(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 398 361**

(51) Int. CI.:

D21C 9/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2005 E 05788750 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 1825053**

(54) Título: **Método para tratar fibras de celulosa**

(30) Prioridad:

05.11.2004 EP 04445113

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2013

(73) Titular/es:

AKZO NOBEL N.V. (100.0%)
P.O. BOX 9300
6800 SB ARNHEM, NL

(72) Inventor/es:

GRESCHIK, THOMAS, CHRISTOPHER;
NORDIN, JAN y
BALTSÈN, HANS-ÅKE

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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

Método para tratar fibras de celulosa

La presente invención se refiere a un método para tratar fibras de celulosa. La invención implica también la producción de papel a partir de las citadas fibras tratadas y el papel obtenible a partir de ellas. La invención también se refiere al uso de un derivado de celulosa como aditivo en una etapa de blanqueo ácido.

Antecedentes de la invención

En el campo de la fabricación de papel, se conocen diversos métodos de mejorar la resistencia en húmedo del papel reteniendo agentes de resistencia en húmedo en las fibras celulósicas de la suspensión de pasta durante la formación del papel. La resistencia en húmedo de un papel se refiere a su capacidad de conservar su integridad física y resistencia al desgarro, estallido y desintegración durante su uso, especialmente en condiciones húmedas. Una propiedad importante adicional del papel con resistencia en húmedo es la suavidad, especialmente del papel tisú o similar. La suavidad se puede describir como la sensación táctil percibida cuando se sujeta o frota un papel sobre la piel.

El documento WO 01/21890 describe un método de modificar fibras de celulosa para proporcionar alta resistencia en húmedo a un papel. Sin embargo, este método implica añadir un electrolito a la suspensión de pasta y tratarla a una temperatura de por lo menos 100ºC, lo cual limita la flexibilidad y uso de este proceso.

La presente invención pretende proporcionar un método simple y eficiente energéticamente para producir papel con mayor resistencia en húmedo y suavidad así como con otras propiedades ventajosas impartidas por modificación de las fibras. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método que se pueda usar con equipo y maquinaria convencional existente.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un método de modificar fibras de celulosa que comprende proporcionar una suspensión de pasta de fibras de celulosa y añadir un derivado de celulosa durante el blanqueo de las citadas fibras de celulosa en por lo menos una etapa de blanqueo ácido.

Preferiblemente, no se añade ningún electrolito conjuntamente con la adición del derivado de celulosa, excepto la adición opcional de un ácido o base para ajustar el pH. La adición de un ácido o base para regular el pH se puede hacer en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,5 M si el electrolito es monovalente. La adición, por ejemplo, de Ca^{2+} u otro electrolito divalente podría en algunos casos incrementar el riesgo de precipitación de oxalato cálcico. El equipo usado en el proceso de blanqueo se puede entonces obstruir con dichos precipitados derivados de electrolitos puesto que las pastas pueden contener por naturaleza, por ejemplo, ácido oxálico. Sin embargo, el electrolito no influye significativamente en la modificación de las fibras.

El pH de la suspensión de pasta en la etapa de blanqueo ácido es convenientemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 7, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4.

La temperatura durante el blanqueo ácido es convenientemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 95ºC, preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 90ºC.

Preferiblemente, el contenido seco de fibras de celulosa en la suspensión de pasta es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso.

El blanqueo se realiza convenientemente durante un tiempo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 horas. La etapa de blanqueo ácido durante la cual se añade el derivado de celulosa puede ser cualquiera de las etapas en las que la pasta se trata con dióxido de cloro, ozono, perácido u otras etapas de tratamiento de blanqueo ácido, preferiblemente la etapa de tratamiento con dióxido de cloro. En este contexto, también se incluyen en el tratamiento de blanqueo etapas ácidas integradas en el proceso o secuencias de blanqueo de etapas de blanqueo ácido, como etapas de lavado, acidificación o etapas ácidas de adición de quelatos, durante las que se puede añadir un derivado de celulosa.

Se ha encontrado que la adsorción de derivados de celulosa sobre fibras de celulosa, particularmente la adsorción de CMC (carboximetilcelulosa) sobre las fibras, origina una carga superficial significativamente mayor en comparación con fibras de madera no tratadas con CMC.

Esta puede ser la explicación por lo que se incrementó significativamente la resistencia en húmedo de un papel producido a partir de la pasta tratada con CMC, en el que se añadió CMC en una etapa de blanqueo ácido, así como la resistencia relativa en húmedo cuando se añadió posteriormente un agente de resistencia en húmedo a la suspensión de pasta en un proceso de fabricación de papel.

El presente método también puede impartir propiedades aumentadas de suavidad al papel producido. La suavidad de una hoja de papel se puede estimar, al menos indirectamente, por medio del valor relativo de la resistencia en húmedo, que se define como la relación entre el índice de tracción en húmedo y el índice de tracción en seco de acuerdo con la fórmula RWS (%) = (WS/DS)x100, en la que RWS es la resistencia relativa en húmedo, WS es el índice de tracción en húmedo y DS es el índice de tracción en seco de un papel. Frecuentemente RWS es una buena medida de la suavidad de un papel: cuanto mayor sea RWS, mayor será la suavidad del papel.

La modificación con un derivado de celulosa también puede influir sobre el efecto de cualquier adición posterior de productos químicos papeleros a la suspensión de pasta, lo cual puede influir a su vez sobre la dosificación necesaria de los productos químicos papeleros a la suspensión de pasta así como sobre la calidad del papel obtenido.

También se ha visto que se puede mejorar en procesos de fabricación de papel el encolado, retención y desgote como resultado de las fibras celulósicas modificadas.

En el proceso de producción de papel se pueden añadir cualesquiera productos químicos papeleros a la suspensión de pasta que contiene las fibras modificadas de celulosa blanqueada. Dichos productos químicos pueden incluir, por ejemplo, agentes de resistencia en húmedo, agentes de retención, agentes de encolado, etc.

Las fibras de celulosa se pueden obtener de cualquier tipo de material basado en madera de coníferas o frondosas y no basado en madera, por ejemplo, pastas a la sosa, al sulfato o al bisulfito crudas, preblanqueadas o semiblanqueadas o pastas mecánicas, termomecánicas, quimicomecánicas o quimicotermomecánicas crudas, semiblanqueadas o preblanqueadas, y mezclas de estos tipos de pastas. Como ejemplos de materiales no leñosos se pueden mencionar, por ejemplo, fibras de bagazo, kenaf, hierbas, etc.

El derivado de celulosa, preferiblemente una alquilcelulosa y lo más preferiblemente carboximetilcelulosa, es soluble en agua o soluble al menos parcialmente en agua o dispersable en agua, preferiblemente soluble en agua o soluble al menos parcialmente en agua. Preferiblemente, el derivado de celulosa es iónico. El derivado de celulosa puede ser aniónico, catiónico o anfótero, preferiblemente aniónico o anfótero. Ejemplos de derivados de celulosa convenientes incluyen éteres de celulosa (por ejemplo, éteres de celulosa aniónicos y anfóteros), alquilcelulosas, complejos de metal-celulosa y copolímeros de injertos de celulosa, preferiblemente éteres de celulosa. El derivado de celulosa tiene preferiblemente grupos iónicos o cargados, o sustituyentes. Ejemplos de grupos iónicos convenientes incluyen grupos carboxilatos (por ejemplo, carboxialquilo), sulfonatos (por ejemplo, sulfoalquilo), fosfatos y fosfonatos en los que el grupo alquilo puede ser metilo, etilo, propilo y mezclas de los mismos, convenientemente metilo; convenientemente el derivado de celulosa contiene un grupo aniónico que comprende un grupo carboxilato, por ejemplo, un grupo carboxialquilo. El ión opuesto del grupo aniónico es convenientemente un ión de metal alcalino o alcalinotérreo, convenientemente sodio.

Ejemplos de grupos catiónicos convenientes de derivados de celulosa de acuerdo con la presente invención incluyen sales de aminas, convenientemente sales de aminas terciarias, y grupos de amonio cuaternario, preferiblemente grupos de amonio cuaternario. Los sustituyentes unidos al átomo de nitrógeno de las aminas o grupos de amonio cuaternario pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar de grupos alquilo, cicloalquilo y alcoxialquilo, y uno, dos o más de los sustituyentes junto con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo heterocíclico. Los sustituyentes, independientemente uno de otro, comprenden usualmente 1 a aproximadamente 24, preferiblemente 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono. El nitrógeno del grupo catiónico puede estar unido a la celulosa o derivado de celulosa por medio de una cadena de átomos que comprende convenientemente átomos de carbono e hidrógeno y opcionalmente átomos de oxígeno y/o nitrógeno. Usualmente la cadena de átomos es un grupo alquileno con 2 a 18, preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono, opcionalmente interrumpidos o sustituidos por uno o más heteroátomos, por ejemplo, oxígeno o nitrógeno, formando un grupo alquilenoxi o hidroxipropileno. Derivados de celulosa preferidos que contienen grupos catiónicos incluyen los obtenidos por reacción de celulosa o un derivado de celulosa con un agente de cuaternización seleccionado de cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio y mezclas de los mismos.

Los derivados de celulosa de esta invención pueden contener grupos no iónicos, como grupos alquilo o hidroxialquilo, por ejemplo, hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo y mezclas de los mismos, por ejemplo, hidroxietilmetilo, hidroxipropilmetilo, hidroxibutilmetilo, hidroxietiletilo, hidroxipropilo, etc. En una realización preferida de la invención, el derivado de celulosa contiene grupos iónicos y no iónicos.

Ejemplos de derivados de celulosa convenientes de acuerdo con la presente invención incluyen carboxialquilcelulosas, por ejemplo, carboximetilcelulosa (CMC), carboxietilcelulosa, carboxipropilcelulosa, sulfoetilcarboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa (CM-HEC), carboximetilcelulosa en la que la celulosa está sustituida con uno o más sustituyentes no iónicos, preferiblemente carboximetilcelulosa. Ejemplos de derivados de celulosa convenientes y de métodos para su preparación incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos número 4.940.785, que se incorpora como referencia en la presente memoria.

En la presente memoria el término “grado de sustitución“ (DS) significa el número de sitios sustituidos de los anillos de β-anhidroglucosa del derivado de celulosa. Puesto que hay disponibles para la sustitución tres grupos hidroxilo en cada anillo de anhidroglucosa de la celulosa, el valor máximo del grado de sustitución es 3,0. De acuerdo con una

realización preferida de la invención, el derivado de celulosa tiene un grado de sustitución de grupos iónicos netos (DS_{NI}) de hasta aproximadamente 0,65, esto es, el derivado de celulosa tiene un grado medio de sustitución iónica neta por unidad de glucosa de hasta aproximadamente 0,65. La sustitución iónica neta puede ser aniónica neta, catiónica neta o neutra neta. Cuando la sustitución iónica neta es aniónica neta, hay un exceso neto de grupos aniónicos (grupos aniónicos netos = número medio de grupos aniónicos menos número medio de grupos catiónicos, si los hubiere, por unidad de glucosa) y DS_{NI} es igual que el grado de sustitución de grupos aniónicos netos (DS_{NA}). Cuando la sustitución iónica neta es catiónica neta, hay un exceso neto de grupos catiónicos (grupos catiónicos netos = número medio de grupos catiónicos menos número medio de grupos aniónicos, si los hubiere, por unidad de glucosa) y DS_{NI} es igual que el grado de sustitución de grupos catiónicos netos (DS_{NC}). Cuando la sustitución iónica neta es neutra neta, el número medio de grupos aniónicos y catiónicos, si los hubiere, por unidad de glucosa es el mismo y DS_{NI} así como DS_{NA} y DS_{NC} son cero. De acuerdo con otra realización preferida de la invención, el derivado de celulosa tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo (DS_{CA}“) de hasta aproximadamente 0,65, esto es, el derivado de celulosa tiene un grado medio de sustitución de carboxialquilo por unidad de glucosa de hasta aproximadamente 0,65. Los grupos carboxialquilo son convenientemente grupos carboximetilo y entonces DS_{CA} es igual que el grado de sustitución de grupos carboximetilo (DS_{CM}). De acuerdo con estas realizaciones de la invención DS_{NI}, DS_{NA}, DS_{NC} y DS_{CA} son usualmente, independientemente uno de otro, hasta aproximadamente 0,60, convenientemente hasta aproximadamente 0,50, preferiblemente hasta aproximadamente 0,45 y más preferiblemente hasta aproximadamente 0,40, mientras que DS_{NI}, DS_{NA}, DS_{NC} y DS_{CA} son usualmente, independientemente uno de otro, por lo menos 0,01, convenientemente por lo menos aproximadamente 0,05, preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,10 y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,15. Los intervalos de DS_{NI}, DS_{NA}, DS_{NC} y DS_{CA} son usualmente, independientemente uno de otro, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,60, convenientemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,50, preferiblemente de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,45 y más preferiblemente de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,40.

Los derivados de celulosa que son aniónicos o anfóteros tienen usualmente un grado de sustitución aniónica (DS_A) en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 siempre que DS_{NI} y DS_{NA} sean los definidos en la presente memoria, convenientemente desde aproximadamente 0,05, preferiblemente desde aproximadamente 0,10 y más preferiblemente desde aproximadamente 0,15, hasta aproximadamente 0,15, convenientemente hasta aproximadamente 0,75, preferiblemente hasta aproximadamente 0,5 y más preferiblemente hasta aproximadamente 0,4. Los derivados de celulosa que son catiónicos o anfóteros pueden tener un grado de sustitución catiónica (DS_C) en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 siempre que DS_{NI} y DS_{NC} sean los definidos en la presente memoria, convenientemente desde aproximadamente 0,02, preferiblemente desde aproximadamente 0,03 y más preferiblemente desde aproximadamente 0,05, y convenientemente hasta aproximadamente 0,75, preferiblemente hasta aproximadamente 0,5 y más preferiblemente hasta aproximadamente 0,4. Los grupos catiónicos son convenientemente grupos de amonio cuaternario y entonces DS_C tiene el mismo valor que el grado de sustitución de grupos de amonio cuaternario (DS_{QN}). En los derivados de celulosa anfóteros de esta invención DS_A o DS_C pueden ser, por supuesto, mayores que 0,65 siempre que DS_{NA} y DS_{NC}, respectivamente, sean los definidos en la presente memoria. Por ejemplo, si DS_A es 0,75 y DS_C es 0,15, entonces DS_{NA} es 0,60.

En una solución acuosa, los derivados de celulosa solubles en agua tienen convenientemente una solubilidad de por lo menos 85% en peso, basado en el peso total de derivado de celulosa seco, preferiblemente de por lo menos 90% en peso, más preferiblemente de por lo menos 95% en peso y lo más preferiblemente de por lo menos 98% en peso.

El derivado de celulosa tiene usualmente un peso molecular medio desde por lo menos 20.000 Da, preferiblemente desde por lo menos 50.000 Da, hasta aproximadamente 1.000.000 Da, preferiblemente hasta aproximadamente 50.000 Da.

El derivado de celulosa se añade convenientemente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 kg/tonelada de fibras secas de celulosa.

La invención se refiere también a un papel obtenible por un método que comprende desgotar en una malla una suspensión de pasta de fibras blanqueadas modificadas de celulosa producidas de acuerdo con el método aquí descrito y formar un papel a partir de la citada suspensión de pasta desgotada.

Habiendo descrito así la invención, debe ser evidente que ésta se puede variar de muchas maneras. Dichas variaciones no se deben considerar como desviación del fundamento y alcance de la presente invención y se pretende que todas estas modificaciones, como debe ser evidente a los expertos en la técnica, estén incluidas en el alcance de las reivindicaciones. Los ejemplos siguientes ilustrarán más cómo se puede realizar la invención descrita sin limitar el alcance de ella. Salvo que se especifique lo contrario, todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso.

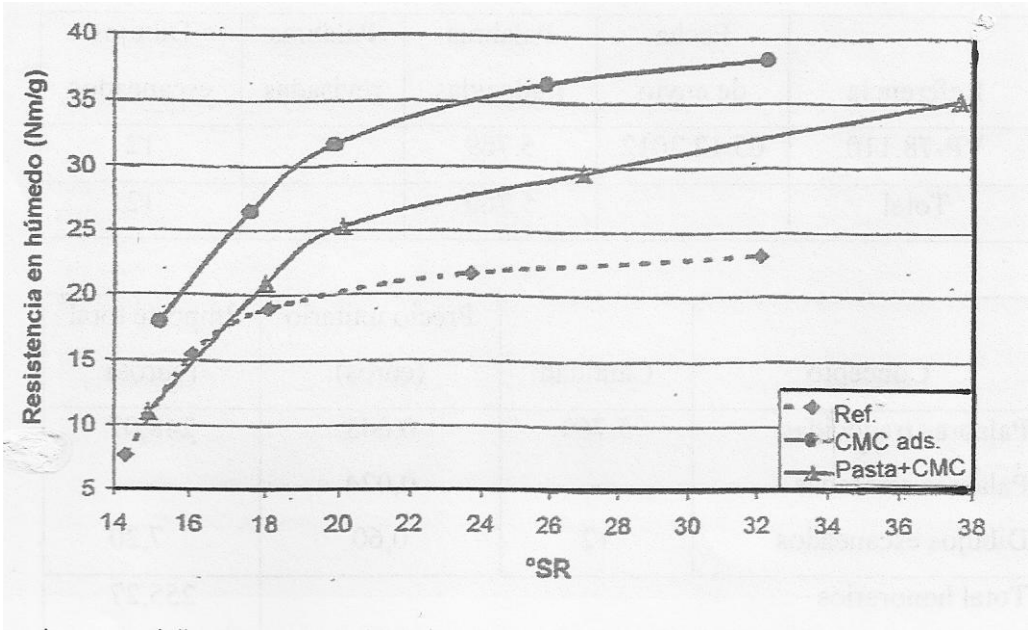
Ejemplos

El objetivo del experimento fue adsorber CMC sobre fibras en una etapa final de blanqueo ácido que, en este caso, fue una etapa de dióxido de cloro. Aunque no es necesario, se usó cloruro cálcico para aumentar la adsorción. La

pasta usada fue una pasta de coníferas blanqueada en cinco etapas sin cloro elemental, con una blancura ISO final de 90%. Se trató una pasta de referencia igual que la pasta modificada con CMC de acuerdo con la invención pero sin la carga de CMC. La etapa final de dióxido de cloro se realizó a 80ºC durante 180 minutos a una consistencia de 10% en peso. La carga de productos químicos fue: 18 kg de dióxido de cloro/tonelada de pasta seca (7 kg de cloro activo/tonelada de pasta seca) y 18 kg de cloruro cálcico (calculado como Ca^{2+})/tonelada de pasta seca. El pH final de la etapa de dióxido de cloro fue 2,8. La CMC usada fue Finnfix WRH, de Noviant. El grado de sustitución fue 0,5 y el peso molecular $1x10^6$. Se añadió a la suspensión de pasta blanqueada el agente de resistencia en húmedo Kenores XO a una carga de 15 kg/tonelada de pasta seca. Se evaluaron las propiedades de resistencia de la pasta tratada con CMC a diferentes grados de refino (ºSR). El refino se realizó en un refino de laboratorio PFI. Se compararon las propiedades de resistencia de la pasta tratada con CMC refinada con las de la pasta de referencia tratada con CMC no refinada y con una pasta a la que se había añadido CMC a la suspensión de pasta después del blanqueo. La pasta analizada, que había sido blanqueada con una etapa final de dióxido de cloro (a escala de laboratorio), tenía una blancura final ISO de 90%.

Diagrama 1

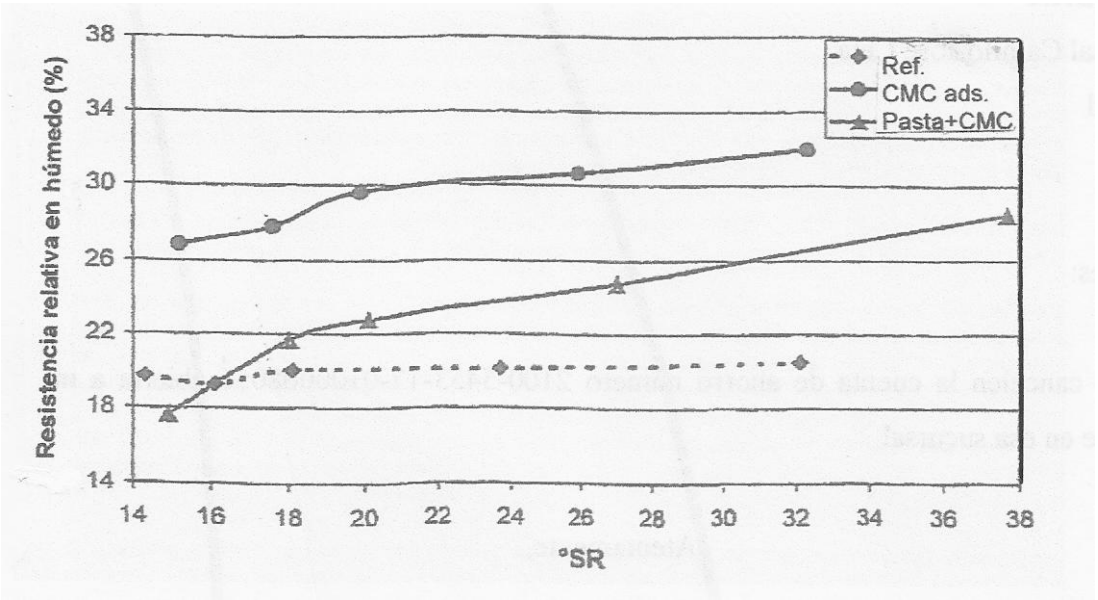
Resistencia en húmedo en función del grado de refino



Como se puede ver en el diagrama 1, la resistencia en húmedo se incrementa mucho cuando se ha adsorbido CMC en una etapa final de dióxido de cloro en comparación con la adición de CMC a la pasta o sin adición de CMC. En este experimento, el incremento de la resistencia en húmedo del papel producido fue 65%.

Diagrama 2

Resistencia relativa en húmedo en función del grado de refino



En el diagrama 2, se representa gráficamente la resistencia relativa en húmedo (RWS) en función del grado de refino (ºSR) para CMC adsorbida en la etapa final ácida de dióxido de cloro y la adición de CMC a la suspensión de pasta en el proceso de fabricación de papel así como una referencia sin adición de CMC. Como es evidente por el diagrama 2, la resistencia relativa en húmedo se incrementa considerablemente en un papel obtenido por adición de CMC en la etapa ácida de dióxido de cloro.

REIVINDICACIONES

1. Método de modificar fibras de celulosa, que comprende proporcionar una suspensión de pasta de fibras de celulosa y añadir un derivado de celulosa durante el blanqueo de las citadas fibras de celulosa en por lo menos una etapa de blanqueo ácido, en el que el pH de la suspensión de pasta es de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 y la temperatura varía de aproximadamente 30 a aproximadamente 95ºC.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el derivado de celulosa se añade en una etapa final de blanqueo ácido.

3. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el derivado de celulosa es una carboxialquilcelulosa.

4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el derivado de celulosa es carboximetilcelulosa.

5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la etapa final de blanqueo ácido es una etapa de dióxido de cloro.

6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el derivado de celulosa se añade en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 kg/tonelada de fibras secas de celulosa.

7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el contenido seco de fibras de celulosa en la suspensión es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso.

8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que posteriormente se añade un agente de resistencia en húmedo a la suspensión de pasta blanqueada.

9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que posteriormente se añade un agente de resistencia en seco a la suspensión de pasta blanqueada.

10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la etapa final de blanqueo se realiza a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 4.

11. Método de producir papel que comprende proporcionar una suspensión de pasta blanqueada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, desgotar la citada suspensión de pasta en una malla y formar un papel a partir de la citada suspensión de pasta desgotada.

12. Papel obtenible por el método de acuerdo con la reivindicación 11.

13. Uso de un derivado de celulosa como aditivo a una suspensión de fibras de celulosa que se trata en una etapa de blanqueo ácido a un pH de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 y a una temperatura de aproximadamente 30 a aproximadamente 95ºC.

14. Uso de un derivado de celulosa de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la etapa de blanqueo es una etapa ácida de dióxido de cloro.