

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 792**

51 Int. Cl.:

C08B 15/02 (2006.01)

C08B 16/00 (2006.01)

D21C 3/00 (2006.01)

C08L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2014 PCT/EP2014/066377**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15018711**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2014 E 14744587 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3030584**

54 Título: **Producción de tejidos a partir de cítricos**

30 Prioridad:

08.08.2013 IT LO20130003

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

16.07.2019

73 Titular/es:

**ORANGE FIBER S.R.L. (100.0%)
Via Monserrato 110/116
95128 Catania, IT**

72 Inventor/es:

**VISMARA, ELENA y
SANTANOCITO, ADRIANA MARIA**

74 Agente/Representante:

CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes

ES 2 719 792 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

Producción de tejidos a partir de cítricos.

5 Antecedentes

Junto con el crecimiento exponencial de la población mundial, la demanda de alimentos aumenta continuamente. Al mismo tiempo, también está aumentando la demanda de productos textiles. El consumo mundial de productos textiles es de alrededor de 75 millones de toneladas por año y se espera que el mercado textil crezca un 3% por año. Esto se debe especialmente al sólido crecimiento demográfico en países como China e India.

A diferencia de las últimas décadas, durante las cuales la demanda textil estaba cubierta principalmente por fibras sintéticas, ahora se prefieren las fibras de celulosa debido a sus propiedades textiles ideales, tales como su mejor gestión de la humedad. El algodón ha sido durante siglos la fuente de fibra de celulosa natural (la celulosa constituye el 90% de la fibra de algodón). Sin embargo, la continua disminución de la tierra cultivable está llevando a una brecha severa que se espera que dé como resultado una crisis alimentaria y una mayor reducción de la tierra disponible para la producción de algodón. Como consecuencia, la demanda de fibra de celulosa natural ha superado la oferta. Por esta razón, la producción de fibra de celulosa regenerada artificial está creciendo (por ejemplo, viscosa, rayón, lyocell). Además, las fibras de celulosa regeneradas artificiales tienen varias ventajas: por ejemplo, el hilo de alta tenacidad de la viscosa prácticamente no tiene encogimiento y es absolutamente estable térmicamente.

La producción de fibra de celulosa regenerada artificial se basa principalmente en la madera (el contenido de celulosa de la pulpa de madera es aproximadamente del 45%). La celulosa obtenida de la madera se destina principalmente a la producción de papel; sin embargo, la madera también se utiliza, en menor medida, para extraer celulosa que se puede procesar para obtener filamentos de hilos. Claramente, el coste de producción de celulosa a partir de madera es alto y no está exento de repercusiones medioambientales. En particular, la provisión de celulosa purificada capaz de ser procesada en filamentos de hilos (alfa celulosa) es muy costosa.

A la vista de la creciente demanda de fibras textiles, sigue existiendo, por tanto, una gran necesidad de proporcionar fibra de celulosa regenerada artificial mediante procesos alternativos y más sostenibles, que puedan reemplazar o integrar los métodos de producción actuales.

Descripción de la invención.

La presente invención está dirigida a un proceso para producir un hilo de celulosa, al menos en parte, a partir de fuentes alternativas.

En particular, la presente invención es un proceso para producir hilo de celulosa a partir de cítricos, tales como la naranja y el limón. De acuerdo con la presente invención, la celulosa es extraída de dichas frutas cítricas. En una forma de realización altamente preferente, las frutas cítricas empleadas en el presente proceso es la naranja.

Los términos celulosa o fibras de celulosa pretenden indicar aquí el polisacárido de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, compuesto de unidades de glucosa conectadas por un enlace beta-glicosídico 1-4, y de sus fibras. Los derivados de celulosa, por ejemplo, derivados químicos tales como ésteres o éteres de celulosa, no están comprendidos en los términos "celulosa" y "fibras de celulosa" como se utilizan en el presente documento.

El proceso de la presente invención es particularmente ventajoso, ya que produce celulosa altamente pura a partir de una materia prima barata. En particular, el presente proceso puede representar una alternativa rentable al uso exclusivo de los procesos convencionales de producción de celulosa natural o regenerada. De hecho, la presente invención puede aprovechar las altas cantidades de cítricos que la industria alimentaria desecha cada año.

Por ejemplo, el proceso de la presente invención puede emplear naranjas de desecho como materia prima de partida. Las naranjas se cultivan para suministrar alimentos, para producir derivados de la naranja (por ejemplo, zumos de naranja) y para la industria cosmética. Todos estos campos industriales producen enormes cantidades de residuos de naranja. Italia, que es el segundo país europeo en producción de naranjas, produce alrededor de 500,000 toneladas/año de desechos de cítricos. Las frutas enteras se descartan si no alcanzan la calidad esperada o si se han producido en exceso. También, las industrias que producen derivados de cítricos (como producciones de zumo de naranja) desechan las partes de la fruta que no son empleadas en el producto final (por ejemplo, la piel de la naranja). Se estima, por ejemplo, que, en Italia, de las 1,300,000-1,500,000 toneladas de naranjas destinadas a la

producción de zumo, solo el 40% de las frutas se utilizan realmente. Los residuos derivados de la producción de derivados de naranja son, por lo tanto, de aproximadamente 700,000-1,000,000 toneladas/año en Italia. Los datos correspondientes de los Estados Unidos son aún más impresionantes. Los Estados Unidos son el tercer productor mundial de cítricos: según el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, la producción de cítricos se estima en alrededor de 11 millones de toneladas al año. Alrededor de 7 millones de toneladas, de los mencionados 11 millones de toneladas, se destinan a la industria de procesamiento de alimentos (principalmente para producir zumos). Alrededor del 40% del peso fresco de los cítricos suministrados a la industria de procesado de alimentos se convierte en material de desecho. Todo este material de desecho representa un coste adicional para las industrias, que deben desechar los subproductos de acuerdo con las regulaciones vigentes.

10

El proceso de la presente invención proporciona así una solución eficiente para capitalizar todo el material mientras se reducen los costes de la eliminación de residuos.

Además, comparado con la producción de fibra de celulosa natural a partir de algodón, el presente proceso tiene muchas ventajas económicas y medioambientales. Se ha estimado que la producción de 1 kg de algodón textil requiere alrededor de 11.000 litros de agua. De los cuales, el 45% del agua está representada por el agua de riego, consumida por la planta. De manera diferente, 1 kg de hilo obtenido por medio de residuos de cítricos requiere de aproximadamente 800 a aproximadamente 1000 litros de agua de riego, por lo tanto, mucho menos en comparación con la fibra natural. Además, los cultivos de cítricos requieren menos pesticidas que los cultivos de algodón (aproximadamente 127 g de pesticidas por 1 kg de algodón, en comparación con aproximadamente 1,6 g de pesticidas por 1 kg de hilo de desechos de cítricos).

En una forma de realización de la presente invención, la celulosa se extrae así de los desechos a partir de frutos cítricos desechados por los cultivos de cítricos y/o de las partes de desecho de los frutos cítricos descartados por la producción industrial de derivados de cítricos.

La corteza de los cítricos está compuesta de dos porciones: una es el epicarpio, también llamado *flavedo* (la porción coloreada de la corteza), que está compuesta por material de celulosa con otros componentes, como aceites esenciales y pigmentos; el otro es el mesocarpio o *albedo*, que es la parte interior de color blanco, muy rica en celulosa.

En una forma de realización de la presente invención, la celulosa se extrae de la corteza completa de los cítricos, que comprende tanto el *albedo* como el *flavedo*.

En una forma de realización preferente, la celulosa se extrae solo del *albedo*, en consecuencia, una forma de realización del proceso inventivo comprende además la separación del *albedo* de los cítricos y la extracción de la celulosa del mismo.

Muchas propiedades de la celulosa dependen de su cristalinidad y de la longitud de la cadena o grado de polimerización que influye en gran medida en su solubilidad. La alfa celulosa es la porción de carbohidratos de la celulosa de alto grado que no se disuelve durante las extracciones en KOH o NaOH al 5% y al 25% p/p a temperatura ambiente, de acuerdo con el método estándar TAPPI T203. La alfa celulosa es el principal constituyente de las fibras de celulosa empleadas en la fabricación de tejidos.

El proceso de la presente invención proporciona sorprendentemente alfa celulosa pura, que se hila y forma filamentos. La alfa celulosa es obtenida de la corteza de los cítricos, preferiblemente del *albedo*. La presente invención se dirige, por lo tanto, a un proceso para obtener un hilo de celulosa, preferiblemente hilo de alfa celulosa, a partir de cítricos. Preferiblemente la fruta cítrica es la naranja.

La mencionada celulosa se obtiene por extracción química, y el procedimiento de extracción está libre de cloro.

El proceso de la presente invención comprende la preparación de un hilo de celulosa por medio de un material celulósico que, al menos en parte, se compone de alfa celulosa extraída de cítricos. Preferiblemente, el hilo de celulosa comprende al menos el 2% en peso, más preferiblemente al menos el 5% en peso, de alfa celulosa extraída de frutas cítricas.

El proceso de la presente invención no emplea agentes que contienen cloro. Esto difiere de los métodos convencionales para la extracción de celulosa, por ejemplo, a partir de la madera, que emplean agentes que contienen cloro (por ejemplo, sales de clorito sódico) que pueden producir radicales de cloro. Los radicales de cloro

pueden después reaccionar con el material celulósico y formar organocloro tóxico. El proceso de la presente invención es, por lo tanto, particularmente ventajoso también en vista de la cantidad reducida de residuos tóxicos producidos por el mismo.

- 5 El proceso de la presente invención comprende tratar una materia prima derivada de cítricos con peróxido de hidrógeno en condiciones básicas. Preferiblemente, el mencionado peróxido de hidrógeno es añadido a la materia prima en una solución con hidróxido de sodio. Preferiblemente, la referida solución comprende del 1 % v/v al 3 % v/v de peróxido de hidrógeno, más preferiblemente comprende aproximadamente el 2% v/v de peróxido de hidrógeno.
- 10 El pH de la solución se ajusta preferiblemente con una base, más preferiblemente con hidróxido de sodio, a un pH de 10 a 13, más preferiblemente a un pH de 11 a 12.

- Preferiblemente, el proceso de la presente invención comprende además tratar con peróxido de hidrógeno, en presencia de ácidos, el producto obtenido después del tratamiento con peróxido de hidrógeno en condiciones básicas; preferiblemente, los mencionados ácidos son ácidos carboxílicos, más preferiblemente ácido acético y/o ácido fórmico. En una forma de realización preferente, tanto el ácido acético como el ácido fórmico están presentes, en igual cantidad de volumen.
- 15

- Los tratamientos con peróxido de hidrógeno en condiciones básicas y/o ácidas se llevan a cabo preferiblemente a una temperatura de 50°C a 100°C, más preferiblemente de 65°C a 90°C.
- 20

- En una forma de realización preferente después de cada etapa de extracción, la solución se filtra y se recupera el sólido que comprende celulosa. Preferiblemente, el sólido recuperado después de la filtración se lava con agua destilada y opcionalmente con acetona. Preferiblemente, el lavado se lleva a cabo hasta que se alcanza un pH neutro.
- 25

En una forma de realización preferente, el sólido recuperado después del filtrado se seca al aire o se seca en un horno.

- 30 Preferiblemente, el proceso de la presente invención comprende además tratar el material que comprende celulosa obtenida después del tratamiento con peróxido de hidrógeno en condiciones básicas y opcionalmente en condiciones ácidas, con hidróxido de sodio, preferiblemente el 0,1-7% en peso de hidróxido de sodio, más preferiblemente el 0,5-6% en peso de hidróxido de sodio.

- 35 La materia prima de partida que se deriva de frutas cítricas comprende preferiblemente *albedo* y opcionalmente *flavedo*. Preferiblemente, el *albedo* se separa del *flavedo* y la celulosa se extrae del *albedo* únicamente.

- Cuando la materia prima derivada de al menos una fruta cítrica comprende tanto el *albedo* como el *flavedo*, preferiblemente el proceso comprende una primera etapa de extracción en la que el material de partida que comprende *albedo* y *flavedo* se trata con disolventes, preferiblemente etanol y tolueno, antes de la extracción.
- 40

- En una forma de realización ejemplar, el proceso de la presente invención comprende los siguientes pasos: una materia prima derivada de frutas cítricas se suspende en una solución de peróxido de hidrógeno; la solución se calienta bajo agitación mecánica, preferiblemente a una temperatura de 50 °C a 100 °C, más preferiblemente a una temperatura de 60 °C a 90 °C, lo más preferiblemente de 65 °C a 80 °C; el pH de la solución se ajusta preferiblemente a 10-13, más preferiblemente a 11-12 con hidróxido de sodio; luego la solución se filtra y se recupera un primer sólido; el mencionado sólido se somete a extracción en una solución que comprende un ácido carboxílico, preferiblemente ácido acético y/o ácido fórmico, al que se agrega peróxido de hidrógeno; la solución se calienta a una temperatura preferida de 50 °C a 100 °C, más preferiblemente a una temperatura de 60 °C a 90 °C;
- 45
- 50 La solución es preferiblemente filtrada y se recupera un segundo sólido; el segundo sólido se suspende entonces en una solución de hidróxido de sodio, preferiblemente de 0,1-7% en peso de hidróxido de sodio, más preferiblemente de 0,5-6% en peso de hidróxido de sodio, a una temperatura de 80 °C a 120 °C, preferiblemente de 90 °C a 110 °C, y se recupera un producto de celulosa final. Preferiblemente, el producto final se recupera por medio de filtración.

- 55 La celulosa obtenida por medio del proceso de la presente invención puede comprender alfa celulosa en una cantidad igual o superior al 90% en peso.

La celulosa obtenida mediante el proceso de la presente invención se mezcla opcionalmente con celulosa obtenida a través de diferentes procesos, por ejemplo, celulosa extraída de la madera. Preferiblemente, la mezcla comprende al

menos el 2% en peso, más preferiblemente al menos el 5% en peso, de celulosa extraída de frutas cítricas. De esta manera, en la producción textil, es posible reemplazar toda o parte de la celulosa extraída de materiales convencionales, por ejemplo, a partir de madera, con celulosa extraída con el presente proceso inventivo. De hecho, el proceso de la presente invención se integra fácilmente con los procesos convencionales para extraer celulosa, como el proceso de extracción de celulosa a partir de la madera, ya que comparte reactivos y condiciones de extracción comunes.

En una forma de realización, todo el proceso para obtener celulosa a partir de cítricos, o al menos parte del mismo, se lleva a cabo en una planta convencional para extraer celulosa.

Por ejemplo, el proceso de la presente invención se puede integrar fácilmente en una planta convencional para extraer celulosa a partir de la madera. La mencionada planta puede, por lo tanto, extraer celulosa mediante procesos convencionales, por ejemplo, a partir de madera, y/o mediante el procedimiento de la presente invención, es decir, a partir de cítricos.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos no limitativos, la alfa celulosa se extrae a través de un procedimiento sin cloro.

En un primer ejemplo, la alfa celulosa se extrae de toda la fruta. La fruta entera se trata con agua y una mezcla de disolventes orgánicos, preferentemente etanol y tolueno, seguidos de peróxido de hidrógeno. Opcionalmente, el peróxido de hidrógeno ser utilizado en un enfoque de dos pasos: la solución de la primera etapa es preferentemente básica (por ejemplo, en presencia de NaOH), mientras que en la segunda etapa el peróxido de hidrógeno se mezcla con ácido, preferentemente ácido acético y ácido fórmico.

En un segundo ejemplo, la alfa celulosa se extrae del *albedo*, separado del *flavedo*. Cuando se utiliza el *albedo* único como material de partida, se puede omitir la extracción de disolventes.

Ejemplo 1

El material de partida es un *albedo* seco con pequeñas cantidades de *flavedo*.

Se cortaron 34 g de *albedo* crudo seco (con pequeñas cantidades de *flavedo*) en trozos pequeños, se envolvieron en una hoja de papel y se extrajeron en un extractor Soxhlet a 69 °C con 500 ml de solución de etanol (275 ml), tolueno (120 ml) y agua (105 ml) durante 32 horas. El sólido extraído 1A se secó en el horno hasta una altura constante.

En esta primera etapa de extracción con disolventes, se recuperaron 20 g del sólido extraído 1A (aproximadamente el 60% en peso del material de partida).

El sólido 1A se añadió al agua destilada (1 l); se añadió el 30% v/v de H₂O₂ (66 ml) (concentración final del 2% v/v) y la suspensión resultante se calentó a 70°C bajo agitación mecánica. El pH se ajustó a pH 11,5 con 4M NaOH y se calentó bajo agitación continua durante 2 horas. Se realizó un ajuste del pH después de 1,5 horas. El sólido final 1B se filtró a temperatura ambiente, se lavó con agua destilada hasta que el pH del filtrado fue neutro (finalmente se lavó con acetona) y se secó al aire hasta una altura constante.

En esta etapa de blanqueo, se recuperaron 5,2 g de 1B (aproximadamente el 26% en peso de material 1A).

Se hinchó 1B en solución fórmica y ácido acético 1:1 v/v (70 ml). Después de 30 minutos, se añadió el 30% v/v de H₂O₂ (5 ml) (concentración final del 2% v/v). La suspensión se calentó bajo agitación magnética a 80°C durante 1,5 horas. Se recuperó 1C, se filtró a temperatura ambiente y se lavó exhaustivamente con agua a un pH neutro y finalmente con acetona; finalmente se secó al aire.

En la etapa de extracción con peroxiácido, se recuperaron 3,85 g de 1C (aproximadamente el 77% en peso de material 1B).

Se añadió 1C a una solución de NaOH al 1-5% p/v (150 ml) y se calentó a 100 °C bajo agitación magnética durante 1 hora. Después de enfriar, se recuperó 1D, se filtró y se lavó a un pH neutro con agua destilada, seguido de acetona y se secó al aire.

Se recuperaron 3,46 g de 1D (aproximadamente el 90% en peso de material 1C). 1D tiene la apariencia de un polvo blanco.

El rendimiento global en el presente ejemplo es del 10% en peso del material de partida. El contenido de alfa 5 celulosa en el producto de extracción final es superior al 90% en peso.

Ejemplo 2

El material de partida es un *albedo* crudo seco, sustancialmente separado del *flavedo*.

10

Se añadieron 34 g de *albedo* crudo seco a agua destilada (1 l); se añadió el 30% v/v de H₂O₂ (66 ml) (concentración final al 2% v/v) y la suspensión resultante se calentó a 70°C bajo un agitador mecánico. El pH se ajustó a pH 11,5 con 4 M NaOH y se calentó bajo agitación continua durante 2 horas. Se realizó un ajuste de pH después de 1,5 horas. El sólido final 2B se filtró a temperatura ambiente y se lavó con agua destilada hasta que el pH del filtrado fue 15 neutro, finalmente se lavó con 100 ml de acetona y se secó al aire hasta una altura constante.

Se recuperaron 12 g de material 2B (aproximadamente el 35% en peso del material de partida).

Se hinchó 2B en solución fórmica y ácido acético 1:1 v/v (70 ml). Después de 30 min, se añadió el 30% v/v de H₂O₂ 20 (5 ml) (concentración final al 2% v/v). La suspensión se calentó bajo agitación magnética a 80°C durante 1,5 horas. 2C se filtró a temperatura ambiente y se lavó exhaustivamente con agua a un pH neutro y finalmente con acetona (100 ml); 2C finalmente se secó al aire.

Se recuperaron 6,7 g de 2C (aproximadamente el 56% en peso de material 2B).

25

Se añadió 2C a una solución de NaOH al 1-5% p/v (300 ml) y se calentó a 100 °C bajo agitación magnética durante 1 hora. Después de enfriar, se filtró el 2D y se lavó a pH neutro con agua destilada, luego con acetona y se secó al aire.

30 Se recuperaron 4,3 g de 2D (aproximadamente el 65% en peso de 2C) como un polvo blanco.

El rendimiento global fue del 12,6% en peso del material de partida.

35 La alfa celulosa obtenida mediante el presente proceso es alfa celulosa capaz de hilarse en filamentos. Los presentes ejemplos demuestran que mediante el proceso de la presente invención es posible producir alfa celulosa a partir de residuos de cítricos. Además, partiendo de un material enriquecido en *albedo* es posible omitir el primer paso de la extracción del solvente, simplificando así el proceso y aumentando el rendimiento general.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un hilo de celulosa, comprendiendo el proceso:
- 5 a) extracción de celulosa a partir de al menos una fruta cítrica y
b) hilar celulosa para obtener un hilo,
- en donde la extracción de dicha celulosa a partir de al menos una fruta cítrica comprende:
- 10 a1) proporcionar una materia prima derivada de al menos una fruta cítrica;
a2) tratar la mencionada materia prima con peróxido de hidrógeno en condiciones básicas, preferiblemente en presencia de hidróxido de sodio,
- en donde la celulosa extraída a partir de al menos una fruta cítrica comprende al menos el 90% en peso de alfa
15 celulosa y en donde se usan agentes que no contengan cloro.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos una fruta cítrica es la naranja.
3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una fruta cítrica es
20 el residuo de un proceso industrial.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la extracción de dicha celulosa a partir de al menos una fruta cítrica se realiza en el *albedo* y opcionalmente el *flavedo* de la fruta cítrica.
- 25 5. El proceso de la reivindicación 4, que además comprende:
- a3) tratar el material obtenido por la etapa ii) con peróxido de hidrógeno en condiciones ácidas, preferiblemente en presencia de un ácido carboxílico, más preferiblemente en presencia de ácido fórmico y/o ácido acético.
- 30 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4 y 5, que además comprende:
- a4) tratar el material obtenido por cualquiera de las etapas a2) o a3) con hidróxido de sodio, preferiblemente del 0,1 al 7% en peso de hidróxido de sodio, más preferiblemente del 0,5 al 6% en peso de hidróxido de
35 sodio.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 5-6, en el que el peróxido de hidrógeno está presente en una solución que comprende del 1 % v/v al 3 % v/v de peróxido de hidrógeno, más preferiblemente aproximadamente el 2 % v/v de peróxido de hidrógeno.
- 40 8. El proceso de las reivindicaciones 4-7, que comprende:
- el separando el albedo del *flavedo* antes de la extracción de la celulosa.
- 45 9. El proceso de las reivindicaciones 5-7, en el que la materia prima comprende tanto *albedo* como *flavedo*; comprendiendo además el proceso los pasos de:
- tratar el *albedo* y el *flavedo* con disolventes, preferiblemente etanol y tolueno.
- 50 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende, además:
- a') el mezclado de la celulosa derivada de al menos una fruta cítrica con celulosa extraída de un material celulósico diferente, preferiblemente de la madera.
- 55 11. El proceso de la reivindicación 10, en el que la mezcla comprende al menos el 2% en peso, más preferiblemente al menos el 5% en peso, de celulosa extraída de cítricos.