas de abedul de la siguiente manera. Las astillas de abedul (19,8 g) se mezclan con corteza de abedul (0,2 g) se mezclaron con un licor blanco sintéticamente hecho (una solución acuosa de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, 75 g) y opcionalmente una composición de la presente invención y se cocieron en una bomba Parr Modelo 4750 a 180 °C durante 5 horas a una sulfidez de 25 % y carga de álcali activo de 20 %. Posteriormente, los contenidos de la bomba Parr se enfriaron a 100 °C y luego se filtraron a través de un filtro de pintura de malla media (con tamaño de poros de alrededor de 120 micrones) mientras que están calientes.

Para determinar el contenido de betulina que permanece con la pulpa, la pulpa aislada se lavo dos veces con agua a 80 °C (1.500 ml) luego se secó en un horno a 60 °C y un flujo de nitrógeno de 15 CFHS hasta que el contenido de humedad fue < 5 % en peso. Una muestra de la pulpa secada al horno (1 g) se extrajo luego con acetona a reflujo (150 ml) durante 4 horas. Una alícuota del extracto de acetona (2 ml) luego se secó y analizó mediante cromatografía de gas de acuerdo con el método de Bergelin y col., "Evaluation of methods for extraction and analysis of Wood resin in birch kraft pulp" (Evaluación de métodos para extracción y análisis de resina de madera en pulpa kraft de abedul), Nordic Pulp and Paper Research Journal, Vol. 18, n.º 2, 2003, pág.129-133.

5 La eficacia de las composiciones de la presente invención se determinó comparando los resultados de conducir el experimento con la composición contra un experimento de modelo conducido ausente de cualesquiera composiciones de la presente invención. El Cuadro 1 resume estos experimentos, un tratamiento de marca de banco de jabón de resina de trementina (Dresinate® X Japón de trementina, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE, EE.UU.) se proporcionó para comparación. Los resultados se reportan como la reducción de nivel de betulina en la pulpa en los que 0 % es igual al modelo. El dato presentado es un promedio de 4 cocciones por ejemplo.

10 CUADRO 1

Ejemplo	Tratamiento	lb/tonelada	Resultado
Comp. 1	Jabón de resina de trementina	10,0	6,3
Comp. 2	Éster metílico basado en aceite de frijol de soja	4,5	0,7
	Dioleato PEG (400)		0,5
Comp. 3	Aceite de frijol de soja	5,0	7,1
Comp. 4	Éster metílico basado en frijol de soja	5,0	8,0
5	Aceite de frijol de soja	2,7	9,4
	Ditalato de PEG (600)	0,3	
	Jabón de resina de trementina	5,0	
6	Éster metílico basado en aceite de frijol de soja	2,7	10,8
	Ditalato de PEG (600)	0,3	
	Jabón de resina de trementina	5,0	
7	Éster metílico basado en aceite de frijol de soja	4,5	12,2
	Ditalato de PEG (600)	0,5	
8	Aceite de frijol de soja	4,5	14,6
	Ditalato de PEG (600)	0,5	
9	Aceite de frijol de soja	3,0	16,9
	Jabón de resina de trementina	5,0	

Aceite de frijol de soja, disponible de ADM, Decatur, IL, EE.UU.  
 Éster metílico basado en frijol de soja (Soygold® 1000, disponible de Ag Processing Inc., Omaha, Nebraska, EE.UU.)  
 Dioleato de PEG (400) (MAPET® 400DO, disponible de BASF, Florham Park, NJ)  
 Ditalato de PEG (600) (MAPEG® 600DOT, disponible de BASF, Florham Park, NJ).

15 El dato indica que mayores cantidades de triterpeno o triterpenoide se remueven cuando se usa el método de la invención de lo que se habría esperado. Por ejemplo, cuando el ejemplo 9 muestra un régimen de remoción de 16,9 % con un total de 8 lb/tonelada cargada en comparación con 10 lbs/tonelada de jabón de resina de trementina con un resultado de 6,3 % o 5 lbs/tonelada de aceite de frijol de soja con un resultado de 7,1 %. Combinando el jabón de resina de trementina con aceite de frijol de soja a una carga de 8 lbs por tonelada se esperaría un resultado de no más de alrededor de 7 %. Combinando el aceite de frijol de soja con surfactantes basados en poli(alquilenglicol) muestra resultados inesperados similares que el derivado de ácido graso de aceite de frijol de soja.

20 Mientras que la presente invención se ha descrito con respecto a realización particular de la misma, es evidente que numerosas otras formas y modificaciones serán evidentes a aquellos expertos en el ramo. La invención descrita en esta solicitud generalmente debe considerarse que cubre todas estas formas evidentes y modificaciones, que están dentro del verdadero alcance de la presente invención.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para reducir la resina de pulpa Kraft que comprende combinar astillas de madera, licor de formación de pulpa Kraft y al menos un aceite de triglicérido o éster de alquilo de aceite de triglicérido, y uno o más compuestos en la categoría a) o categoría b), o mezclas de los mismos;
- 10 a) surfactante basado en poli(alquilenglicol)  
b) resina de trementina, jabón de resina de trementina, resina líquida, jabón de resina líquida, o derivados de los mismos; y
- 10 cocer la mezcla resultante en un proceso de formación de pulpa Kraft.
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el aceite de triglicérico o éster de alquilo de aceite de triglicérido comprende al menos uno de aceite de frijol de soja, un derivado de ácido graso de aceite de frijol de soja, o mezclas de los mismos.
- 20 3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aceite de triglicérido es aceite de frijol de soja.
- 20 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el éster de alquilo de aceite de triglicérido es éster de alquilo de aceite de frijol de soja.
- 25 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el surfactante basado en poli(alquilenglicol) comprende éster de alquilo de poli(etilenglicol), éter de alquilo de poli(etilenglicol), homo- y copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, o éster o éter de alquilo de poli(óxido de etileno-c-óxido de propileno).
- 30 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el éster de alquilo de poli(etilenglicol) es ditalato de poli(etilenglicol), o dioletado de poli(etilenglicol).
- 30 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el éster de alquilo de poli(etilenglicol) tiene al menos 9 unidades de etilenglicol.
- 35 8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la astilla de madera se selecciona del grupo que consiste en abedul, eucalipto, madera dura tropical y mezclas de los mismos.
- 35 9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las astillas de madera comprenden astillas de madera de abedul.
- 40 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el uno o más compuestos en la categoría a) o en la categoría b) comprende al menos un surfactante a base de poli(alquilenglicol).
- 45 11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el uno o más compuestos en la categoría b) se selecciona del grupo que consiste en resina de trementina, jabón de resina de trementina o derivados de los mismos.
- 45 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el uno o más compuestos en la categoría b) se selecciona del grupo que consiste en resina líquida, jabón de resina líquida o derivados de los mismos.