

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 667**

51 Int. Cl.:
G01N 33/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08717202 .9**
96 Fecha de presentación: **28.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2126561**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Procedimiento para determinar partículas orgánicas hidrófobas en una pasta de papel**

30 Prioridad:
01.03.2007 EP 07103345

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.07.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
KAUB, Hans-Peter

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 384 667 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 para determinar partículas orgánicas hidrófobas en una pasta de papel

La presente invención se relaciona con un procedimiento para determinar partículas orgánicas hidrófobas en el filtrado de una pasta de papel.

5 En la elaboración del papel resulta interesante, por ejemplo, determinar analíticamente la distribución de tamaños y cantidad de las partículas de impurezas en la pasta de papel. Las partículas de impurezas son, la mayoría de las veces, hidrófobas y adherentes. Proceden, por ejemplo, de papel usado reciclado y conducen, en el proceso de elaboración del papel, a la formación de depósitos en las máquinas. Para reprimir o remediar la influencia negativa de las impurezas en la fabricación del papel, se dosifica un fijativo a la pasta de papel. Con ello se consiguen evitar, en gran medida, las impurezas ligadas a las fibras de celulosa y los depósitos en las máquinas. La cantidad de fijativo eventualmente necesaria se determina entonces con la ayuda de un análisis de las partículas de impurezas de la pasta de papel o de las aguas blancas.

15 Para determinar la distribución del tamaño de las partículas de impurezas en una pasta de papel se conocen diversos métodos. Con los procedimientos convencionales de análisis, como el microanálisis de rayos X, la espectrofotometría infrarroja o la cromatografía de permeación en gel, tal y como se describen en R. Wilken y J. Strauss, "exámenes elementales sobre impurezas adherentes en papel usado reutilizado", comunicados del instituto técnico del papel de la fundación técnica del papel, Vol. 11-12 (1984), pág. 292 y siguientes, en visión general, puede determinarse en el laboratorio el tipo de partículas de impurezas y, por tanto, su composición química. También se pueden dar explicaciones cualitativas acerca de la concentración y distribución del tamaño de partícula. Todos estos procedimientos tienen, sin embargo, el inconveniente de que son relativamente costosos en tiempo y trabajo y no son, por tanto, apropiados para la supervisión directa de las variaciones de impurezas y del efecto de las adiciones sobre el enlace de las impurezas a la pasta de papel durante el ciclo de producción.

25 Otro procedimiento de determinación de la distribución del tamaño de partícula de las impurezas se describe en T. Kröhl, P. Lorencak, A. Gierulski, H. Eipel y D. Horn, "A new laseroptical method for counting colloiddally dispersed pitch", Nordic Pulp and Paper Research Journal, Vol. 9 (1994), nº 1, pág. 26 y siguientes. En este procedimiento se colorean las partículas de impurezas con un colorante fluorescente y se aíslan por enfocado hidrodinámico. A continuación se irradia luz láser en la muestra con las partículas de impurezas aisladas y se absorbe la luz fluorescente emitida por estas. A partir de la intensidad de las señales fluorescentes puede calcularse entonces la distribución del tamaño de partícula.

30 Gracias a la WO 92/11534 se conoce un procedimiento de medida para calcular el número y tamaño de las partículas de resina en una pasta de papel. En él se elabora primero una suspensión de pasta de papel, de la que se separan por filtración las partículas de resina, se marcan las partículas de resina con un colorante fluorescente, se aíslan posteriormente, se excitan para la emisión de la luz, se detectan las señales luminosas emitidas y se valoran para contar las partículas de resina y determinar su tamaño. Como colorante fluorescente se utiliza N-(n- butilamino)-naftalimida.

35 Gracias a la EP-A 0 856 731 se conoce un procedimiento para determinar la distribución de tamaños de al menos dos tipos de partículas (A_k) de las partículas fluorescentes (T_i) en una única muestra. En él se aíslan las partículas (T_i) en la muestra y se irradia luz en la muestra a lo largo de una dirección predefinida de irradiación, se mide al menos un valor de la intensidad de la luz dispersa ($S(T_i)$) y al menos un valor de la intensidad de la luz fluorescente ($F(T_i)$) de cada partícula (T_i); se asignan, en cada caso, a un tipo de partícula (A_k), las partículas (T_i), en base a la situación de sus pares de valores ($S(T_i), F(T_i)$) en un rango (B_k) en una región tridimensional (R), determinada a partir de los valores de la intensidad de la luz dispersa ($S(T_i)$), de los valores de la intensidad de la luz fluorescente ($F(T_i)$) y de la frecuencia de las parejas de valores ($S(T_i), F(T_i)$), cada rango (B_k) comprende al menos un máximo local de la frecuencia de las parejas de valores ($S(T_i), F(T_i)$) en la región (R) para el tipo de partícula (A_k). la frecuencia relativa de los valores de la intensidad de la luz fluorescente ($F(T_i)$) se determina para cada tipo de partícula (A_k), se calcula la distribución relativa del tamaño de partícula para cada tipo de partícula (A_k) a partir de la frecuencia relativa de los valores de la intensidad de la luz fluorescente ($F(T_i)$) para el correspondiente tipo de partícula (A_k); normalizándose mutuamente las distribuciones relativas del tamaño de partícula para los respectivos tipos de partícula (A_k) con la ayuda de la situación de los rangos (B_k) en la región tridimensional (R), determinada a partir de los valores de la intensidad de la luz dispersa ($S(T_i)$), de los valores de la intensidad de la luz fluorescente ($F(T_i)$) y de la frecuencia de las parejas de valores ($S(T_i), F(T_i)$), y formándose con ello una distribución relativa conjunta del tamaño de partícula para las partículas (T_i) de todos los tipos de partícula (A_k).

55 Este procedimiento se usa particularmente para la determinación de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de impurezas hidrófobas en la pasta de papel o en las aguas blancas de las máquinas de papel y se emplea para controlar la dosificación de fijativos a la pasta de papel, generándose una señal de control correspondiente o asignada a la distribución relativa conjunta del tamaño de partícula y efectuándose la dosificación de la cantidad de fijativo precisa en base a esta señal de control.

- Gracias a la WO 06/122921 se conoce un procedimiento para determinar la concentración de agente de apresto, el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de los agentes de apresto naturales y/o sintéticos en una pasta de papel. En él se tiñe una muestra, que contenga partículas de agente de apresto, con un colorante fluorescente, se aíslan las partículas en la muestra, se irradia luz y se detecta la luz dispersa y/o fluorescente emitida por la muestra y se evalúan las señales recibidas. El procedimiento se emplea para comprobar la distribución del tamaño de partícula de los agentes de apresto reactivos en la pasta de papel o en las aguas blancas de las máquinas de papel durante la elaboración del papel.
- En los métodos anteriormente descritos se aíslan siempre las partículas a determinar. El cómputo de las partículas individuales es, con todo, laborioso.
- La invención se basa en el objetivo de proporcionar otro procedimiento de medida para la determinación de la concentración másica de las partículas hidrófobas en un filtrado de una pasta de papel.
- El objetivo se resuelve conforme a la invención con un procedimiento de determinación de la concentración de partículas orgánicas hidrófobas en el filtrado de una pasta de papel. En él se marcan las partículas orgánicas hidrófobas con un colorante fluorescente, se excitan a continuación para que emitan luz, se detecta la luz emitida por las partículas marcadas y se determina la concentración másica de las partículas a partir de la intensidad de fluorescencia.
- Son partículas orgánicas hidrófobas, por ejemplo, las impurezas de partícula fina presentes en una pasta de papel como los adhesivos, cola blanca y resina, así como los agentes de apresto. Las impurezas consisten fundamentalmente en materiales hidrófobos dispersos, que son, por ejemplo, restos de ligantes de masas de recubrimiento del papel o adhesivos. El tamaño de partícula de las impurezas es, por ejemplo, de 0,5 a 100 μm .
- Como agentes de apresto entran en consideración los agentes de apresto naturales y/o sintéticos, por ejemplo, los agentes de apresto reactivos, cola de resina, colas de resina modificadas o dispersiones poliméricas de encolado. Los agentes de apresto son compuestos dispersos en agua y con tamaños de partícula, por ejemplo, en el rango de 0,5 a 100 μm , preferentemente de 1 a 20 μm .
- Los agentes de apresto reactivos para papel más importantes son los alquildiquetenos (ADQ) y anhídridos alquenílicos de ácido succínico. Se emplean como agentes de apresto másico en la elaboración de papel, cartulina y cartón. Estas sustancias son fundamentalmente diquetenos C₁₄- a C₂₂-alquílicos, behénico u oleico, así como las mezclas de diquetenos. Se elaboran, por ejemplo, por emulsión en agua en presencia de almidones catiónicos y un dispersante aniónico bajo el efecto de fuerzas de corte (comp. con la US 3,223,544 y la US 3,130,118: Debido a un exceso de almidón catiónico frente al dispersante aniónico, las dispersiones de ADQ así elaboradas tienen una carga catiónica.
- Los alquildiquetenos pueden utilizarse también junto con otros agentes de apresto. Así se sabe, por ejemplo gracias a la WO 94/05855, dispersar los alquildiquetenos en una mezcla de una suspensión acuosa de un almidón catiónico abierto y una dispersión polimérica de partícula fina, que sea un agente de apresto para el papel. La mezcla resultante se usa como agente de apresto para el papel. Se conocen además dispersiones acuosas aniónicas de ADQ, obtenibles por dispersión de ADQ en agua en presencia de dispersantes aniónicos, como único estabilizador (comp. con la WO 00/23651).
- Los agentes de apresto poliméricos se describen, por ejemplo, en la JP-A 58/115 196, la EP-B 0 257 412 y la EP-B 0 276 770. Son fundamentalmente dispersiones acuosas de copolímeros, elaboradas en presencia de almidón o almidón descompuesto. Como copolímeros entran en consideración, por ejemplo, los copolímeros de estireno y/o acrilonitrilo y ésteres acrílicos.
- Los anhídridos alquenílicos del ácido succínico se emplean en la técnica asimismo como agentes de apresto másico en la fabricación del papel y productos papeleros. Ejemplos de estos agentes de apresto son los isómeros anhídridos 4-, 5-, 6-, 7- y 8-hexadecenilsuccínicos, decenilsuccínico, octenilsuccínico, dodecenilsuccínico y n-hexadecenilsuccínico(comp. también C.E. Farley y R.B. Agua, *The Sizing of Paper*, 2ª Edición, (3), *Sizing With Alkenil Succinic Anhydride*, TAPPI PRESS, 1989, ISBN 0-89852-051-7).
- Como agentes de apresto naturales entran en consideración las colas de resina, así como las colas de resina químicamente modificadas (comp. E. Strazdins, Capt. 1, "Chemistry and Application of Rosin Size" en W. F. Reynolds (Ed.), "The Sizing of Paper", 2ª Ed., Tappi Press (Atlanta, USA), 1989, pág. 1 a 31 (ISBN 0-89852-051-7).
- Las mediciones para la determinación cuantitativa integral de las partículas hidrófobas se llevan a cabo en un espectrofotómetro de fluorescencia. Para los exámenes se usó un espectrofotómetro de fluorescencia de Hitachi (Hitachi F4010). Se midieron muestras claras con pequeña autoextinción, preferentemente en una disposición de 90°, en la que luz de excitación incide perpendicularmente en la pared de la cubeta, donde se localiza la muestra a

analizar. La luz determinada se mide en un ángulo de 90° respecto a la luz de excitación. Para analizar soluciones y dispersiones turbias se selecciona la disposición en cara frontal, en la que la luz de excitación incide en la cubeta en un ángulo de, por ejemplo, 45° y la muestra irradia la luz reflejada en un ángulo de 90° respecto a la luz de excitación y la analiza. La luz reflejada se oculta.

- 5 Las muestras, que contienen impurezas y/o agente de apresto, se tiñen con al menos un colorante fluorescente. Son colorantes apropiados, por ejemplo:

N-(n-butil)-4-(n-butilamino)-naftalimida (Fluorol 7GA),

colorante del índice de color (C.I.) nº 40662 (Cellufloor),

colorante del número de C.I. 45400 (Eosin B),

- 10 yoduro de 3,3-etiloxidicarbocianina,

sal trisódica del ácido 8-hidroxi-1,3,6-pirenotrisulfónico,

6-nitro-1,3,3-trimetil-[2H]-1-benzopirano-2,2-indol (Merocianina 540),

2-[6-(dietilamino)-3-dietilimino-3H-xanten-9-il] benzoico ácido (rodamina B).

Un colorante fluorescente usado de manera especialmente preferente es la N-(n-butil)-4-(n-butilamino)-naftalimida.

- 15 En el filtrado de una pasta de papel se encuentran además fibras de celulosa y eventualmente pigmentos inorgánicos. Estas sustancias no son teñidas por los colorantes fluorescentes, de forma que no alteran la medición. Para marcar las impurezas y los agentes de apresto con un colorante fluorescente, se precisa un tiempo de actuación de, por ejemplo, 2 a 14 minutos, preferentemente de 2 a 5 minutos. Para simplificar el procedimiento de análisis y obtener resultados reproducibles, resulta ventajoso fijar para la duración de la coloración un determinado tiempo de reacción de, por ejemplo, 5 minutos.

Para teñir las muestras a analizar se usa preferentemente una solución de al menos un colorante fluorescente en etanol. La concentración de colorante fluorescente, disuelta en etanol, alcanza, por ejemplo, de 10 a 40 mg/l. La concentración de impurezas y/o agentes de apresto asciende, por ejemplo, a de 0 a 20 mg/l.

- 25 Los análisis en diferentes partículas poliméricas (para ello se emplean dispersiones poliméricas comerciales habituales, conocidas como ligantes para colores de recubrimiento del papel, por ejemplo, Acronal® S360D y Styronal® D718) dieron como resultado una relación lineal entre la concentración másica de partículas poliméricas y la intensidad de fluorescencia medida. En un rango de concentraciones de 0 a 0,1 g/l de impurezas y/o agentes de apresto puede efectuarse mediante el marcado antes descrito con al menos un colorante fluorescente y con la ayuda de la determinación de la intensidad de fluorescencia de las partículas así marcadas, un análisis másico cuantitativo de las impurezas y/o agentes de apresto. En el rango de concentraciones indicado existe precisamente una relación lineal entre la concentración másica de partículas poliméricas y la intensidad de fluorescencia. De este modo se obtiene rápidamente un análisis cuantitativo de la masa total de partículas poliméricas. Aún así no es posible una distinción entre las distintas partículas poliméricas.

- 35 El método de medición conforme a la invención sirve particularmente para ejecutar análisis rápidos y determinar así la eficiencia de los productos químicos de proceso. El método de medición se emplea pues para determinar la concentración total de partículas orgánicas hidrófobas en el filtrado de una pasta de papel deshidratada sobre un tamiz. Sirve particularmente como método de medición en línea en el proceso de fabricación del papel.

- 40 Con la ayuda de este método de medición puede realizarse, por ejemplo, el control de la adición de agentes anti-impurezas y/o agentes de apresto en el proceso de elaboración del papel en curso. Un agente anti-impurezas conocido es, por ejemplo, la formamida polivinílica hidrolizada con un grado de hidrólisis de por ejemplo, el 60 al 95 %. Se añade a la pasta de papel como fijativo antes de la formación de las hojas. Si se analizaran las aguas blancas en un proceso de elaboración del papel en curso, podría determinarse con la ayuda del procedimiento de medida conforme a la invención, la concentración de impurezas y ajustarse la dosificación de formamida polivinílica parcialmente hidrolizada a la pasta de papel, de forma que las aguas blancas tengan un contenido de impurezas lo menor posible. Las impurezas se ligan a las fibras de celulosa, por ejemplo, mediante la formamida polivinílica parcialmente hidrolizada añadida.

Ejemplo

5 Como sustancia modelo se elaboró un sistema adherente de 8 g/l de pulpa termomecánica TMP y 0,16 g/l de Styronal® D718 (dispersión acuosa de un ligante a base de estireno y butadieno). En él se cargaron previamente en un vaso de precipitado 500 ml de esta mezcla y se les añadieron como fijativo 5 ml de una formamida polivinílica hidrolizada con un grado de hidrólisis del 83% y un valor de K de 61. El valor de K se determinó según H. Fikentscher, química de la celulosa, Vol. 13, 58-64 y 71-74 (1932), en una solución acuosa de sal común al 5% a una temperatura de 25°C y una concentración de polímero del 0,5% en peso. Tras un tiempo de actuación del fijativo de 5 minutos sobre la pasta de papel se deshidrató la mezcla en un vaso de drenaje dinámico con formación de hojas, recogiendo los primeros 100 ml del filtrado. A 25 ml del filtrado se le añadió 1 ml de una solución etanólica del colorante fluorescente N-(n-butyl)-4-(n-butylamino)-naftalimida (Fluorol® 7GA); se mezcló la muestra y se analizó tras un tiempo de coloración de 5 minutos con un espectrofotómetro de fluorescencia (Hitachi F4010) en disposición en cara frontal. El ancho de columna de las columnas de excitación y de emisión alcanzó los 5 nm. La luz irradiada incidente tenía una longitud de onda de 442 nm. Se midió la intensidad de fluorescencia a 500 nm. La evaluación tuvo lugar en función de una curva de absorbancia previamente obtenida para el correspondiente sistema adherente, para concentraciones de 0 a 0,05g/l de Styronal® D718. Como proporción adherente en el filtrado se determinó una concentración de 0,01 g/l de Styronal D718. Este valor corresponde a una retención de Styronal® D718 del 93,7 % en la pulpa termomecánica TMP.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para determinar la concentración de partículas orgánicas hidrófobas en el filtrado de una pasta de papel, **caracterizado porque** se marcan las partículas orgánicas hidrófobas con un colorante fluorescente, a continuación se excitan para la emisión de la luz, se detecta la luz emitida por las partículas marcadas y a partir de la intensidad de fluorescencia la concentración másica de las partículas se determina, efectuándose las mediciones para la determinación cuantitativa integral de las partículas hidrófobas en un espectrofotómetro de fluorescencia.
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** como colorante fluorescente se utiliza N-(n-butyl)-4-(n-butylamino)-naftalimida.
- 10 3. Empleo del procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2 para la determinación de la concentración total de partículas orgánicas hidrófobas en el filtrado de una pasta de papel deshidratada sobre un tamiz.
4. Empleo del procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2 como método de medición en línea en el proceso de elaboración del papel.
5. Empleo conforme a la reivindicación 4, **caracterizado porque** el método de medición se utiliza para el control de la adición de agentes anti-impurezas y/o agentes de apresto en el proceso de elaboración del papel en curso.