

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 530**

51 Int. Cl.:

C08B 3/14 (2006.01)

C08B 3/20 (2006.01)

D21H 17/14 (2006.01)

D21H 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2010 PCT/FI2010/050212**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.09.2010 WO10106234**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2010 E 10753173 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2408822**

54 Título: **Tratamiento de fibras para tolerar el procesado**

30 Prioridad:

20.03.2009 FI 20095291

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

13.09.2018

73 Titular/es:

**STORA ENSO OYJ (100.0%)
PL 309 (Kanavaranta 1)
00101 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**RÄSÄNEN, JARI;
PENTTINEN, TAPANI;
HARLIN, ALI;
HILTUNEN, JAAKKO;
WIKBERG, HANNE y
TAMMELIN, TEKLA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 681 530 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

Tratamiento de fibras para tolerar el procesado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al ámbito de los materiales de envase y embalaje, en particular de los envases y embalajes rígidos a base de fibras de celulosa. Se describen métodos de tratamiento de fibras o de redes de fibras con más detalle, según algunas realizaciones, de tal forma que el compuesto de cartón a fabricar en forma de producto soporta el tratamiento en un estado ablandado y se endurece en una forma determinada, escogiendo las condiciones adecuadas.

Técnica anterior

10 Los productos a base de fibra de celulosa se usan diariamente en diversas aplicaciones. Las más comunes de éstas son papeles para escritura e impresión, cartón, toallitas y pañuelos de papel, así como productos no tejidos. Los métodos de fabricación de los productos de fibra de celulosa: la desfibración mecánica, mecanoquímica o química, separan las fibras de tal modo que se pueden suspender en un vehículo, que típicamente es agua, con aditivos adecuados y formar una red mediante una máquina de papel. Para conseguir las propiedades deseadas se escogen aditivos adecuados.

15 Las propiedades de resistencia preferidas de las fibras de celulosa se usan también para reforzar los materiales que tienen que ser termomoldeados. En la estructura, un polímero (por ejemplo, una poliolefina) forma una matriz continua que las fibras fortalecen. Se fabrican estos materiales compuestos, o simplemente compuestos, y se describen ampliamente en la bibliografía. Un problema cuando se combinan, por ejemplo, polímeros de base grasa y fibras de lignocelulosa es que los primeros son hidrofóbicos y las últimas, hidrofílicas. La solicitud de patente de Estados Unidos número 20070164468A1 se refiere a un método mediante el cual se modifican las propiedades superficiales de un material de lignocelulosa para mejorar la débil adhesión entre el polímero hidrofóbico y la matriz de fibra hidrofílica en productos compuestos. La modificación de las propiedades superficiales se puede llevar a cabo químicamente, por ejemplo con poli(ácido L-Láctico) o enzimáticamente (por ejemplo con lacasa). El producto compuesto se puede procesar mediante cualquier método conocido en tecnología de polímeros, como moldeo por inyección.

20 Otro ejemplo de la fabricación de un compuesto de fibras de lignocelulosa y material termoplástico es el presentado en la publicación WO2007/056839, que describe un compuesto plástico fibra / termoplástico que comprende fibras lignocelulósicas de pasta de celulosa y polipropileno termoplástico normal, para ser más exactos. En el método multifásico de fabricación del compuesto, las fibras de lignocelulosa se desfibran primero mecánicamente para separar los enlaces de hidrógeno internos y para formar microfibras sobre la superficie de las mismas. Luego, las fibras lignocelulósicas se dispersan por todo el termoplástico fundido para conseguir la interacción de dichos componentes entre las superficies.

25 El documento de la patente de Estados Unidos US 6187136 se refiere a la fabricación de un material lignocelulósico modificado, En el método, el material lignocelulósico, por una parte, y, por otra, un ácido carboxílico fenólico o una sal suya, se someten a una reacción de oxidación con un agente oxidante (ácido ferúlico) en presencia de una enzima (lacasa) y se deja que los productos de reacción así obtenidos reaccionen juntos. Se aumenta la carga superficial del material lignocelulósico modificado, por lo que se puede añadir al material un material reforzante cargado adecuadamente, tal como un almidón catiónico, para aumentar la solidez del producto de papel.

30 Se han realizado intentos de convertir polímeros naturales, tales como derivados de almidón, que son rígidos e inelásticos por naturaleza, en materiales similares a plásticos mezclándolos, por ejemplo, con policaprolactona. Sin embargo, en esos casos deberían usarse sustancias ablandadoras, por ejemplo, derivados de glicerilo, tales como triacetina, citratos de alquilo o productos similares. Se describe en el documento de la patente EP0663936 B1 la fabricación de tales materiales.

35 El documento de la patente US2692183 trata de la mejora de la estabilidad de las fibras mediante la modificación química de la estructura de la pared de la fibra, mediante la cual un aumento de la rigidez de la fibra da como resultado la mejora de las propiedades del producto, por ejemplo, en un ambiente húmedo. Se conocen otras soluciones de este tipo, que se usan, por ejemplo, para disminuir la tendencia de los textiles a arrugarse mediante reticulación. El documento de la patente US2692183 trata de distintas maneras de tratar con diversos medios químicos la estructura de la pared de la fibra, en particular. Sin embargo, dicha especificación no hace referencia a la modificación de las fibras de modo que ello influya en la interacción entre las fibras.

40 Las publicaciones científicas European Polymer Journal, 44 (2008), páginas 2991-2997 y Biomacromolecules 7, (2006), páginas 2178-2185, de Lönnberg et al., describen la mejora de la capacidad de dispersión de la celulosa nano o microfibrilada así obtenida en un disolvente no polar con la intención de formar un compuesto entre celulosa y plástico, donde la compatibilidad de fases se mejora modificando la hidrofobia de la superficie de la fibra. La modificación de la fibra se lleva a cabo mediante polimerización por apertura del anillo in situ sobre la superficie de la fibra en el disolvente libre de agua. Típicamente, la polimerización por apertura del anillo comprende el injerto en un

punto reactivo. El punto de partida del injerto usado comprende xiloglucano (tecnología XET, es decir, tecnología de xiloglucanos y endo-transglicosilasas). Para la polimerización por apertura del anillo es necesario un medio ambiente libre de agua.

5 Las publicaciones que representan la técnica anterior se caracterizan por separar las fibras entre sí mecánica o químicamente y por usar las fibras separadas como aditivos para reforzar la matriz polimérica continua. Sin embargo, existe todavía la necesidad de desarrollar un método para influir en las propiedades de las fibras de tal forma que éstas pudieran soportar momentáneamente el conformado enérgico; manteniendo todavía, sin embargo, su naturaleza de un tipo de fibra de polisacáridos. Por otro lado, existe también la necesidad de desarrollar un método en el que el injertado se pueda llevar a cabo en un medio ambiente en el que no sea crucial el requisito de que dicho medio ambiente esté libre de agua. Además, existe la necesidad de desarrollar un método en el que el injertado se lleve a cabo en la fibra, es decir, en el que un monómero o su oligómero sea capaz de unirse directamente a la superficie de la fibra que lleva celulosa.

Descripción general de la invención

15 La invención se refiere a la formación de fibras y a fibras formadas, las cuales pueden abrir, como materias primas, posibilidades de mejora y libertad de diseño para materiales a base de fibras a base de celulosa y madera en diversas aplicaciones, tal como en el campo del envasado y empaquetado.

20 De manera sorprendente, los inventores han descubierto que haciendo reaccionar hidroxiaácidos con los grupos hidroxilo se ablandan las fibras a base de celulosa en redes fibrosas, mediante la apertura de los enlaces de hidrógeno entre las fibras y haciéndolos reaccionar con los grupos hidroxilo así liberados o con otros grupos hidroxilo libres. En la reacción, el ácido se injerta en las fibras con un enlace éster. El tratamiento con hidroxiaácido ablanda las fibras, en la práctica, permitiendo la conformación de las mismas, lo que incluye en algunas aplicaciones retorcerlas y estirarlas. Se aumentan las propiedades termoplásticas de las fibras y del material fibroso.

25 Los inventores han descubierto también que las fibras que han sido injertadas con hidroxiaácido se pueden reforzar aún más mediante esterificación, es decir, enlazando de manera covalente a ellas más unidades de monómero y/o de oligómero. La estructura también se refuerza mediante las reacciones que tienen lugar entre los derivados de hidroxiaácidos que comprenden las cadenas laterales de diferentes fibras y que de este modo pueden así reticular las cadenas entre sí. Las reacciones se desencadenan mediante calor, pero es ventajoso también catalizarlas. El hidroxiaácido libre puede reaccionar simultáneamente esterificando las fibras y los monómeros, oligómeros o polímeros de hidroxiaácido que ya están unidos a las fibras. El uso de un catalizador acelera la reacción, de tal forma que la esterificación lenta de las fibras, que se puede considerar una desventaja, no es un factor limitante.

30 Se ha descubierto también que cuando los hidroxiaácidos se añaden directamente a las fibras conformadas en forma de red, la fortaleza y resistencia de la red preferiblemente disminuye de manera temporal cuando se abren los enlaces de hidrógeno entre las fibras. La red ablandada es más fácil de conformar mecánicamente que antes del tratamiento. Cuando el hidroxiaácido añadido se polimeriza más, se obtiene de nuevo una red fuerte.

35 Para ser precisos, el método según la presente invención se caracteriza por lo que se presenta en la reivindicación 1.

40 El método produce fibras, a las cuales se injertan los monómeros, oligómeros o polímeros de hidroxiaácido. Las redes de fibras así tratadas se caracterizan por un pico éster observable en el espectro FTIR. Cuando la red tratada se usa como materia prima se obtiene papel o cartón, que contiene al menos 50 % de fibras que contienen polímeros celulósicos o hemicelulósicos, y al menos 10 % de derivado de hidroxiaácido que está unido de manera covalente a la fibra, por lo que hay un pico éster en el espectro FTIR de la fibra dentro del intervalo aproximado 1730 – 1740 cm^{-1} .

45 Las realizaciones de la presente invención proporcionan ventajas significativas. Cuando el tiempo de reacción es largo y la conversión alta, la hidrofobia que aumenta junto con las cadenas de hidroxiaácido alargadas hace posible formar materiales compuestos con otras sustancias hidrofóbicas. Según otra realización, ajustando las propiedades del método, se pueden controlar la conversión del proceso de injerto y la polimerización del hidroxiaácido, de tal forma que la red de fibras tratadas se puede fabricar para dar papel, de modo que las fibras forman una matriz continua, que tiene propiedades mejoradas debido al tratamiento según la invención. Por otra parte, la selección del material fibroso se puede usar para controlar las propiedades y aplicaciones del producto obtenido de este modo. Además, la red formada según la presente invención tiene propiedades de resistencia mejoradas. Las posibilidades de conformación de la misma son mayores y más versátiles, debido a su plasticidad mejorada.

50 Una ventaja de la invención es también la alta disponibilidad y capacidad de renovación de las materias primas a base de madera.

Una ventaja del producto final es su biodegradabilidad y buena relación con el medio ambiente, que se consiguen escogiendo el hidroxiaácido entre los ácidos que son biodegradables.

55 Otra ventaja más es que el suavizante y el sustituyente que se injerta son el mismo hidroxiaácido o su derivado. Los oligómeros y polímeros del hidroxiaácido son solubles en dicho hidroxiaácido.

Descripción de las figuras

La invención se ilustra mediante las figuras siguientes, en las cuales:

- 5 La figura 1 muestra una imagen SEM (de microscopía electrónica de barrido, por sus siglas en inglés), aumentada, del aspecto de una fibra sin lavar (1a) y de una lavada (1b) con agua y acetona, tratada según la invención. La figura muestra que en el tratamiento el hidroxilácido se injerta en la fibra, lo cual cuando se oligomeriza y/o polimeriza se expresa como un aumento de la suavidad y la plasticidad (la cristalinidad parece ser más baja). En particular, la figura muestra que, cuando el material que está débilmente enlazado a la fibra (glóbulos y rugosidades en la figura 1a) se retira mediante el lavado, los oligómeros y/o polímeros que quedan están enlazados de forma covalente a la fibra. La escala abajo a la derecha es 20 μm .
- 10 La figura 2 muestra el espectro FTIR (infrarrojo de transformada de Fourier) en relación con la dependencia del tiempo de la tasa de conversión de la reacción llevada a cabo sobre pasta de papel que se liofiliza a una densidad de 5 % para tiempos de reacción de una y diez horas. Para tiempos de reacción mayores, se obtiene un pico éster aumentado. La escala abajo a la derecha es 20 μm .
- 15 La figura 3 muestra el efecto de la prepolimerización, observado mediante FTIR, sobre el número de enlaces éster para muestras que se han polimerizado durante 0 h, 1 h y 4 h. De otra manera, las condiciones de reacción se mantuvieron constantes, siendo la única variable la prepolimerización. De manera sorprendente, también se injertaron a las fibras los oligómeros de hidroxilácido prepolimerizados, en presencia del ácido. La prepolimerización (PP en el gráfico) de 1 hora no fue eficaz, mientras que la prepolimerización durante 4 h fue altamente eficaz. Se dibuja un círculo alrededor del pico a 1730-1740 cm^{-1} .
- 20 La figura 4 muestra los gráficos de los espectros FTIR de muestras obtenidas en ensayos a escala piloto, en los que se tomó una muestra de las fibras tratadas mediante el método según la invención, antes de las etapas de extracción y purificación (A) y después de las mismas (B). La figura indica que el ácido y/o sus derivados están unidos a las fibras y que es detectable un pico éster, cuando se retiran por lavado de la muestra los restos de reactivos.

Descripción detallada de la invención

- 25 La presente invención describe un método de fabricación de un producto de papel o cartón, en el que las fibras de pasta de papel química se modifican tratándolas con hidroxilácido.

Es sabido que los tratamientos ácidos acortan las fibras de pasta de papel química, lo cual generalmente es una reacción no deseada que conduce a la pérdida de las propiedades de resistencia típicas de la celulosa cristalina. En consecuencia, los ácidos no se usan típicamente para suavizar los polisacáridos de plantas, sino que se emplean disolventes conocidos como suavizantes, como el citrato de trietilo.

30

El método de procesar fibras que usa al menos polímeros celulósicos, preferiblemente también polímeros hemicelulósicos, comprende las etapas de:

- (i) transformar las fibras en una red;
- 35 (ii) tratar dicha red con un hidroxilácido alifático polimerizable para suavizar las fibras y enlazar los grupos ácidos a los grupos OH de las fibras mediante un enlace éster; e
- (iii) intensificar la reacción del hidroxilácido mediante un catalizador, de tal forma que algo del hidroxilácido se una a los monómeros y/u oligómeros del hidroxilácido que están esterificados a la fibra.
- 40

Fibras

En el método, se tratan fibras que contienen celulosa. En este contexto, la expresión "fibra que contiene celulosa" se refiere preferiblemente a fibras de pasta de papel que comprenden al menos celulosa, es decir un polisacárido que consiste en unidades de β -D-glucosa. Típicamente, las fibras de plantas comprenden polímeros celulósicos y hemicelulósicos. Dependiendo de la fuente de las fibras, pueden así contener también polímeros hemicelulósicos y, en algunos materiales de partida, también lignina. Entre las fibras útiles industrialmente se incluye madera y fibras de pasta a base de hierbas; además de las fibras conocidas a base de madera, también fibras obtenidas, por ejemplo, de algodón, lino, cáñamo, bagazo, yute o similares.

45

Las fibras contienen celulosa en forma cristalina o amorfa. La unión de los grupos laterales de la celulosa cristalina entre sí entre las cadenas de β -D-glucosa hace la estructura densa, interconectada por enlaces de hidrógeno. Las propiedades proporcionadas por esta estructura, fortaleza y resistencia, entre otras, son propiedades deseadas que, preferentemente conviene conservar. En consecuencia, los procesos a los que se someten las fibras se diseñan preferentemente de manera que no se debilite la celulosa cristalina. Por el contrario, la celulosa amorfa contiene menos enlaces de hidrógeno entre las cadenas, por lo que algunos grupos laterales de las unidades de glucosa del polímero, es decir, grupos $-\text{OH}$, permanecen libres para reaccionar con otros reactivos. También se pueden encontrar en la hemicelulosa de las fibras los correspondientes grupos $-\text{OH}$, accesibles estéricamente en la estructura. Se prefiere la

50

55

unión de los hidroxilácidos mediante enlaces éster a los grupos –OH de las cadenas de hemicelulosa de las fibras, ya que esto enlaza la hemicelulosa mejor a la fibra, aumentando de este modo su fortaleza.

Para la invención es así esencial que la fibra contenga grupos hidroxilo libres. De acuerdo con una realización, se puede obtener un número suficiente de grupos hidroxilo en la superficie de la fibra de celulosa mediante el pretratamiento de las fibras. Los principios conductores de los pretratamientos son facilitar la transferencia de masa y aumentar la superficie específica reactiva, lo cual contribuye a las reacciones. Como métodos alternativos para tratar la superficie de la fibra se pueden mencionar los siguientes, entre otros: añadir un material que contiene muchos grupos hidroxilo sobre la superficie, hinchar química o enzimáticamente las fibras y romper la superficie mecánicamente. Una vía para añadir grupos hidroxilo es adsorber un exceso de hemicelulosa sobre la superficie de las fibras. Son particularmente adecuadas las hemicelulosas que tienen una fuerte afinidad positiva con la celulosa, por ejemplo, los galactoglucomanos. Otra manera es hinchar las fibras bien usando enzimas o bien productos químicos, por ejemplo, usando celobiohidrolasa. Se puede poner en práctica una tercera vía mencionada: por ejemplo, utilizando ultrasonidos para romper los enlaces de hidrógeno de los grupos hidroxilo.

Estos métodos pueden también tener efecto sobre la longitud de las fibras. Por otra parte, la longitud de la fibra se puede también ajustar de forma separada de modo que sea la conveniente. Es obvio para las personas cualificadas en la técnica que, dependiendo de la aplicación, diferentes longitudes de fibra sirven para diferentes procedimientos y usos finales.

La parte de los ejemplos describe ensayos según una realización, en los que la longitud de la fibra no se trata. Las fibras tienen esencialmente la longitud de las fibras sin romper. Tales fibras largas, hidrofílicas, según la invención, que contienen solamente una pequeña cantidad de hidroxilácido injertado (o un derivado suyo injertado), se pueden conformar en forma de red mediante cualquier método convencional conocido en este campo. La cantidad de fibra es mayor que la del polímero que se esterifica en ella. Debido a dicho tratamiento, las fibras que se tratan según la invención tienen propiedades mejoradas de moldeo, comparadas con las fibras sin tratar. De forma alternativa, el papel o cartón ya formado se puede impregnar con hidroxilácido u, opcionalmente, derivados del mismo, para proporcionar el correspondiente efecto. Tal material se puede moldear, cuando está en estado blando y se puede endurecer con calor, un catalizador o el efecto combinado de ellos, una vez que se consigue la forma que se desea.

Según otra realización, las fibras que se van a tratar con hidroxilácido se muelen, por ejemplo, mediante el denominado molino tipo Wiley, de forma que la longitud de la fibra sea de aproximadamente 0,2 – 0,5 mm. Cuando se trata tal materia prima, en el método se obtienen una reactividad más alta y una mejor conversión, debido a la mayor densidad de grupos hidroxilo en las fibras. La relación fibra/polímero es más baja respecto a la realización previa, esto es, las fibras tratadas de longitud casi completa.

Según una realización, el tratamiento mecánico puede producir nanofibrillas, cuya longitud es hasta de docenas de micrómetros. Los diámetros de las nanofibrillas pueden estar entre 5 nm y 1 µm.

De acuerdo con otra realización, las fibras se tratan previamente, de tal forma que el material fibroso tiene una longitud de 70 nm a 1 µm y un diámetro de aproximadamente 20 nanómetros en promedio. La densidad de grupos hidroxilo y la reactividad resultante son extremadamente altas. Cuando se tratan tales fibras según la invención, se consigue un material plástico dúctil el cual, debido a las fibras, tiene, sin embargo, una mayor resistencia que la que tienen la mayor parte de los polímeros comunes.

Dependiendo de la fuente, la celulosa de esta categoría de tamaño se denomina en este ámbito nanocelulosa, nanofibras de celulosa, pelillos (“whiskers”), o microfibrillas, celulosa microfibrilada o celulosa nanofibrilada. Para liberar las fibrillas de celulosa de los materiales fuente de la misma, se han publicado varios métodos, que se pueden caracterizar de manera aproximada como deslignificación química, reducción mecánica, reducción química y disolución. Se pueden usar de forma separada o combinados. Hubbe *et al.* han elaborado un esquema – resumen relativo a los métodos de aislamiento de nanofibrillas. En lugar de madera, muchos investigadores han usado, como material de partida, un derivado de madera parcial o totalmente purificado, tal como celulosa microcristalina (MCC, por sus siglas en inglés), o pasta de celulosa blanqueada, para el cual se han retirado del mismo la mayor parte de la lignina y una parte considerable de la hemicelulosa.

Subramanian *et al.* han descrito alternativas al procedimiento. Se considera industrialmente interesante disolver celulosa en disolventes y su reformación, incluso el electrohilado para producir fibrillas. La eliminación de las partes amorfas mediante hidrólisis ácida también se ha aplicado a la fabricación de celulosa microcristalina. La descomposición enzimática o microbiológica como tales o junto con molienda mecánica son métodos de tratamiento bien conocidos. También se han separado microfibrillas a partir de caña de azúcar y de células de la raíz tuberosa de patatas. Según Subramanian, no se conoce completamente el efecto de la materia prima y del tratamiento sobre las propiedades de las microfibrillas.

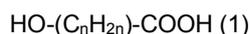
Los ejemplos de longitudes de fibras en los que se ha hecho hincapié mencionados previamente ilustran el efecto de la longitud de la fibra sobre las propiedades del material obtenido mediante el método. Las personas conocedoras de la técnica comprenden que cuando se incluyen combinaciones de dichas longitudes de fibra o se escogen las

longitudes de fibra que quedan entre dichos ejemplos, estos casos quedan también incluidos en el alcance del método según la invención.

Hidroxiácido

5 El término hidroxiácido se refiere a cualquier ácido carboxílico natural o sintético que comprende, además del grupo hidroxilo incluido en el grupo ácido, al menos otro grupo hidroxilo. Según donde esté situado el segundo grupo hidroxilo en la cadena carbonada respecto del grupo ácido, se hace referencia a α -hidroxiácidos, β -hidroxiácidos y así sucesivamente, donde α indica que el grupo hidroxilo está situado en el átomo de carbono inmediatamente adyacente al del grupo ácido, β se refiere al segundo carbono a partir del grupo ácido, etc. En el método según la invención, se prefieren los α -hidroxiácidos, debido a su reactividad.

10 Los hidroxiácidos (ácidos hidroxicarboxílicos) corresponden preferiblemente a la fórmula general:



en la cual n es un número entero de 1 a 7, más preferiblemente 1, 2 o 3, y en especial, preferiblemente, 2.

15 Entre tales ácidos se incluyen el ácido glicólico (n = 1), el ácido láctico (n = 2 y el grupo hidroxilo está en posición alfa), los ácidos hidroxibutírico o hidroxiisobutírico (n = 3), el ácido hidroxivalérico (n = 4), cada uno de ellos con el grupo hidroxilo unido al último carbono.

20 Dichos hidroxiácidos pueden reaccionar en condiciones preferibles, de forma que las unidades de monómero se unen mediante enlaces éster, formando oligómeros y/o polímeros, en otras palabras, poliésteres. Se ha observado que es especialmente ventajoso para el método que los hidroxiácidos se puedan injertar en la fibra y los monómeros se unan entre sí en condiciones de presencia de agua. En una realización, el hidroxiácido puede contener agua hasta un máximo de 4 – 5 % en peso, por ejemplo, como resultado de destilación. De forma sorprendente, fue posible implementar injertos en condiciones en las que el contenido de materia seca era de aproximadamente 5 % en peso de la cantidad total de la disolución de reacción.

Se conoce bien en la técnica la fabricación de poliésteres lineales a partir de estos ácidos hidrocarboxílicos.

25 En algunas realizaciones, es preferible que el hidroxiácido esté esencialmente libre de agua. El agua es un producto de la polimerización por condensación, por lo que su presencia desplaza el equilibrio hacia los materiales de partida.

Se sabe que muchos de estos ácidos hidroxicarboxílicos forman ésteres cíclicos, es decir, lactonas, que son una ventaja en la fabricación de los correspondientes polímeros. En las reacciones de las lactonas son necesarias condiciones sin agua, ya que incluso una cantidad mínima de agua destruye la lactona que se use para ello.

30 Un hidroxiácido particularmente preferido para usarlo en las aplicaciones de la industria del papel comprende ácido láctico, puesto que está disponible en abundancia y el polilactato (PLA) obtenido a partir de él es un polímero biodegradable bien conocido y declarado. Los productos que contienen el mismo son también bioproductos aceptados y certificados en diversas partes del mundo. Se han estudiado ampliamente las propiedades, fabricación y descomposición de los polilactatos, por ejemplo, en composts.

35 En el método según la invención, el injertado se puede llevar a cabo simplemente mediante el hidroxiácido. Los monómeros se unen entonces a los grupos hidroxilo de la fibra, otros monómeros reaccionan además con ellos y se van alargando así para formar cadenas oligo o poliméricas. En aplicaciones industriales, este procedimiento requiere un tiempo de reacción relativamente largo.

Además del hidroxiácido, la reacción comprende también preferiblemente los oligómeros y/o polímeros que se forman a partir de los monómeros del mismo hidroxiácido. Los oligómeros y los polímeros son solubles en el hidroxiácido.

40 *Catalizador*

45 El catalizador usado en la reacción de injertado y/o de polimerización del hidroxiácido se puede escoger preferiblemente entre cationes bivalentes, como Sn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , trivalentes, como Al^{3+} , Y^{3+} , Ga^{3+} , o tetravalentes como Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ge^{4+} . De manera alternativa, los catalizadores se pueden escoger entre ácidos fuertes o entre boratos o ácidos de boro. Si las reacciones se catalizan mediante derivados de estaño, como SnCl_2 o laurato de estaño, el catalizador se alimenta al sistema por medio de un disolvente como metanol.

En una realización, en la que el hidroxiácido es ácido láctico, todos los catalizadores de polimerización del ácido láctico son activos, tales como los usados industrialmente: octato de estaño (2-etilhexanoato de estaño, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$), alcóxidos metálicos, como isopropilatos $\text{Al}(\text{O-iPr})_3$, $\text{Y}(\text{O-iPr})_3$ y trifalatos $\text{Al}(\text{OTf})_3$, así como los complejos de metales de tierras raras Sc, In o los complejos de metales de Cu, Ag y Mg.

50 *Temperatura de reacción*

La reacción de polimerización se puede potenciar utilizando una temperatura elevada. La etapa b) del método según la invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 120 – 210 °C y más preferiblemente de 120 – 160 °C.

Tratamiento de fibras con hidroxilácido

5 Las fibras de la pasta de papel, convertidas en una red, se tratan con hidroxilácido. La pasta puede ser materia prima de papel que se fabrica químicamente, mecánicamente o combinando estos métodos y que se desfibra mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica. Las fibras separadas se suspenden en hidroxilácido. El hidroxilácido puede contener agua o puede estar libre de agua.

10 Se ha probado experimentalmente que ambas pastas, las que contienen lignina y las que no, son adecuadas como materiales de partida para el método. La presencia de lignina en las fibras ofrece un medio ambiente superficial de fibra preferible para reacciones químicas y enzimáticas específicas. En algunas aplicaciones la presencia de lignina puede resultar dañina, por ejemplo, debido a los requisitos de la propiedad de brillo que debe tener un producto. Se ha probado experimentalmente que el ácido láctico se puede injertar al menos a celulosa de pino y abedul y a la pasta CTMP (químico-termo-mecánica, por sus siglas en inglés) de abeto.

15 La lignina de la estructura de la fibra tiende a activarse en las etapas de procesado térmico, de modo que la lignina puede migrar fuera del material, lo que da como resultado problemas de olores, calidad de la superficie y usabilidad en el equipo de procesado. Los monómeros de hidroxilácido suavizan la lignina adicionalmente. Cuando se usan hidroxilácidos oligoméricos y poliméricos (la realización comprende prepolimerización), no se ha observado este problema.

20 La tasa de conversión de la reacción de injertado de hidroxilácido a la fibra se puede ajustar influyendo en las condiciones de reacción. Se ha probado experimentalmente que el tiempo de reacción, la densidad de la pasta y la prepolimerización del hidroxilácido influyen en la conversión y en las propiedades físicas del producto obtenido de esta forma. Escogiendo las condiciones, se puede influir en la longitud, el espesor y la hidrofilia de las fibras así obtenidas.

25 Las fibras con propiedades adecuadas según la invención se pueden personalizar y adaptar de este modo a diferentes aplicaciones.

En los experimentos las fibras que se manejan a granel se dispersaron en un exceso de ácido láctico. Los efectos de la densidad de la dispersión se estudian en la parte experimental. Cuando el ácido láctico ha reaccionado con la celulosa y/o con la hemicelulosa, el ácido láctico y/o el polímero de ácido láctico se eliminan por lavado de la fibra.

30 En otro experimento, las fibras se dispersaron en ácido láctico, el cual contiene también el catalizador. De esta forma, se consigue una dispersión de aproximadamente el 5 %. El exceso de ácido láctico primero se absorbe y luego se extrae por presión de las fibras para conseguir una proporción aproximadamente igual de las cantidades de fibra y de ácido láctico. El flujo más pequeño de ácido láctico retirado se puede reutilizar en el proceso, cuando se dispersan nuevas fibras.

Reacciones en agua

35 Según otra realización, se añaden el ácido láctico y el catalizador para humedecer la red de pasta de papel (contenido de materia seca de aproximadamente 5 %). El catalizador debería estar de forma permanente en el medio acuoso. Para avanzar en la reacción, puede ser necesario utilizar altas temperaturas y/o un catalizador de transferencia de fase.

Polimerización en fase gaseosa

40 Según una realización, el ácido láctico gaseoso reacciona con las superficies de la fibra. En esta realización pueden funcionar como sustratos redes tanto de fibras secas como de fibras húmedas.

Utilización de hidroxilácido oligomérico

45 Con el fin de acelerar el rendimiento de la fase de injertado y disminuir el ablandamiento de la lignina previamente mencionado, es preferible usar hidroxilácidos oligoméricos. Entonces, los monómeros de hidroxilácido se oligomerizan primero de forma separada, lo cual reduce también su acidez. Esta fase se denomina preoligomerización o prepolimerización. La disminución de la acidez debilita la capacidad del reactivo para abrir enlaces de hidrógeno, pero evita también la hidrólisis no deseada de las fibras. Después de añadir el oligómero, la reacción continúa de la manera descrita antes en el texto.

Métodos alternativos de tratamiento con hidroxilácido de fibras a las que se les ha conformado en forma de red

50 En una realización preferida, se impregna de ácido láctico una red de fibra de celulosa, lo que hace que los enlaces de hidrógeno se abran y las fibras se hinchen. Cuando el proceso se lleva a cabo a temperatura elevada, el ácido láctico se injerta en las fibras enlazado a la red, sin separar las fibras entre sí.

5 En una realización preferida, en una red blanda bien estirada que contiene celulosa injertada con ácido láctico, y ácido láctico libre, se puede hacer reaccionar aún más el ácido láctico influyendo sobre las condiciones. En ese caso, se forman enlaces entre las fibras injertadas por esterificación y el ácido residual reacciona con los grupos colgantes de diferentes fibras, formando enlaces entre las mismas. Los enlaces entre las fibras endurecen el material. Cuando el material así obtenido se conforma antes del endurecimiento, la forma permanece sin volver por ejemplo a la forma precedente de estirado a fondo. Entre los ejemplos de condiciones mediante las cuales se puede iniciar y hacer avanzar la reacción de endurecimiento se incluyen elevar la temperatura y utilizar un catalizador.

10 El ácido láctico es capaz de ablandar una selección variada de redes fibrosas, pero algunas colas específicas para papel, en particular dímeros de alquilcetenas, limitan la potencia de la reacción mediante su vasto y duradero enlace con la red de fibras.

Ablandar un lado de un papel revestido es considerablemente más rápido y más sencillo que ablandar ambos lados de un material recubierto. El consumo de ácido láctico es más rápido y más eficaz a una temperatura elevada.

El ácido láctico no separa la impresión del cartón recubierto. Se ha probado que también se puede moldear cartón de empacquetado y envasado impreso. Sin embargo, los revestimientos no limitan el procedimiento de reforzado.

15 En algunas realizaciones, la pasta de papel se conforma como una red de una manera típica de la fabricación de papel y el tratamiento según la invención se dirige a este producto intermedio, cuyo contenido seco (DS, por las siglas en inglés) en el momento del tratamiento ácido puede ser de 0,01 a 99 % en peso. Un caso especial comprende poner en marcha el tratamiento mediante impregnación sobre un papel o cartón acabado o casi acabado, revestido o sin revestir, en el que el contenido seco puede ser bastante alto, de 90 a 99 % en peso. El ácido láctico y el catalizador añadidos sobre el mismo se impregnan en la red fibrosa que se forma más temprano y que se seca al menos parcialmente. El tiempo de reacción se puede acortar utilizando presión en seco para el endurecimiento.

En lo que sigue, la invención se ilustra mediante ejemplos, que, sin embargo, no deben considerarse como limitadores de su alcance.

Ejemplos

25 Para ilustrar las reacciones de las que depende la invención, se realizaron experimentos. Los ejemplos siguientes describen el tratamiento de fibras a escala de laboratorio y a escala piloto y el tratamiento de una matriz fibrosa, que se forma en una lámina, con ácido hidroxicarboxílico.

Ejemplo 1. Tratamiento de fibras a escala de laboratorio.

Deshidratación del ácido láctico

30 Para las reacciones a escala de laboratorio, se usó ácido D,L-láctico (ácido láctico = LA de calidad técnica) (160 – 190 g, 80 %), que contenía 20 % de agua. Antes de las reacciones tuvo que eliminarse el agua en exceso del ácido láctico. La deshidratación del ácido láctico se llevó a cabo bajo vacío y a una temperatura de al menos 140 °C, agitando constantemente.

Injerto del ácido láctico en las fibras / prepolimerización

35 Después de la deshidratación, se añadieron catalizador (octoato de estaño, 0,5 % peso/peso) y pasta de papel seca (10 – 40 g) a un reactor de 1 litro. En el reactor, el ácido láctico se injertó en las fibras de la pasta. Además, se unieron monómeros mediante una reacción de extensión de cadena a los monómeros u oligómeros que ya estaban unidos a la fibra. Esto se verificó mediante espectros de IR e imágenes SEM de las fibras, de las cuales se han eliminado las fracciones no unidas a la fibra mediante las extracciones y lavados que se describen a continuación.

Tratamiento de la pasta de papel después de las reacciones

40 La mezcla de reacción se extrajo con acetona, la disolución se filtró y el filtrado se recicló a través de la torta de pasta de papel. Esto se repitió dos veces, después de lo cual siguieron dos extracciones acuosas más. Se eliminaron de las fibras el ácido láctico que no reaccionó en la etapa de lavado y sus derivados (las fracciones que se oligomerizaron y polimerizaron, pero que no se unieron a las fibras) y los mono y oligosacáridos hidrolizados. La pasta lavada se trocó en partículas pequeñas y se secó en un horno a 105 °C.

Análisis

50 Se realizaron análisis de la fibra seca registrando espectros FTIR, en los cuales la presencia de un pico éster se detecta a aproximadamente 1736 – 1737 cm^{-1} . De los espectros también se pueden obtener conclusiones cuantitativas, por ejemplo, relativas a la cantidad de ácido láctico unido a la fibra. También se examinaron los cambios provocados por la reacción mediante imágenes SEM, en las cuales se puede observar el alisado de la superficie entre la fibra tratada sin lavar y la fibra lavada en presencia de polímero, así como la eliminación efectiva de cualquier sustancia unida débilmente en el lavado (figura 1).

Mediante los ensayos a escala de laboratorio, se probó que la reacción funciona en las muestras ensayadas. Las variables ensayadas en el laboratorio comprenden diversos tipos de fibras: pasta kraft molida en equipo Wiley, pasta kraft de abedul liofilizada y pasta CTMP (pasta químico-termo-mecánica) de abeto; y los efectos del tiempo de reacción (dentro de 1 – 10 h), de la densidad de la pasta (5 – 20 %) y de la prepolimerización del ácido láctico. De esta forma, los ensayos a escala de laboratorio proporcionaron base suficiente para los montajes de los ensayos a escala piloto.

En relación con la densidad de la pasta, los resultados indican que un aumento de la densidad da como resultado el acortamiento y engrosamiento de las fibras tratadas con el método. Cuando se tienen que obtener fibras largas, es, por tanto, preferible llevar a cabo la reacción a densidades bajas de, por ejemplo, 5 %. Cuando el objetivo es obtener fibras cortas y gruesas, entonces es preferible una densidad mayor de, por ejemplo, 15 %.

El efecto del tiempo de reacción sobre el discurrir de la reacción fue considerable. Cuando se compara el tamaño del pico éster, por ejemplo, entre una reacción de 1 hora y una reacción de 10 horas (figura 2), se puede observar que hay considerablemente más enlaces éster presentes en la muestra de 10 h que en la muestra de 1 hora.

El efecto de la prepolimerización se puede examinar en los gráficos de la figura 3, en cada una de las cuales se estandariza la reacción entre la pasta de papel y el ácido láctico para que dure 1 hora, pero la prepolimerización emplea 0 h, 1 h y 4 h. Tomando como base estas muestras, se podría concluir que la prepolimerización aumenta el número de enlaces éster. Sin que los autores se quieran adherir a ninguna teoría, los resultados del ensayo indican que en la reacción según la invención la etapa más lenta es el encadenamiento de los monómeros o de los oligómeros de hidroxilácido entre sí. La reacción de injertado entre la fibra y el monómero u oligómero de hidroxilácido parece tener lugar antes y no limita la velocidad de reacción.

20 Ejemplo 2. Tratamiento de fibras a escala piloto

Pretratamiento de la fibra

Se dispersaron 10 kg de láminas de celulosa industrial (Stora-Enso) en agua en una dispersión de fibras al 6 % en un reactor DRAIS de 200 litros durante 30 minutos, siendo la temperatura aproximadamente 20 °C. Durante la dispersión de las fibras, la lechada se removió vigorosamente con el sistema triturador del reactor. Después de ello, las fibras se separaron de la suspensión mediante filtración utilizando un filtro de bolsa y sobrepresión, de tal forma que se obtuvo aproximadamente un 20 % de pasta. Toda la pasta se transfirió al reactor DRAIS y se secó durante 60 minutos bajo vacío de al menos 0,2 bar dentro de un intervalo de temperatura de 60 – 100 °C.

Fase de reacción

Se cargaron 15 kg de ácido láctico al 80 % (Purac, LA técnico) en un reactor DRAIS de 100 litros y se eliminó el agua del ácido por medio de sobrepresión (60 – 100 °C) durante una hora. A continuación, se añadieron 75,0 g de octanoato de estaño al reactor como catalizador de polimerización. Se subió la temperatura de la mezcla de reacción hasta 140 °C y se desarrolló una etapa de polimerización de 6 h bajo vacío. Como resultado de la misma, en el reactor se obtuvo un oligómero líquido de poli(ácido láctico), de color ligeramente marrón, sobre el cual se fueron alimentando las fibras de forma gradual. En la etapa de alimentación de las fibras, se pudo observar que el ácido láctico prepolimerizado en el reactor se mezcló muy bien con las fibras a la temperatura de 140 °C. Consecuentemente, resultó posible llevar a cabo la etapa de injertado en la fibra del poli(ácido láctico) inmediatamente en un tiempo de reacción de 2 h, bajo vacío y a la temperatura de reacción antes mencionada. Una vez terminado el tiempo de reacción, pudo observarse que el reactor estaba lleno de material fibroso; el rendimiento total del mismo fue de 13,7 kg. Se tomó una muestra de fibras de 10 g que se purificó mediante extracción con 200 ml de acetona, filtración y enjuagado de la fibra una vez más sobre el filtro con acetona, tras lo cual se secó la muestra. La reacción química con el poli(ácido láctico) se pudo detectar a partir del espectro FTIR de la fibra purificada, que tiene una absorción de 1734 – 1750 cm^{-1} , típico del éster (figura 4).

La tabla 1 contiene el resumen de los ensayos realizados en el tratamiento de fibras separadas para estudiar el efecto del tiempo de reacción, de la densidad, la prepolimerización y el origen de la pasta de papel.

45

Tabla 1. Puntos de ensayo en los ensayos según los ejemplos 1 y 2.

	Origen de la pasta	Densidad (%)	Prepolimerización (h)	Tiempo de reacción (h)
5	Pasta de papel kraft de abedul molida en equipo Wiley	5	-	1
		10	-	1
		15	-	1
		20	-	1
10		50	-	1
		20	6	2
15	Pasta de papel kraft de abedul liofilizada	5	-	1
		5	-	10
		5	1	1
		5	1	10
		5	4	1
		10	1	1
20	Pasta químico termo mecánica de abeto	5	-	1
	Pasta de papel kraft de pino	5	-	1
		5	-	4
		5	-	6
25				

Ejemplo 3. Tratamiento de láminas a escala de laboratorio.

Ejemplo 3.1. reacción en dos fases, ablandamiento de la lámina

30 Se añadieron 2,4 g de ácido láctico al 90 % a una lámina de celulosa de abedul pesada, de 1,6 g. Se calentó la muestra a 125 °C durante 120 minutos. Como resultado de la operación se obtuvo una lámina de celulosa ablandada, cuya masa de 2,2 g indicaba que se habían injertado 0,6 g de ácido láctico. Por lo tanto, la conversión es del 25 %.

35 Ejemplo 3.1. Reacción en dos fases, endurecimiento de la lámina

40 Se añadieron, como catalizador de la reacción, 0,4 ml de una disolución 0,01 M de SnCl₂ en metanol a la lámina que se obtuvo como producto en el ejemplo 1. Se calentó la muestra a 210 °C durante 10 minutos. La resistencia de la muestra aumentó y la lámina formada se endureció. La reacción causó un cambio de color sobre la superficie sobre la que se añadió la disolución de catalizador.

Ejemplo 3.2. Reacción en una fase

45 A la lámina de celulosa de abedul pesada, de 1,6 g, se añadieron 2,4 g de ácido láctico al 90 % y 0,4 ml de una disolución 0,01 M de SnCl₂ en metanol. La muestra se calentó a 125 °C durante 120 minutos. La lámina formada se endureció y se observó un considerable cambio de color en toda la muestra.

Ejemplo 3.3. Reacción en una fase sin catalizador, 155 °C

50 Se añadieron 2,4 g de ácido láctico al 90 % a la lámina de celulosa de abedul pesada, de 1,6 g. La muestra se calentó a 155 °C durante 120 minutos. Como resultado de ello, se obtuvo una lámina de celulosa ablandada, blanca, cuya masa de 2,4 g indicaba que se habían injertado a las fibras 0,8 g de ácido láctico. Por lo tanto, la conversión fue del 34 %. La lámina formada se endureció y era de color blanco amarillento pálido.

55 Ejemplo 3.4. Reacción en una fase, catalizador + 155 °C

60 Se añadieron a la lámina de celulosa de abedul pesada, de 1,6 g, 2,4 g de ácido láctico al 90 % y 0,4 ml de una disolución 0,01 M de SnCl₂ en metanol. La muestra se calentó a 155 °C durante 120 minutos. Como resultado de ello, se obtuvo una lámina de celulosa ablandada, blanca, cuya masa de 2,6 g indicaba que se habían injertado a las fibras 1,0 g de ácido láctico. Por lo tanto, la conversión fue del 42 %. La lámina formada se endureció considerablemente y era de color oscuro.

Ejemplo 3.5. Cartón de embalaje revestido e impreso; reacción en dos fases

5 Un cartón de embalaje que se había revestido e impreso por un lado del mismo se humedeció con la disolución acuosa de ácido láctico por su lado sin revestir. La muestra se mantuvo a 120 °C durante 30 minutos, por lo que se ablandó. El cartón ablandado se conformó mediante un molde de acero ajustable redondo. Cuando se terminó el conformado, la capa fibrosa y su superficie no presentaban daños y estaban conformadas según el molde. La muestra conformada se colocó a 200 °C durante 5 minutos. La conversión de ácido láctico fue de aproximadamente 18 %, comparada con la cantidad original. La muestra conformada mantuvo su forma cuando se endureció.

Referencias:

- 10 Hubbe *et al.* Cellulosic nanocomposites: review. *BioResources* 3(3), 929-980, 2008
- Subramanian, R. *et al.* Structure and properties of some natural cellulosic fibrils. *BioResources* 3(1), 2008, 192-203

15

REIVINDICACIONES

1. Un método de procesar fibras que contienen celulosa que comprende:
 - (i) transformar las fibras en una red;
 - (ii) tratar dicha red con un hidroxiaácido alifático polimerizable para suavizar las fibras y enlazar los grupos ácidos a los grupos OH de las fibras mediante un enlace éster; e
 - (iii) intensificar la reacción del hidroxiaácido mediante un catalizador, de tal forma que el hidroxiaácido se una a los monómeros y/u oligómeros del hidroxiaácido que están esterificados a la fibra.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que en la etapa (ii), las fibras se tratan también con los oligómeros de dicho hidroxiaácido, donde los monómeros se unen entre sí mediante enlaces de tipo éster.
3. Un método según las reivindicaciones 1 o 2, en el que en la etapa (ii), las fibras se tratan también con los polímeros de dicho hidroxiaácido.
4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el hidroxiaácido tiene la fórmula

$$\text{HO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{COOH} \quad (1)$$
 en la cual n es un número entero de 1 a 7, más preferiblemente 1, 2 o 3, y en especial, preferiblemente, 2.
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el hidroxiaácido es ácido láctico.
6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que para favorecer el desarrollo de la etapa (iii) se emplea también calentamiento a una temperatura de 120 – 210 °C, preferiblemente de 120 a 160 °C.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador se escoge en el grupo que consiste en cationes bivalentes, como Sn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , trivalentes, como Al^{3+} , Y^{3+} , Ga^{3+} , o tetravalentes como Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ge^{4+} , o boratos o ácidos de boro.
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que antes de la etapa (ii), el número de grupos hidroxilo sobre la superficie de la fibra se aumenta mediante tratamiento previo.
9. Un método según la reivindicación 8, en el que dicho tratamiento previo se escoge en el grupo que comprende los siguientes: hinchazón química de las fibras, hinchazón enzimática de las fibras, degradación mecánica, adsorción de un exceso de hemicelulosa sobre la superficie de las fibras.
10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa en la que las fibras se ponen en contacto con el hidroxiaácido se escoge en el grupo que consiste en las siguientes: impregnación, pulverización y calandrado del hidroxiaácido.
11. Un método según la reivindicación 1, en el que el hidroxiaácido está esencialmente libre de agua.



Fig. 1a.

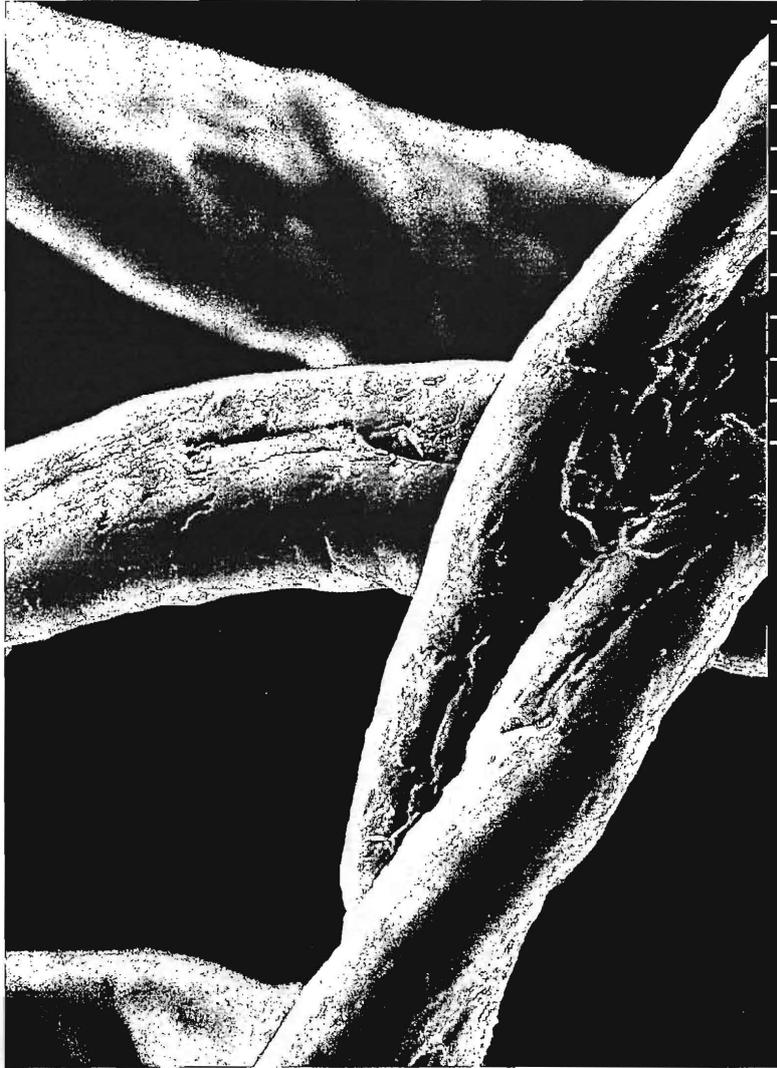


Fig. 1b.

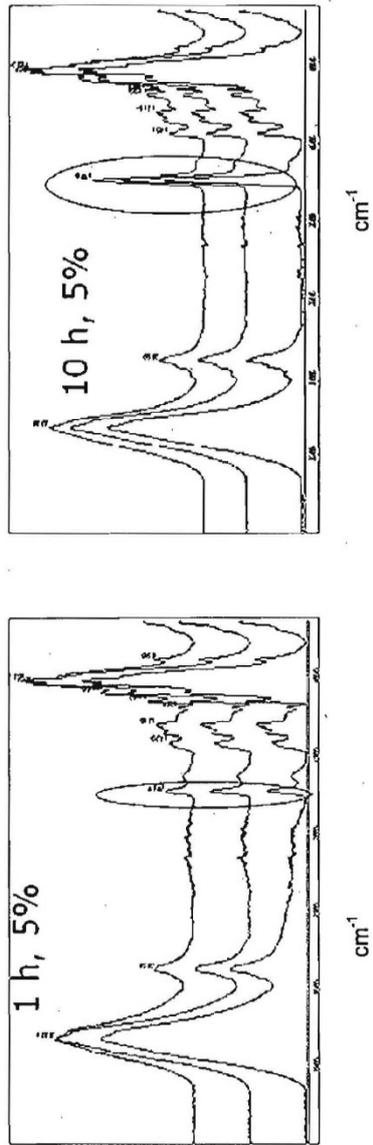


Fig. 2.

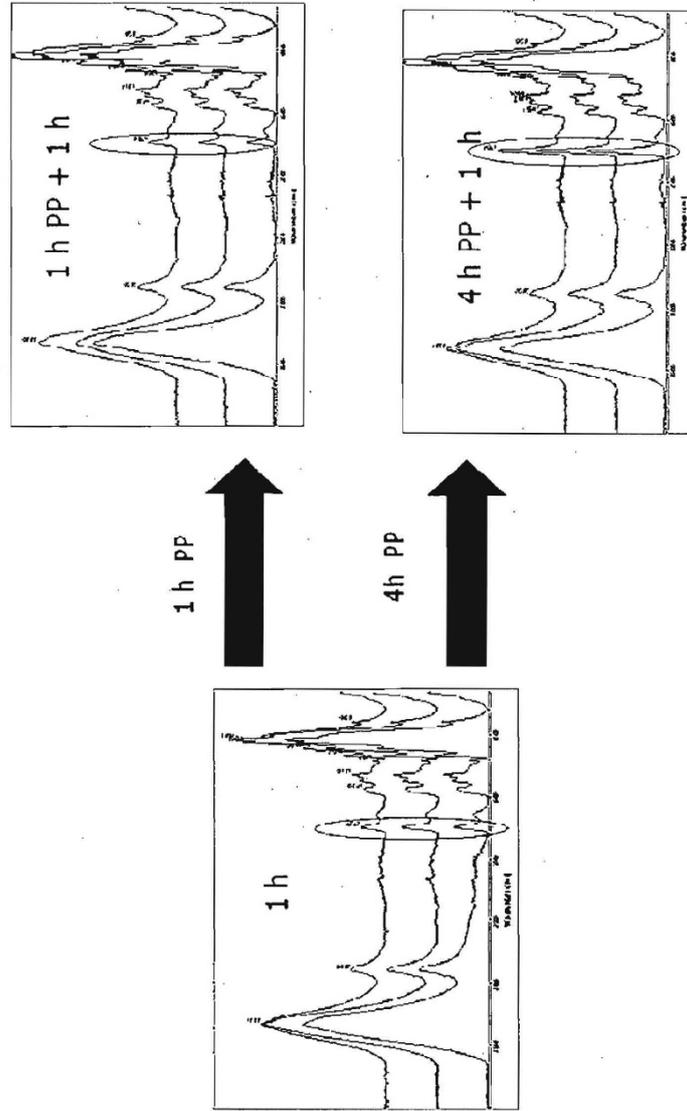


Fig. 3.

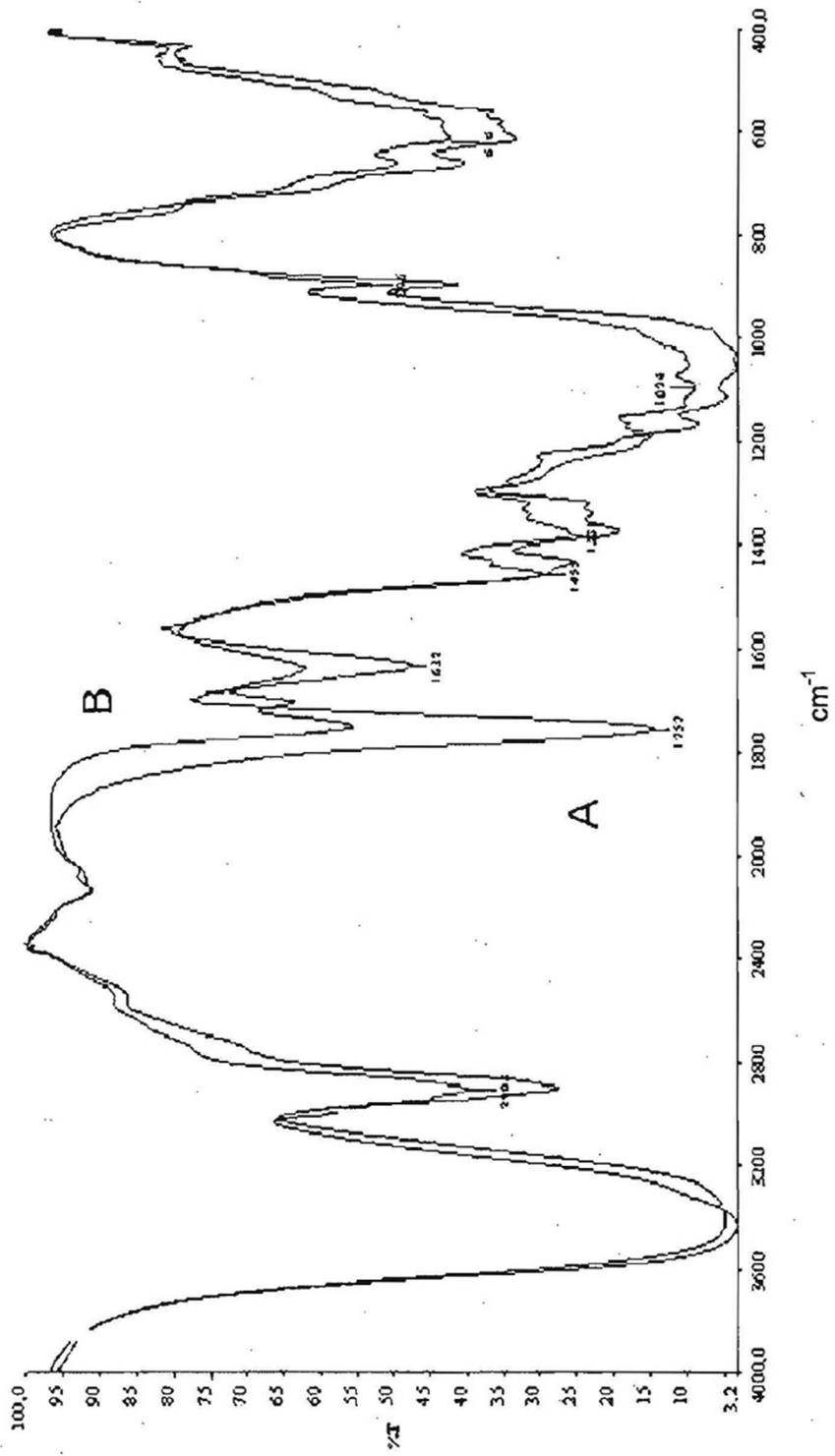


Fig. 4.