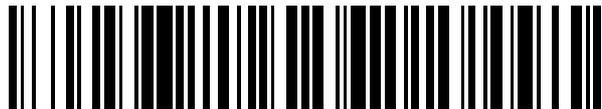


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 529**

51 Int. Cl.:

C08B 15/10 (2006.01)

D21C 9/16 (2006.01)

C08B 15/04 (2006.01)

D21C 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.01.2008 PCT/FR2008/050115**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2008 WO08104651**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2008 E 08761980 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2118144**

54 Título: **Procedimiento de funcionalización de fibras celulósicas de pastas de papel**

30 Prioridad:

14.02.2007 FR 0753244

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

12.01.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**CALAIS, CHRISTOPHE;
LACHENAL, DOMINIQUE y
MORTHA, GÉRARD**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 649 529 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

Procedimiento de funcionalización de fibras celulósicas de pastas de papel

La invención se refiere a un procedimiento de funcionalización de fibras celulósicas de fabricación de papel.

5 La funcionalización consiste en la creación de funciones carbonilo y más particularmente carboxilo, producidas por oxidación de las funciones alcohol presentes de forma natural en los hidratos de carbono, tales como por ejemplo las fibras celulósicas de fabricación de papel o los almidones.

10 El documento WO 92/18542 describe la oxidación de los hidratos de carbono en un medio acuoso alcalino utilizando oxígeno gaseoso y en presencia de un ion metálico seleccionado del Grupo VIII de la Tabla periódica, y de una sustancia que actúa como un ligando del ion metálico. Este documento da a conocer que el ion metálico se introduce preferiblemente en el medio alcalino en forma de sal soluble. Da a conocer, además, que el ligando es preferiblemente una amina polidentada.

El documento US 6136041 divulga el empleo de un aditivo para activar las soluciones de blanqueo de las fibras lignocelulósicas en condiciones oxidantes. Este documento indica que el aditivo se puede seleccionar entre fenantrolinas y polipiridilos.

15 El documento WO 03/080925 describe una etapa de deslignificación y de preblanqueo en la cual el oxígeno se utiliza en asociación con peróxido de hidrógeno en presencia de un complejo de fenantrolina-cobre. El procedimiento de deslignificación y de blanqueo de las pastas de papel químicas consiste en someter las pastas, después de cocción, a varias etapas de tratamiento de deslignificación y/o de blanqueo. Las primeras etapas consisten esencialmente en perfeccionar la deslignificación resultante de la cocción y las etapas siguientes son etapas de blanqueo.

20 Generalmente, la fase de terminación de la deslignificación después de la cocción (también denominada preblanqueo) está constituida por una a dos etapas de deslignificación con reactivos tales como por ejemplo el oxígeno (fase O) o el oxígeno en asociación con peróxido de hidrógeno (fase Op), el dióxido de cloro (fase D) y/o el ozono (fase Z). Al final de las etapas de tratamiento deslignificante, la pasta de papel puede ser sometida a un tratamiento con reactivos alcalinos tales como por ejemplo sosa, lo que permite solubilizar y extraer la lignina degradada (fase de extracción alcalina denominada E). Este tratamiento se puede llevar a cabo en asociación con oxígeno (fase Eo) o en asociación con peróxido de hidrógeno (fase Ep) o en asociación con oxígeno y peróxido de hidrógeno (fase Eop). Este tratamiento también se puede insertar entre las etapas de tratamiento deslignificante.

30 Por último, la etapa o las etapas de blanqueo consisten en someter la pasta deslignificada y preblanqueada a un tratamiento con agentes de blanqueo tales como por ejemplo dióxido de cloro o peróxido de hidrógeno. En general el blanqueo propiamente dicho se refiere a las pastas que tienen un índice kappa ≤ 6 y una blancura ISO ≥ 60 % (es decir, obtenidas después de la deslignificación y el preblanqueo). El índice kappa y la blancura se miden respectivamente según las normas ISO 302 e ISO 2470.

35 El solicitante ha puesto a punto ahora un procedimiento de funcionalización de las pastas de papel según las reivindicaciones 1 y 2.

El complejo de cobre-fenantrolina se puede formar a partir de una sal de cobre y de un ligando fenantrolina. La concentración de fenantrolina está comprendida preferiblemente entre 0,001 y 1 % y ventajosamente entre 0,01 y 0,1 % en peso con respecto a la materia a funcionalizar.

40 La concentración de cobre está comprendida preferiblemente entre 0,0001 y 0,030 % (o 1 y 300 ppm) y ventajosamente entre 0,0001 y 0,015 % (o 1 y 150 ppm) en peso con respecto a la materia a funcionalizar.

La concentración de oxidante está comprendida preferiblemente entre 1 y 20 % y ventajosamente entre 2 y 10 % en peso con respecto a la materia a funcionalizar.

45 Como agente oxidante, se pueden citar especialmente los peróxidos, en particular el peróxido de hidrógeno, los perácidos, en particular el ácido peracético y el ácido perfórmico, el oxígeno, el ozono, el cloro, el dióxido de cloro y el hipoclorito de sodio. El peróxido de hidrógeno se elige ventajosamente como oxidante.

La fenantrolina se selecciona preferiblemente entre la 1,10-fenantrolina, la 4,7-fenantrolina y la 1,7-fenantrolina; la 1,10-fenantrolina es particularmente preferida.

50 Según una primera variante de la invención, el procedimiento comprende al menos una etapa de deslignificación de la materia lignocelulósica seguido por al menos una etapa de blanqueo en el curso de la cual la materia celulósica deslignificada se somete a un tratamiento de agente oxidante en presencia de un complejo de cobre-fenantrolina.

Según una segunda variante de la invención, el procedimiento comprende al menos una etapa de deslignificación de la materia lignocelulósica, al menos una etapa de extracción alcalina, al menos una etapa de blanqueo y al menos

un tratamiento de agente oxidante en presencia de un complejo de cobre-fenantrolina, pudiendo ser realizado este último durante la fase de extracción alcalina y/o durante la etapa de blanqueo.

- 5 El tratamiento del agente oxidante en presencia de un complejo de cobre-fenantrolina se lleva a cabo sobre pasta que tenga un índice Kappa ≤ 6 y una blancura ISO ≥ 60 %, ventajosamente sobre pasta que tenga un índice Kappa $\leq 2,5$ y una blancura ISO ≥ 75 % y más ventajosamente sobre la pasta que tiene un índice Kappa ≤ 2 y una blancura ISO ≥ 80 %.

Los reactivos para la etapa de deslignificación pueden ser oxígeno (fase O) u oxígeno en asociación con peróxido de hidrógeno (fase Op), dióxido de cloro (fase D) y/o ozono (fase Z).

La etapa de blanqueo se puede efectuar en presencia de dióxido de cloro y/o de peróxido de hidrógeno.

- 10 La temperatura de tratamiento por medio de un agente oxidante en presencia de un complejo de cobre-fenantrolina es preferiblemente inferior a 85 °C y está ventajosamente comprendida entre 35 y 65 °C.

La duración de tratamiento depende de la temperatura elegida, y es preferiblemente inferior a 1 hora.

- 15 La consistencia de la pasta durante el tratamiento está comprendida preferiblemente entre 5 y 20 % en peso y el medio de reacción es preferiblemente acuoso. El pH del medio de reacción está ventajosamente comprendido entre 9 y 12.

La presente invención es adecuada para todo tipo de pasta de papel (pasta mecánica, pasta química, pasta reciclada), preferiblemente la pasta de papel química.

- 20 Las pastas de papel químicas o pastas químicas son aquellas obtenidas por la cocción de materias lignocelulósicas especialmente de la madera. Entre las pastas químicas se distinguen, las pastas Kraft o pastas al sulfato, las pastas al sulfito o al bisulfito, las pastas semi-químicas o al sulfito neutro, las pastas después de cocción con un disolvente tal como las obtenidas por los procedimientos ORGANOSOLV (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, vol. A 18, 1991, pages 568 y 569), las pastas de sulfito-antraquinona.

Todos los tipos de madera son adecuados: las maderas blandas, tales como diversas especies de pinos y abetos, las maderas duras como por ejemplo de abedul, chopo, haya y eucalipto.

- 25 Las pastas así funcionalizadas pueden ser reticuladas a continuación para conseguir una mejor resistencia del producto final deseado.

El procedimiento de funcionalización según la presente invención tiene la ventaja de ser incorporado fácilmente en una línea clásica de tratamiento de pastas de papel y permite evitar el empleo de aditivos caros e ineficaces.

Parte experimental

- 30 Las pastas sometidas al tratamiento de agente oxidante en presencia del complejo de cobre-fenantrolina tienen un índice kappa < 1 y una blancura ISO > 85 %. Estas pastas previamente deslignificadas y blanqueadas, son de origen industrial:

- Pasta blanqueada de linteres de algodón (ejemplo 1), constituida casi exclusivamente de celulosa pura y que contiene muy pocas hemicelulosas ($< 0,5$ %)
- 35 • Pasta kraft blanqueada de madera blanda (ejemplos 2, 4 y 5) (mezcla de maderas blandas)
- Pasta kraft blanqueada de madera dura (ejemplos 3 y 6) (mezcla de maderas duras).

Ejemplos 1 a 3

- 40 El agente oxidante utilizado es peróxido de hidrógeno y la cantidad utilizada es de 6 % en peso con respecto a la pasta a tratar. La cantidad del complejo de cobre-fenantrolina utilizada es de 0,1 % en peso con respecto a la pasta a tratar. La consistencia de la pasta es de 6 % en peso y se añadió un 2 % en peso de hidróxido de sodio a la pasta. La temperatura de tratamiento es de 45 °C y la duración es de 20 min.

- 45 Se aplica el siguiente modo operatorio: se dispersa la pasta en agua y después se introduce en una bolsa de plástico. A continuación, se introducen los reactivos y se mezclan con la pasta en el siguiente orden: catalizador (complejo de $\text{Cu}(\text{Phen})_2^{2+}$), solución de sosa, solución de peróxido de hidrógeno, de manera que la fase de funcionalización se efectúa a la consistencia deseada. A continuación, se sella la bolsa y se sumerge en un baño de agua a la temperatura elegida y durante el tiempo elegido.

El contenido de carboxilo medido antes y después de la funcionalización en las condiciones descritas anteriormente se detalla en la tabla 1. Este contenido de carboxilo se mide por el método del azul de metileno (Tappi standard T 237, Wilson WK, Mandel, J. "Determination of Carboxyl in Cellulose" Tappi 44 (2), 131 (1961)).

Tabla 1: Resultados de los ensayos de funcionalización en tres pastas industriales.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Contenido de carboxilo inicial (meq/100 g)	8	8	12
Contenido de carboxilo final (meq/100 g)	25	28	27

Ejemplo 4

5 Se opera como en el ejemplo 3, excepto que la duración es de 50 minutos. El contenido de carboxilo final obtenido es de 45 meq/100 g.

Ejemplos 5-6 (reticulación de las pastas funcionalizadas)

10 Después del tratamiento de funcionalización, las pastas han sido reticuladas por tratamiento térmico a 120 °C en presencia de dihidrogenofosfato de sodio. El ejemplo 5 se refiere a la reticulación de la pasta obtenida en el ejemplo 2, mientras que el ejemplo 6 se refiere a la reticulación de la pasta obtenida en el ejemplo 3. La Tabla 2 muestra las variaciones de las propiedades de las pastas obtenidas después de funcionalización + reticulación. Estas variaciones se dan en % del valor obtenido en ausencia de funcionalización.

Tabla 2: Evolución de las características mecánicas de las pastas reticuladas después de un tratamiento de funcionalización.

	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Volumen másico	- 0,5 %	- 5,6 %
Índice de rigidez	+ 43 %	+ 72 %
Longitud de rotura (LR)	+ 74 %	+ 53 %
Índice de elongación	+ 75 %	+ 57 %
Índice de desgarramiento	+ 495 %	+ 157 %
Índice de estallido	+ 190 %	+ 157 %

15

REIVINDICACIONES

- 5 1) Procedimiento de funcionalización de las fibras celulósicas de pastas de papel, caracterizado porque comprende al menos una etapa de deslignificación de la materia lignocelulósica seguida de al menos una etapa de blanqueo en el curso de la cual la materia celulósica deslignificada se somete a un tratamiento de agente oxidante efectuado sobre la pasta que tiene un índice kappa ≤ 6 medido según la norma ISO 302 y una blancura ISO ≥ 60 % medida según la norma ISO 2470, en presencia de un complejo de cobre-fenantrolina.
- 10 2) Procedimiento de funcionalización de las fibras celulósicas de pastas de papel, caracterizado porque comprende al menos una etapa de deslignificación de la materia lignocelulósica, al menos una etapa de extracción alcalina, al menos una etapa de blanqueo y al menos un tratamiento de agente oxidante en presencia de un complejo de cobre-fenantrolina, siendo efectuado este último a lo largo de la fase de extracción alcalina y/o de la etapa de blanqueo.
- 3) Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el tratamiento de agente oxidante se efectúa sobre la pasta que tiene un índice kappa ≤ 6 medido según la norma ISO 302 y una blancura ISO ≥ 60 % medida según la norma ISO 2470.
- 15 4) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.
- 5) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la temperatura de tratamiento es inferior a 85 °C.
- 20 6) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el reactivo o reactivos para la etapa de deslignificación es oxígeno (fase O) u oxígeno en asociación con peróxido de hidrógeno (fase Op), dióxido de cloro (fase D) y/o ozono (fase Z).
- 7) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque la etapa de blanqueo se puede llevar a cabo en presencia de dióxido de cloro y/o peróxido de hidrógeno.
- 8) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque la pasta de papel es de tipo químico.
- 25 9) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado porque después de la funcionalización, las pastas son reticuladas.