

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 475**

51 Int. Cl.:

D21C 9/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2007 E 07719243 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2012 EP 2092115**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de pasta de celulosa utilizando carboximetilcelulosa y pasta así obtenida**

30 Prioridad:

09.11.2006 BR PI0605651

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

19.03.2013

73 Titular/es:

**FIBRIA CELULOSE S.A. (100.0%)
Alameda Santos, 1357 6º andar
01419-908 Sao Paulo SP, BR**

72 Inventor/es:

**MAMBRIM FILHO, OTAVIO y
MAINIERI, ROSARIA LUISA**

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 398 475 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 el tratamiento de pasta de celulosa utilizando carboximetilcelulosa y pasta así obtenida

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la propiedad de resistencia mecánica de las pastas de fibra de celulosa blanqueada empleando carboximetilcelulosa como aditivo en la etapa ácida de la secuencia de blanqueo.

10

Antecedentes de la invención

[0002] En los últimos años se ha estudiado ampliamente el uso de carboximetilcelulosa (CMC) en la industria de la celulosa. La adición de CMC puede proporcionar a la pasta propiedades mejoradas, tales como una mayor resistencia a la tracción, si se añade en condiciones apropiadas o en combinación con otros productos.

[0003] Este compuesto, cuando se utiliza, se añade normalmente a la pasta ya terminada, es decir, después de ser sometida a los procedimientos de cocción y blanqueo, antes del procedimiento de fabricación de papel propiamente dicho. En otras palabras y en la jerga convencional de la industria del papel, la carboximetilcelulosa, así como otros aditivos utilizados en las pastas de celulosa, se añade a la pasta ya cocida y blanqueada, antes de ser enviada a la "máquina" de producción de papel.

[0004] El documento BR 0107989-1, por ejemplo, describe el uso de aditivos químicos adsorbibles en la pasta de celulosa. Aunque el texto de dicho documento se refiere al "procesamiento de la pasta", la memoria y los ejemplos establecen claramente que el procedimiento de la invención se refiere al uso de dichos aditivos en la pasta lista para la fabricación de papel, y no existe ninguna referencia a la adición de estos aditivos adsorbibles durante el procedimiento de blanqueo *per se*. Resulta deseable obtener la adsorción de CMC en las fibras de celulosa durante el procedimiento para el tratamiento de la pasta de fibra antes del tratamiento de la misma en las máquinas de papel. Si esta adsorción proporciona los mismos o mejores resultados de calidad de la pasta que los obtenidos cuando la CMC se añade a la máquina de producción de papel, esto representa una gran ventaja para el fabricante de celulosa, aumentando el valor añadido del producto.

[0005] Algunos documentos de la técnica anterior describen el uso de CMC en las etapas cocción y/o blanqueo de la pasta, pero en condiciones restringidas y específicas y para diversos fines. El documento US 3.956.165 desvela un procedimiento de blanqueo de la pasta que comprende la adición de un polímero de ácido acrílico a la solución de blanqueo, en el que los resultados se pueden mejorar con la adición conjunta de CMC. Por lo tanto, en el presente documento la CMC se considera un compuesto secundario, no esencial para el procedimiento de blanqueo, que necesariamente debe comprender la adición conjunta de un polímero de ácido acrílico. Por lo tanto, el presente documento se refiere a la adición de productos para ayudar al procedimiento de blanqueo, tales como promotores de la reacción de oxidación, cuyos resultados no están directamente relacionados con las propiedades mecánicas finales de la celulosa. Por lo tanto, este es un enfoque completamente diferente del que se propone en la presente solicitud.

[0006] El documento WO 03/080924 describe un procedimiento para el tratamiento de pasta que incluye la adición de CMC al procedimiento, en el que dicha pasta debe contener una concentración de calcio superior a 20 mg/l. Aunque el presente documento describe un procedimiento en el que la adición de CMC se asocia con la cocción y/o la pre-designificación con oxígeno de la pasta, todos los principios en el mismo indican que los mejores resultados se obtienen cuando el aditivo se introduce en la etapa de cocción. La alta concentración de iones de calcio en la pasta tiene como objetivo favorecer los enlaces entre las fibras y la CMC, ya que ambas son aniónicas. En el caso de dicho documento, la adición de CMC se asocia con las condiciones proporcionadas por el licor de cocción y designificación, que son altamente alcalinos.

[0007] El documento "Advanced wet-end system with carboxymethylcellulose", Masasuke Watanabe *et al.*, TAPPI JOURNAL, vol. 3, N° 5, páginas 15-19, 2004, describe estudios acerca de un procedimiento en el que la pasta ya procesada se trata con la adición de CMC. El fin de este artículo es el uso de la adsorción de CMC en las fibras para aumentar la eficacia de los productos químicos añadidos al denominado extremo húmedo del sistema de aproximación de la máquina de papel. Los resultados muestran que el uso de CMC en este caso permite un ahorro de aditivos de un 30% a un 50%. Los autores han elegido seguir los resultados controlando las propiedades electrolíticas de la pasta y el grado de sustitución (DS) de la carboximetilcelulosa utilizada. Estas son características importantes para evaluar el nivel de las cargas superficiales disponibles y la capacidad de unión de la CMC. El documento muestra que estos resultados se consiguen debido al aumento de los sitios aniónicos de superficie de las pastas tratadas con CMC. En el caso de este artículo, a menor grado de sustitución de la CMC, mejores resultados, porque el papel está dirigido al uso de CMC que tiene mayor facilidad de unirse a las fibras, por lo tanto menos carga superficial negativa. Sin embargo, debe señalarse que estos enlaces son más frágiles por las mismas razones, mientras que en la presente solicitud se buscan enlaces más fuertes.

65

[0008] Además, el documento WO 2006/049542 describe un procedimiento de modificación de fibras de celulosa que comprende proporcionar una suspensión de pasta de fibras de celulosa, añadir un derivado de celulosa durante el blanqueo de dichas fibras de celulosa a por lo menos una etapa ácida de blanqueo, y describe un procedimiento en el que una CMC con un grado de sustitución de 0,5 era adsorbida sobre las fibras en una etapa ácida de blanqueo final.

Descripción resumida de la invención

[0009] La presente invención proporciona un procedimiento para el tratamiento de pasta de celulosa que comprende una etapa de adición de carboximetilcelulosa (CMC) durante la etapa ácida de blanqueo de dicha pasta, en el que dicha carboximetilcelulosa tiene un grado de sustitución (DS) superior a 0,5 y la adición durante esta etapa se lleva a cabo a un pH de la pasta inferior a 5, y en el que el procedimiento comprende la secuencia ADo(EP)DD o A/Do(EP)PP, y la adición de CMC se lleva a cabo en la etapa A/Do.

[0010] La invención se refiere adicionalmente a la pasta de celulosa blanqueada obtenida según el procedimiento anteriormente indicado en el que se han mejorado significativamente las propiedades de resistencia mecánica de la celulosa.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

[0011] Como ya se ha mencionado, la adición de CMC y la adsorción en las fibras de celulosa durante el procedimiento para el tratamiento de la pasta antes de ser procesada en las máquinas de papel, representa una ventaja estratégica considerable para la industria de producción de celulosa. El procedimiento aumenta las propiedades de resistencia mecánica de la celulosa, distinguiéndola de los artículos del mercado añadiendo valor al producto y satisfaciendo las expectativas del cliente.

[0012] La CMC utilizada en este tipo de procedimiento debe tener preferentemente un peso molecular elevado, porque será adsorbida en la superficie y no dentro de las fibras de celulosa. En general, la viscosidad de la CMC utilizada está seleccionada de entre un intervalo de 10 a 1.500 mPa.s, que está dentro de los disponibles en el mercado. La CMC, así como la fibra de celulosa, es aniónica, pero tiene un mayor número de grupos de enlace que, por lo tanto, refuerzan los enlaces entre las fibras. Por lo tanto, resulta más interesante disponer de CMC en la superficie de la fibra, ya que tiene un alto potencial de enlaces debido al grado de sustitución aumentando la unión entre las fibras y por lo tanto la resistencia mecánica del papel. Además, tiene un alto grado de interacción con el agua, aumentando el WRV (valor de retención de agua), lo que hace difícil secar el papel con un aumento del consumo de energía para este fin y, por consiguiente, la presencia de CMC en el interior de la fibra sólo tendrá el segundo efecto sin contribuir al aumento de la resistencia del papel. Por lo tanto, la presencia de CMC en la superficie de la pasta da lugar a una mayor repulsión fibra-fibra, lo que hace difícil la interconexión, pero una vez que esto se supera, puede haber un aumento del área de contacto entre las fibras con la ayuda de la CMC. Este aumento del área de contacto da lugar a un mayor número de enlaces intermoleculares entre las moléculas de celulosa, aumentando así la resistencia mecánica de la celulosa. Otra ventaja de la fijación de CMC sobre la superficie es que da lugar a una mayor influencia sobre la ganancia de volumen de las fibras en comparación con la fijación que se produce en el interior de las fibras. Esta propiedad denominada Volumen específico (bulk) es muy importante en el mercado de la celulosa para la producción de papel.

[0013] Durante la cocción, se puede producir la lisis en las moléculas de CMC, es decir, la molécula se rompe en moléculas más pequeñas que, en lugar de fijarse en la superficie de la fibra, se fijan en el interior, lo que conduce a menores ganancias en las propiedades del papel, y este es uno de los inconvenientes de la adición de la CMC durante la cocción.

[0014] Sin embargo, los inventores del presente procedimiento han advertido que la adición de CMC durante la etapa ácida de blanqueo de la pasta de celulosa, según las secuencias A/Do(EP)DD y A/Do(EP)PP, por ejemplo, y en condiciones específicas, ha dado lugar a mayores ganancias de resistencia mecánica del papel que la adición de CMC durante la fase de cocción mencionada en otros documentos de la técnica anterior. Los resultados más significativos se han obtenido añadiendo CMC en la etapa ácida A/Do, debido a sus condiciones de tiempo de retención, temperatura y pH, lo que favorece la cinética de adsorción de CMC en la fibra. La adsorción de CMC en la fibra durante el blanqueo se produce en condiciones estrictas en las que son necesarios controles de temperatura y pH para que la adsorción sea eficiente. El polímero se adsorbe en la fibra a valores de pH altos y bajos, pero la adsorción en un medio ácido se produce de manera más eficaz debido a la mayor disponibilidad de sitios de unión entre las fibras y la CMC. Las temperaturas deben ser considerablemente altas, por encima de 80°C, preferentemente aproximadamente 95°C, y también debe haber un tiempo de contacto suficiente entre la pasta y la CMC. Este tiempo de contacto es preferentemente de por lo menos 40 minutos, lo más preferentemente de aproximadamente 120 minutos.

[0015] Otro parámetro relevante para la buena fijación de la CMC a la pasta es el grado de sustitución (DS) de CMC que, contrariamente a los parámetros de temperatura, tiempo de contacto y pH, es una propiedad sólo del polímero

utilizado y no una variable del procedimiento en el que se aplica el producto. El grado de sustitución se define como la relación entre el número de sitios reactivos ocupados y el número total de sitios reactivos. Los inventores han advertido que cuando se añade una carboximetilcelulosa con un grado de sustitución superior a 0,5 durante la etapa de blanqueo a un pH inferior a 5,0, el uso de carboximetilcelulosa permite ganancias en las propiedades ventajosas de la pasta tratada. La preferencia expresada en el presente documento es el uso de CMC con un grado de sustitución entre 5,6 y 9,6, en el que las propiedades son más favorables.

[0016] La masa de CMC añadida no se considera muy grande, porque, de lo contrario, habrá una menor fijación de CMC en la celulosa. Esto sucede porque, si la masa de CMC añadida es muy grande, cuando exista una tendencia a que las moléculas de CMC se aglomeren y no sean adsorbidas sobre la fibra, se formarán grumos entre ellas. Por lo tanto, la cantidad de aditivo de CMC utilizado durante el blanqueo de la pasta también debe determinarse de manera que no se produzcan puntos de heterogeneidad en el papel final mediante la formación de grumos con una pérdida de propiedades también en la pasta blanqueada resultante. Preferentemente, la CMC se añade en una cantidad de un 0,2% a un 1%, es decir, de 2 kg a 10 kg por tonelada secada al aire de fibra (kg/tsa), dependiendo de la mejora de la propiedad deseada. En estas condiciones, se pueden obtener ganancias de hasta un 24% en la resistencia a la tracción de las pastas refinadas y no refinadas que tienen una secuencia A/Do(EOP)DD, por ejemplo. En estas mismas cantidades, en una secuencia A/Do(EOP)PP, las ganancias en la resistencia a la tracción pueden ser de un 24% para la pasta no refinada y algo más de un 8% para la pasta refinada. Las secuencias de blanqueo mencionadas son sólo ejemplos, ya que la CMC se añadió en condiciones ácidas y se consiguen ganancias en las propiedades mecánicas similares.

[0017] También se advirtió que el drenaje de la pasta no refinada no se ve afectado, ya que la drenabilidad de la pasta refinada presenta cierta disminución. Por lo tanto, el grado Schopper Riegler ($^{\circ}$ SR) aumenta en ambos casos, pero aumenta un poco más para la pasta refinada. Esto sucede probablemente debido a la capacidad de la CMC de adsorber agua, que ya ha sido detectada por varios autores mediante la determinación del valor de retención de agua (WRV).

[0018] Según una realización preferente de la invención, la adsorción del polímero en la fibra se ve favorecida cuando hay cationes libres en el sistema, porque los cationes funcionan como puentes entre los hidratos de carbono y la fibra. Como las fibras y la CMC son aniónicas, el potencial de repulsión entre ellas se puede minimizar mediante la correcta adición de estos cationes a la suspensión fibrosa. Sin embargo, debe señalarse que esto resulta innecesario, porque una vez que la CMC supera esta distancia de repulsión, se forma un enlace fuerte con la fibra que aumenta la resistencia deseada del papel. Cuanto mayor es la valencia del catión, mejor se fijará la CMC sobre la fibra; sin embargo cuanto más alta sea la valencia de los cationes utilizados, menor será el agua adsorbida y el valor de retención de agua (WRV) de la fibra, porque hay una relación inversa entre la valencia del catión del sistema y el hinchamiento de la fibra. Esto también se utiliza para reducir el valor de retención de agua y, por consiguiente, para disminuir las pérdidas en el secado del papel, que se producen con la adición de CMC en solitario.

[0019] En una realización de la presente invención, se utiliza CMC añadida a la celulosa protonada con CaCl_2 . Esta sal permite la reducción de la dosis de CMC en la fibra, lo que da como resultado menores ganancias de las propiedades que las obtenidas con la adición de CMC en solitario. La reducción de la cantidad dosificada de CMC fue de un 40%, lo cual resulta interesante debido al alto coste de este producto.

[0020] El procedimiento de la presente invención resulta útil para la aplicación en el tratamiento de diferentes pastas de celulosa, especialmente en pastas de madera de eucalipto, tales como, por ejemplo, de las especies *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* e híbridos de los mismos.

[0021] En los siguientes ejemplos se muestra con más detalle el procedimiento de la presente invención.

50 Ejemplo

[0022] Se ha recogido una muestra de pasta de eucalipto del equipo de lavado después de la deslignificación.

[0023] Se han simulado dos secuencias de blanqueo, A/Do(EOP)DD y A/Do(EOP)PP, en las que se añadieron un 0,5% (5 kg/tsa) y un 1,0% (10 kg/tsa) de CMC en base al peso seco de la pasta. La adición se efectuó en las etapas A/Do y EOP para identificar mejor el punto de dosificación, según el esquema presentado en la Figura 1.

[0024] La adición de CMC se realizó en una sola etapa de cada secuencia de blanqueo. También se han efectuado procedimientos de blanqueo sin aditivos para servir como referencia. Después de los procedimientos de blanqueo, se llevaron a cabo en las pastas ensayos físicos y químicos.

[0025] La carga de reactivos de blanqueo utilizada, las temperaturas y el tiempo en cada etapa se muestran en la siguiente tabla.

65

Tabla 1: Parámetros de blanqueo

	A/Do	EOP	D	D	P	P
Tiempo (min.)	120+15	60	90	90	90	90
Temperatura (°C)	95	85	75	75	80	80
Consistencia (%)	11	11	11	11	11	11
Carga de ClO ₂ (kg/tsa)	22	-	3	2	-	-
Carga de HCl (kg/tsa)	5	-	1	2	-	-
Carga de NaOH (kg/tsa)	-	10	-	-	1	0,5
Carga de H ₂ O ₂ (kg/tsa)	-	2,5	-	-	2	1
		5,062 kg/cm ² (72 psi)				

[0026] El aditivo añadido fue CMC Walocel CRT 30G (comercializada por Wolff Celulosics) con un grado de sustitución comprendido entre 0,82 y 0,95 y una viscosidad Brookfield de 20 mPa.s a 40 mPa.s a 25°C. Se han utilizado otras muestras de CMC con un grado de sustitución dentro de este intervalo con resultados similares.

[0027] Los resultados se presentan en gráficos en los que el valor de cada propiedad se mostrará en las columnas, mientras que el porcentaje de ganancia en relación con el valor de referencia se mostrará en las filas.

10 Ejemplo 1a

[0028] Los resultados para la secuencia de pasta no refinada A/Do(EOP)DD (0 revoluciones en molino PFI) se muestran en las Figuras 2 a 7. La Figura 2 muestra las ganancias en los contenidos carboxílicos de la pasta tratada con CMC mientras que la Figura 3 muestra la flexibilidad de las fibras de pasta tratadas con CMC. Se ha producido un aumento en el contenido carboxílico de la fibra correspondiente a las cargas superficiales más altas de CMC y también a un aumento en la flexibilidad de la fibra debido al efecto de la plasticidad y la facilidad de unión de la CMC.

[0029] Las figuras 4 y 5 muestran, respectivamente, los valores de retención de agua (WRV) en la pasta y el drenaje (PFR) de la pasta tratada con CMC en la secuencia de blanqueo A/Do(EOP)DD.

[0030] Aunque la pasta tratada con CMC en la etapa de blanqueo retiene más agua, no ha habido ninguna pérdida significativa en el drenaje, es decir, en términos de procedimiento, no sería necesario reducir la velocidad de la máquina de secado.

[0031] En la Figura 6 se muestran los datos de resistencia a la tracción y en la Figura 7 se representa el valor del volumen específico de la pasta tratada. El volumen específico es una propiedad importante, porque representa el volumen de una masa específica de celulosa y tiene un impacto sobre las propiedades críticas, tales como la planeidad, la opacidad, el espesor, el peso base, etc.

[0032] Se ha demostrado que la adición de CMC durante el blanqueo de la pasta ha generado ganancias muy significativas en la resistencia a la tracción. Las ganancias de la etapa A/Do haber sido mayores debido a las condiciones de esta etapa, que presenta óptima temperatura, tiempo de reacción, y un pH extremadamente alto, lo que favorece la cinética de adsorción de la CMC en la fibra. El volumen específico presenta una tendencia a disminuir, sin embargo, la reducción encontrada es pequeña y no puede considerarse significativa.

[0033] En la siguiente tabla se muestran otros resultados de las propiedades químicas, mecánicas y ópticas de la pasta tratada con CMC en la etapa de blanqueo después de la secuencia A/Do(EOP)DD. Las ganancias que se presentan en la tabla están en relación con la pasta de referencia. La tabla muestra claramente que también hay ganancias en otras propiedades físico-mecánicas.

Tabla 2: Resultados de la adición de CMC en la secuencia de blanqueo A/Do(EOP)DD, no refinada (0 rev. PFI)

Propiedad	Referencia	0,5% A/Do	Ganancia (%)	1% A/Do	Ganancia (%)	0,5% EOP	Ganancia (%)	1% EOP	Ganancia (%)
DCAT (meq/l)	14,0	19,3	37,9	24,3	73,6	20,0	42,9	24,3	73,6
Potencial Zeta (mV)	-59,2	-67,4	13,9	-72,0	21,6	-71,5	20,8	-74,3	25,5
Brillo (% ISO)	91,3	91,0	-0,3	90,9	-0,4	91,4	0,1	91,6	0,3
Variación del brillo (% ISO)	2,05	2,46	20,00	2,54	23,90	2,41	17,56	2,48	20,98

Propiedad	Referencia	0,5% A/Do	Ganancia (%)	1% A/Do	Ganancia (%)	0,5% EOP	Ganancia (%)	1% EOP	Ganancia (%)
Coef. Disp. Luz (m ³ /KG)	45,72	45,56	0,53	45,12	-1,31	44,48	-2,71	44,74	-2,14
Coordenada a (% ISO)	-0,42	-0,44	4,76	-0,42	0,00	-0,33	-21,43	-0,15	-64,29
Coordenada b (% ISO)	2,97	2,94	-1,01	2,94	-1,01	3,03	2,02	2,99	0,67
Tensión Instron (g/pulg.)	331,7	373,4	12,6	396,1	19,4	358,8	8,2	385,3	16,2
Índice de desgarro (Nm ² /Kg)	3,75	4,28	14,13	4,28	14,13	4,50	20,00	4,07	8,53
Resistencia al aire (s/100ml)	1,27	1,35	6,30	1,43	12,60	1,30	2,36	1,33	4,72
Rigidez a la tracción (MN/kg)	2,92	3,42	17,12	3,59	22,95	3,28	12,33	3,29	12,67
Índice TEA (kJ/kg)	0,36	0,51	41,67	0,54	50,00	0,37	2,78	0,33	-8,33
Schopper Riegler (°SR)	18,0	19,5	8,3	20,5	13,9	19,0	5,6	19,0	5,6
Longitud de rotura (km)	1,91	2,35	23,04	2,47	29,32	2,05	7,33	2,08	8,90
Alargamiento (%)	2,42	2,78	14,88	2,88	19,01	2,29	-5,37	2,11	-12,81

Ejemplo 1b - Secuencia A/Do(EOP)DD – 3.000 rev. PFI (pasta refinada en molino PFI hasta 3.000 revoluciones/minuto).

5 **[0034]** En las Figuras 8 y 9 se muestran los datos de resistencia a la tracción y volumen específico para la pasta obtenida con la secuencia A/D0(EOP)DD después del refinado.

[0035] Las ganancias en la resistencia a la tracción para la pasta refinada fueron también muy significativas. Una vez más, las ganancias en la etapa A/Do han demostrado ser superiores a las ganancias de la adición en la etapa EOP. El volumen específico mantiene su tendencia disminuir, pero una vez más, la disminución no fue muy significativa.

15 **[0036]** En la pasta refinada hubo una disminución de la drenabilidad después de la adición de CMC. Con la fibrilación obtenida en el refinado, emergen más grupos carboxílicos en la superficie de la fibra. Estos nuevos grupos añadidos a los agrupamientos de CMC generan un mayor número de enlaces de hidrógeno entre la fibra y el agua, provocando por consiguiente una pérdida de drenaje.

20 **[0037]** En la pasta refinada, ha habido un gran aumento de la resistencia al aire, es decir, la pasta se hizo menos porosa. Para papeles que no necesitan alta porosidad (PW), esta ganancia puede ser muy interesante.

[0038] En la siguiente Tabla 3 se muestran otros resultados para la pasta refinada:

Tabla 3:

Propiedad	Referencia	0,5% A/Do	Ganancia (%)	1% A/Do	Ganancia (%)	0,5% EOP	Ganancia (%)	1% EOP	Ganancia (%)
Coef. Disp. Luz (m ³ /KG)	31,10	29,45	-5,31	29,83	-4,08	29,49	-5,18	29,38	-5,53
Índice de desgarro (Nm ² /Kg)	9,06	10,20	12,58	8,62	-4,86	9,26	2,21	8,86	-2,21
Resistencia al aire (s/100ml)	17,40	33,40	91,95	40,20	131,03	35,10	101,72	41,40	137,93
Rigidez a la tracción (MN/kg)	6,62	7,33	10,73	7,30	10,27	7,04	6,34	6,98	5,44
Índice TEA (kJ/kg)	2,18	2,63	20,64	2,76	26,61	2,87	31,65	2,87	31,65
Longitud de rotura (km)	6,60	8,07	22,27	8,16	23,64	7,88	19,39	7,91	19,85

ES 2 398 475 T3

Propiedad	Referencia	0,5% A/Do	Ganancia (%)	1% A/Do	Ganancia (%)	0,5% EOP	Ganancia (%)	1% EOP	Ganancia (%)
Alargamiento (%)	4,78	4,88	2,09	5,10	6,69	5,43	13,60	5,39	12,76

Ejemplo 2a - Secuencia A/Do(EOP)PP - no refinada (0 rev. PFI)

- [0039]** En las secuencias con las etapas de blanqueo PP finales, se ha utilizado otra secuencia y se ha producido un aumento del contenido de carboxílicos y de la flexibilidad de las fibras con la adición de CMC, como se muestra en las Figuras 10 y 11. También se ha advertido una mayor retención de agua en la pasta tratada con CMC, sin embargo, la pérdida de drenabilidad no es tan significativa como para necesitar una gran reducción de la velocidad de la máquina de secado (Figuras 12 y 13).
- 10 **[0040]** Como en la secuencia de blanqueo A/Do(EOP)DD, las ganancias en la resistencia a la tracción fueron muy significativas (Figura 14). Una vez más, las mayores ganancias se produjeron en la pasta en la que la adición del polímero se efectuó en la etapa A/Do debido a las condiciones de esta etapa. El volumen específico (Figura 15) mantiene su tendencia a disminuir, pero la disminución tampoco es significativa, como en todos los demás casos. En la siguiente Tabla 4 se muestran otros resultados.

15

Tabla 4

Propiedad	Referencia	0,5% A/Do	Ganancia (%)	1% A/Do	Ganancia (%)	0,5% EOP	Ganancia (%)	1% EOP	Ganancia (%)
DCAT (meq/l)	20,3	25,3	24,6	31,0	52,7	27,0	33,0	27,7	36,5
Potencial Zeta (mV)	-66,6	-69,0	3,6	-71,2	6,9	-54,3	-18,5	-64,6	-3,0
Brillo (% ISO)	89,0	88,6	-0,4	86,6	-2,7	87,2	-2,0	87,9	-1,2
Variación del brillo (% ISO)	1,77	1,72	-2,82	1,83	3,39	1,85	4,52	1,85	4,52
Coef. Disp. Luz	46,22	45,04	-2,55	44,94	-2,77	44,24	-4,28	44,34	-4,07
Coordenada a (% ISO)	-0,34	-0,37	8,82	-0,30	-11,76	-0,19	-44,12	-0,26	-23,53
Coordenada b (% ISO)	3,88	3,96	2,06	4,78	23,20	4,71	21,39	4,61	18,81
Tensión Instron (g/pulg.)	350,3	418,0	19,3	468,6	33,8	398,0	13,6	393,2	12,2
Índice de desgarro (Nm ² /Kg)	4,47	5,46	22,15	5,61	25,50	5,21	16,55	4,43	-0,89
Resistencia al aire (s/100ml)	1,27	1,47	15,75	1,54	21,26	1,31	3,15	1,31	3,15
Rigidez a la tracción (MN/kg)	3,17	3,67	15,77	3,67	15,77	3,56	12,30	3,51	10,73
Índice TEA (kJ/kg)	0,44	0,56	27,27	0,65	47,73	0,48	9,09	0,48	9,09
Schopper Riegler (°SR)	19,5	21,0	7,7	22,0	12,8	20,0	2,6	20,0	2,6
Longitud de rotura (km)	2,16	2,54	17,59	2,68	24,07	2,36	9,26	2,31	6,94
Alargamiento (%)	2,61	2,92	11,88	3,19	22,22	2,71	3,83	2,62	0,38

Ejemplo 2b - Secuencia A/Do(EOP)PP refinada a 3.000 rev. PFI

- 20 **[0041]** Para la pasta blanqueada en la secuencia A/Do(EOP)PP, refinada y tratada con CMC según la presente invención, la etapa A/Do también ha mostrado mayores ganancias en la resistencia a la tracción y el volumen no ha variado como puede evidenciarse a partir de los datos mostrados en las Figuras 16 y 17.
- [0042]** Los resultados de resistencia a la tracción de las secuencias de blanqueo final con PP muestran valores que son superiores a los de las secuencias con etapas de blanqueo DD finales debido al hinchamiento que se produce en las fibras en las últimas etapas de blanqueo (hinchamiento alcalino).

[0043] En la siguiente Tabla 5 se muestran otros resultados significativos.

Tabla 5:

Propiedad	Referencia	0,5% A/Do	Ganancia (%)	1% A/Do	Ganancia (%)	0,5% EOP	Ganancia (%)	1% EOP	Ganancia (%)
Coef. Disp. Luz (m ³ /KG)	29,32	28,44	-3,00	27,23	-7,13	27,50	-6,21	27,35	-6,72
Índice de desgarro (Nm ² /Kg)	9,51	10,50	10,41	8,68	-8,73	8,85	-6,94	8,58	-9,78
Resistencia al aire (s/100ml)	49,70	64,20	29,18	88,90	78,87	71,80	44,47	86,90	74,85
Rigidez a la tracción (MN/kg)	7,30	7,48	2,47	7,32	0,27	7,20	-1,37	7,36	0,82
Índice TEA (kJ/kg)	2,90	3,03	4,48	3,09	6,55	3,20	10,34	3,10	6,90
Longitud de rotura (km)	8,32	8,77	5,41	8,62	3,61	8,62	3,61	8,57	3,00
Alargamiento (%)	5,25	5,24	-0,19	5,42	3,24	5,62	7,05	5,46	4,00

- 5 **[0044]** Por lo tanto, se ha concluido que la adición de CMC durante el blanqueo genera ganancias relevantes en la calidad de la pasta. La etapa de blanqueo con las ganancias más significativas fue la etapa A/Do, debido a su temperatura, pH y condiciones de tiempo de retención, lo que favorece la cinética de la adsorción de CMC en la fibra.
- 10 **Ejemplo 3** – Resultados obtenidos con la aplicación de la CMC y la protonización de celulosa con CaCl₂. En este caso, se ha utilizado una pasta de eucalipto recogida antes del procedimiento de blanqueo, de forma similar a la utilizada en el ejemplo 1 y la CMC utilizada fue CMC 39798 producida por Noviant, con las siguientes propiedades: DS 0,57; viscosidad 285 mPa.s. La CMC utilizada en este caso tiene un grado de sustitución de 0,57, un poco inferior al grado de sustitución utilizado en los ejemplos anteriores, pero los resultados fueron similares.
- 15 **[0045]** Se han efectuado y aplicado tres análisis diferentes a las etapas de blanqueo utilizando CMC y protonización de celulosa en una secuencia ADoPoPP. El primero utilizó una dosis de 0,5% de CMC aplicada en dos puntos diferentes, Do y Po dentro de la secuencia ADoPoPP.
- 20 **[0046]** También se ha utilizado otra dosis de 0,1% y de 0,3% de CaCl₂ para cada variación en la aplicación de la CMC. Los resultados se muestran en las Figuras 18 y 21 y se pueden resumir de la siguiente manera:
- El gráfico de la Figura 18 que compara la tensión y los valores de drenabilidad en los que la mejor dosis de CMC se ha fijado en un 0,5%, y que varía el punto de dosificación y también el nivel de protonización, muestra una variación similar entre el índice de tensión y el °SR.
 - El mayor aumento en el índice de tensión fue de un 9,3% con la dosis CMC en la etapa D₀ y la dosis más baja de CaCl₂ (0,1%) antes de entrar a esta etapa de blanqueo, cuando se compara con las dosis de CMC en Po o las dosis de 0,3% de CaCl₂ en el mismo punto que el anterior.
 - El SR en estas mismas condiciones aumenta en un 22,0%, lo que no varía mucho de la referencia que alcanzó un valor máximo de 24,5%.
 - No se detectaron variaciones en el volumen específico o la resistencia a la permeabilidad del aire en estas condiciones experimentales.
 - Curiosamente, el higoexpansividad, la rigidez a la tracción, la opacidad, el brillo y el WRV también han variado poco en las condiciones presentadas.
- 35 **[0047]** Se efectuó un segundo análisis sólo con las dosis de CMC en la etapa ácida en las cantidades de 0,1%, 0,3% y 0,5%. Los resultados se muestran en las Figuras 22 a 25 y son los siguientes:
- El °SR (drenabilidad Schopper Riegler) sólo aumentó 1,5 en el caso de la dosis de 0,5%.
 - La tensión ha aumentado progresivamente en un 16,4% para la adición de un 0,1% de CMC, un 23,5% para la adición de un 0,3% de CMC y un 34,1% para la adición de un 0,5% de CMC.
 - En estas condiciones, el volumen específico disminuye 0,15 cm³/g como máximo, la TEA (absorción de energía de tracción) aumenta progresivamente en un 46% para un 0,1% de CMC, un 70,7% para un 0,3% de CMC y un 87,8% para un 0,5% de CMC, y la resistencia a la permeabilidad del aire no se modifica.
 - El máximo aumento del alargamiento de un 32% se produce hasta la dosis de 0,3% de CMC y se mantiene constante a la dosis de 0,5%.
 - Curiosamente, la higoexpansividad disminuye ligeramente en un 0,1% y un 0,3%, pero aumenta un 12,8%

cuando se dosifica un 0,5% de CMC.

- La propiedad de rigidez a la tracción también aumenta progresivamente un 6,2% para una dosis de 0,1% de CMC, aumenta un 12,6% para una dosis de 0,3% de CMC y aumenta un 18,2% para una dosis de 0,5% de CMC.
- 5 - La opacidad disminuye un 1,8% como máximo en estas condiciones, el brillo permanece constante y el WRV tiene un aumento máximo de un 23% con una dosis de 0,1%, comprensible debido a las características de la CMC utilizada.

10 **[0048]** En un tercer análisis experimental, la dosificación de CMC se dio sólo en la etapa ácida en las cantidades de 0,1%, 0,3%, 0,5% y las dosis de 0,05% y 0,1% de CaCl_2 antes de la etapa ácida. Los resultados se representan en las Figuras 26 a 28:

- En el °SR, se da una ligera reducción con un 0,1% de CMC y un ligero aumento con un 0,5% de CMC; en ambos casos, la dosis de CaCl_2 fue irrelevante para la propiedad obtenida.
- 15 - El mayor aumento del índice de tensión fue de un 31% con la dosis de 0,3% de CMC en la etapa ácida y un 0,05% de CaCl_2 antes de la etapa ácida, pero también se da un aumento de un 29,2% con la dosis de 0,5% de CMC en la etapa ácida y un 0,05% de CaCl_2 antes de la etapa ácida.
- El volumen específico y la resistencia a la permeabilidad del aire han permanecido casi inalterados con las dosis aplicadas.
- 20 - La TEA (absorción de energía de tracción) ha aumentado de manera significativa con el mayor aumento de un 102% con las dosis de 0,3% de CMC en la etapa ácida y un 0,05% de CaCl_2 antes de la etapa ácida. Sin embargo, el menor aumento obtenido fue de un 65,9% para una dosis de 0,1% de CMC en la etapa ácida y de 0,05% de CaCl_2 antes de la etapa ácida.
- El aumento del alargamiento es similar al aumento de la TEA, y el mayor aumento obtenido en esta propiedad fue de un 44% para una dosis de 0,3% de CMC en la etapa ácida y de 0,05% de CaCl_2 antes de la etapa ácida.
- 25 - El mayor aumento de la rigidez a la tracción fue de un 21% para la dosis más alta de CMC empleada en la etapa ácida y la dosis más baja de CaCl_2 antes de la etapa ácida.
- La higroexpansividad aumentó significativamente con un aumento en la dosis de CMC o cuando la dosis media de CMC se combinó con un 0,1% de CaCl_2 , lo que probablemente mantiene la CMC en la superficie de la fibra. Como ya se ha mencionado, se espera este comportamiento debido a las características de la CMC.
- 30 - La opacidad disminuye de un 1% a un 2%, dependiendo del caso, mientras que el brillo se mantiene prácticamente constante.
- El WRV aumenta según la dosis de CMC, independientemente del CaCl_2 , aumentando hasta un 27,6% en el caso más crítico.

35 **[0049]** Según los análisis realizados, las comparaciones confirman que el mejor punto de dosificación de CMC para el fin deseado es la etapa ácida de blanqueo. Las ganancias en comparación con las demás etapas sometidas a ensayo son significativas.

40 **[0050]** En cuanto a la opción de protonización de las fibras, se han obtenido también resultados relevantes que demuestran que es posible optimizar la dosificación de CMC con la combinación de cloruro de calcio. Aunque las ganancias en la tensión son ligeramente inferiores, la adición de esta sal antes de la etapa ácida permite ahorros de un 40% en la dosis de CMC, lo cual es significativo debido al alto coste de este insumo.

45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de pasta de celulosa, **caracterizado por que** comprende una etapa de adición de carboximetilcelulosa (CMC) durante la etapa ácida de blanqueo de dicha pasta, en el que dicha carboximetilcelulosa tiene un grado de sustitución (DS) superior a 0,5 y la adición durante la etapa ácida se lleva a cabo a un pH de la pasta inferior a 5, y en el que el procedimiento comprende la secuencia A/Do(EP)DD o A/Do(EP)PP, y la adición de CMC se lleva a cabo en la etapa A/Do.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la carboximetilcelulosa se añade en una cantidad de 2 kg/tsa a 10 kg/tsa.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho grado de sustitución varía des 0,56 a 0,96.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la adición de CMC en la etapa A/Do se efectúa a una temperatura por encima de 80°C con un tiempo de contacto entre la CMC y la pasta de por lo menos 40 minutos.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por que** la temperatura es de aproximadamente 95°C y el tiempo de contacto es de aproximadamente 120 minutos.

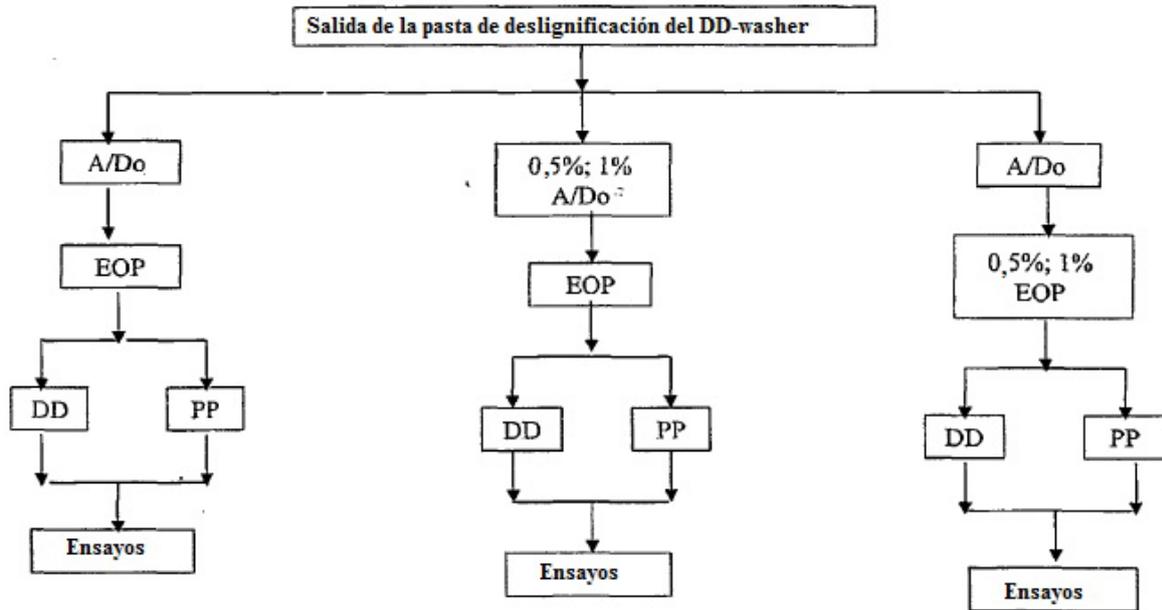


FIG 1

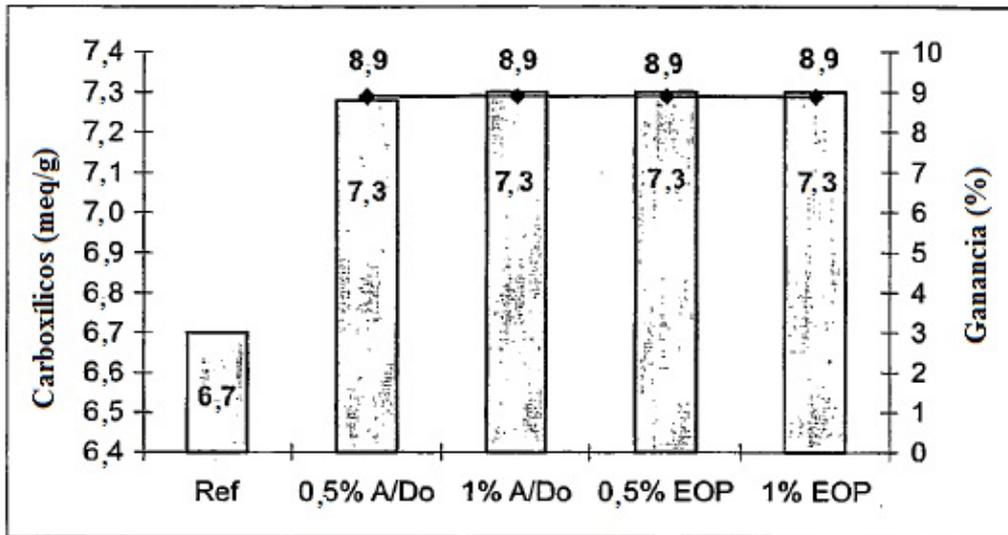


FIG 2

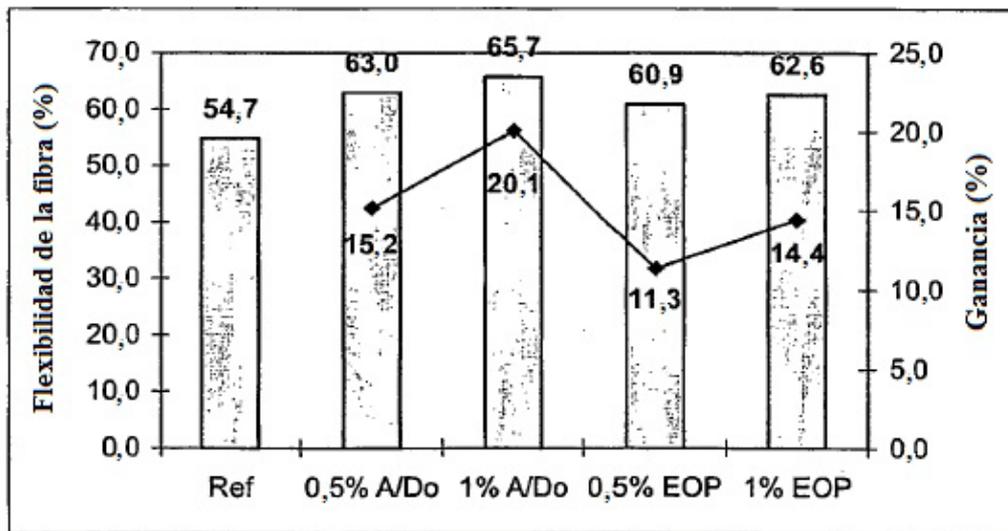


FIG 3

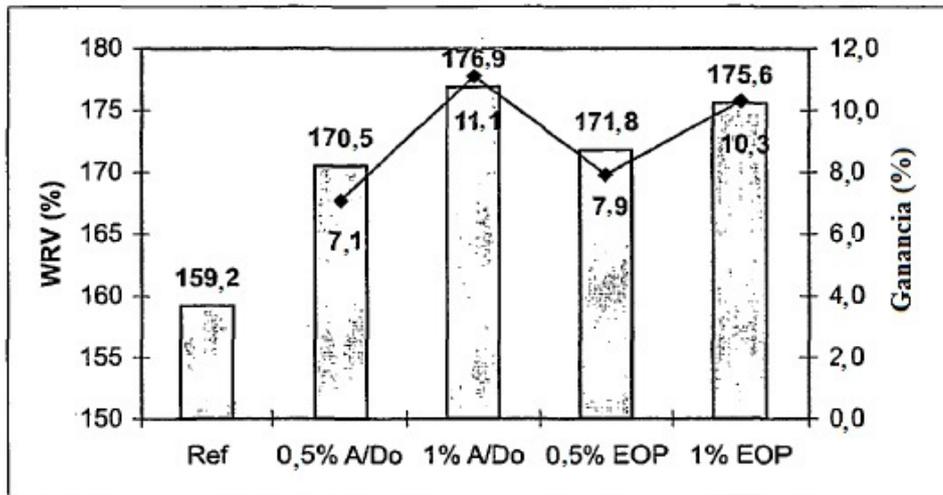


FIG 4

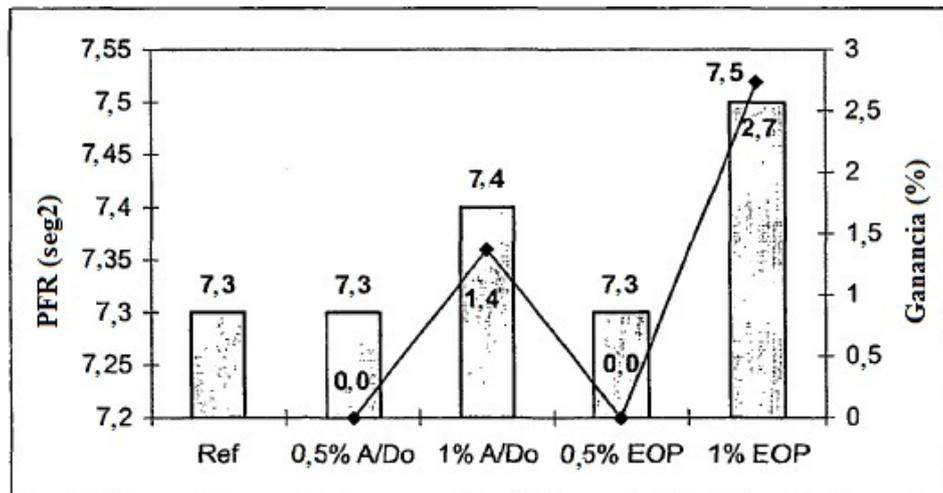


FIG 5

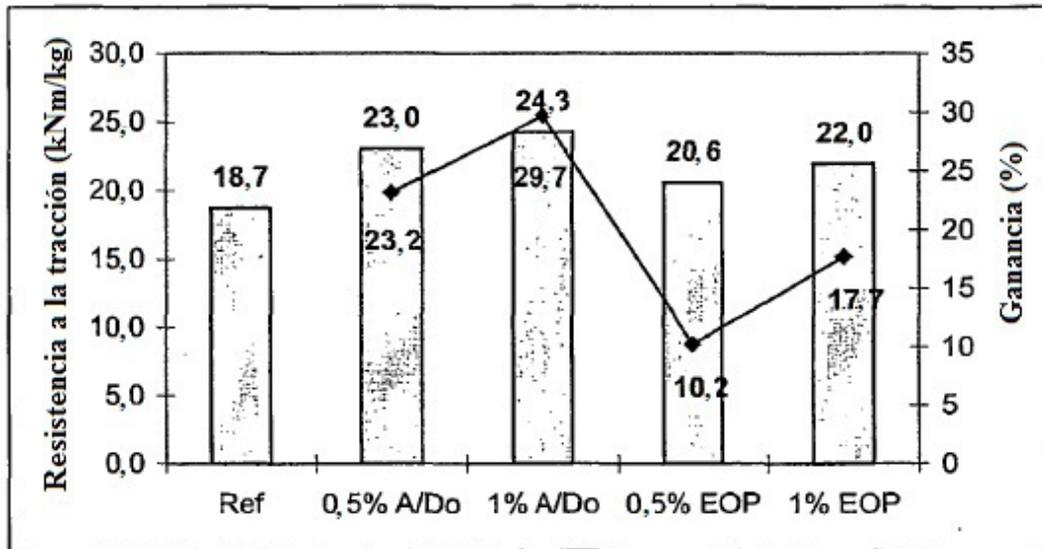


FIG 6

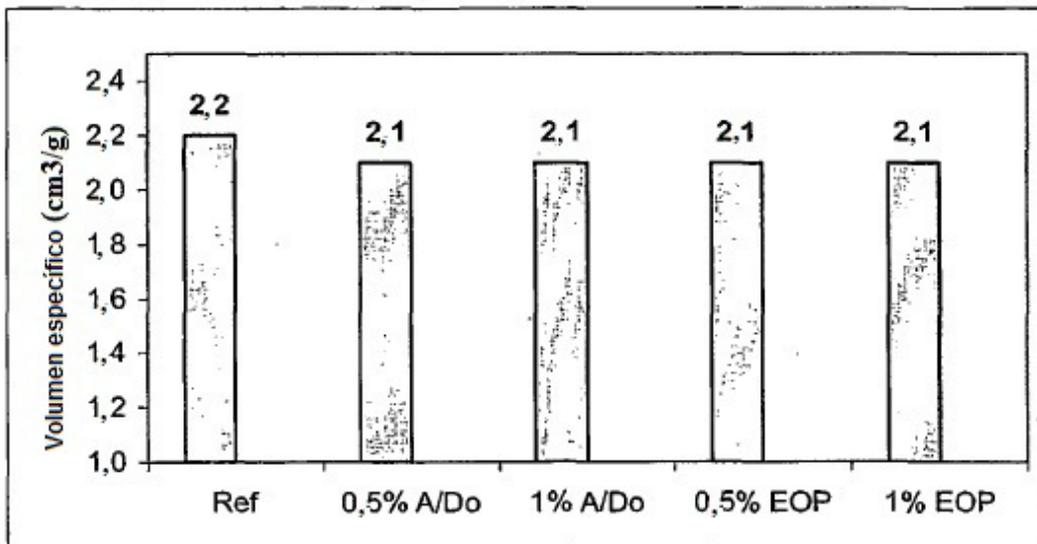


FIG 7

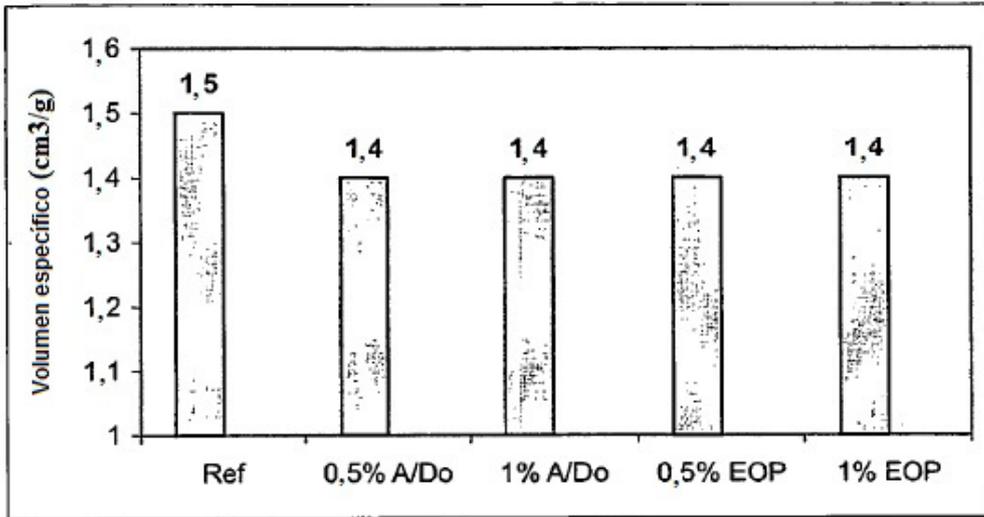


FIG 8

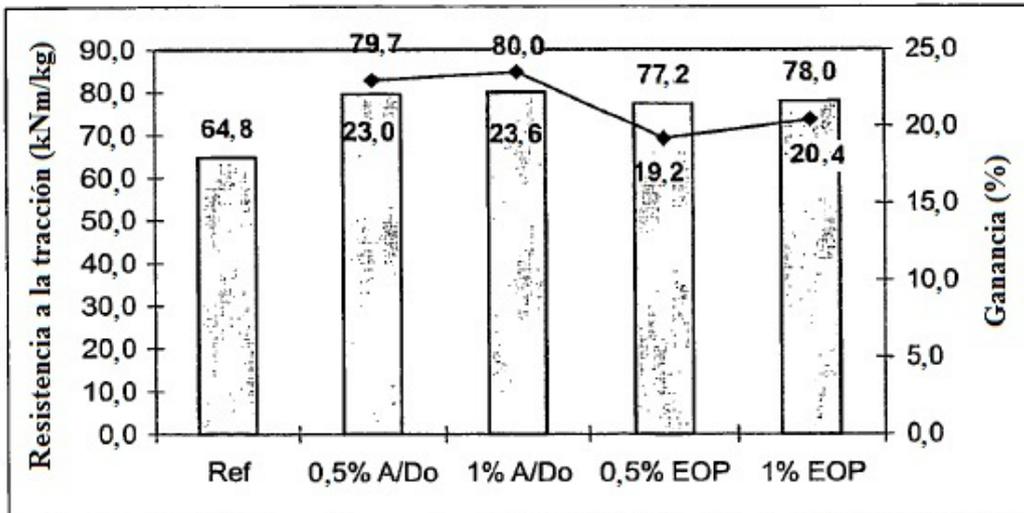


FIG 9

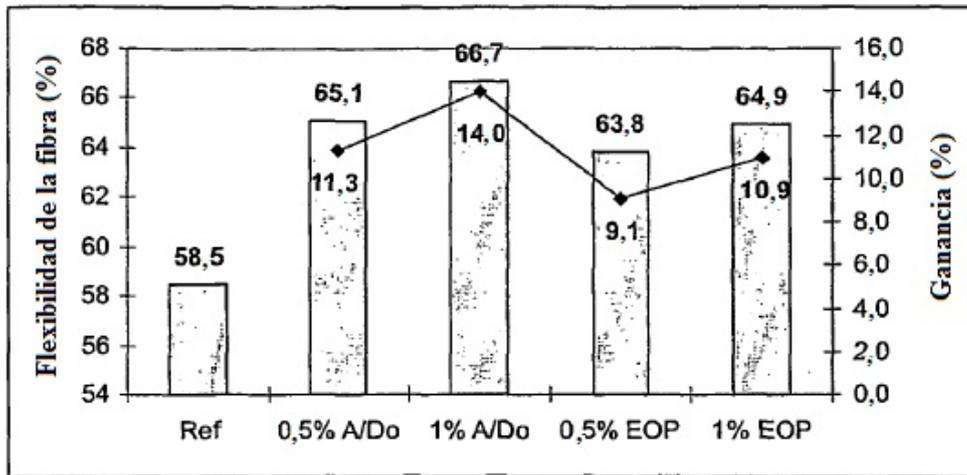


FIG 10

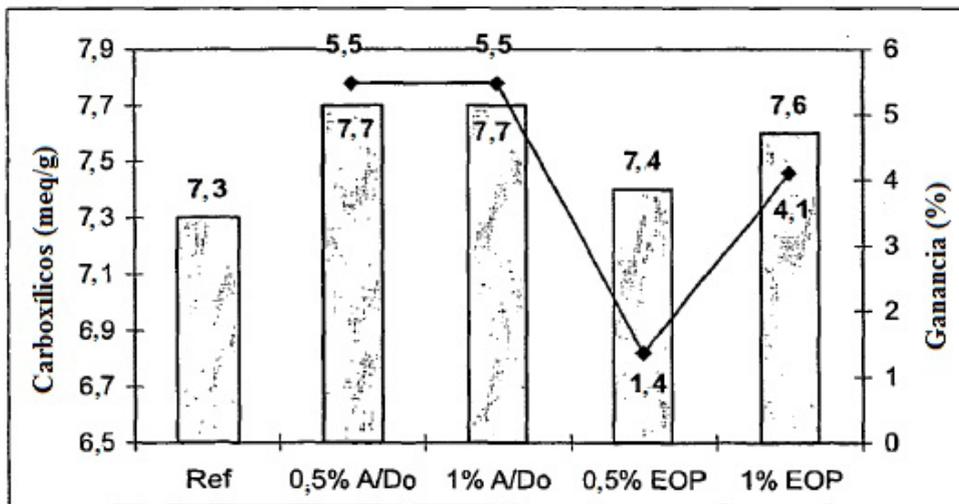


FIG 11

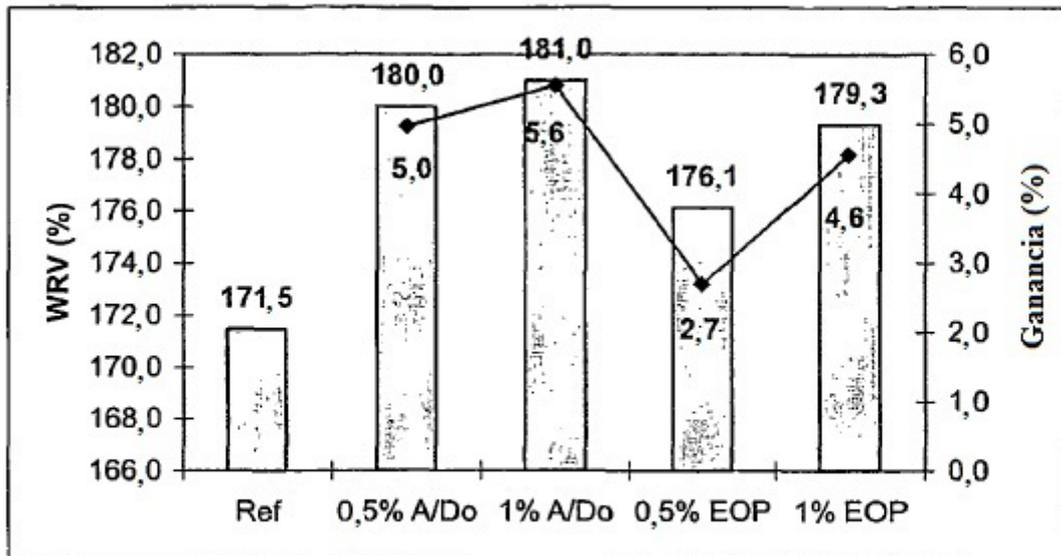


FIG 12

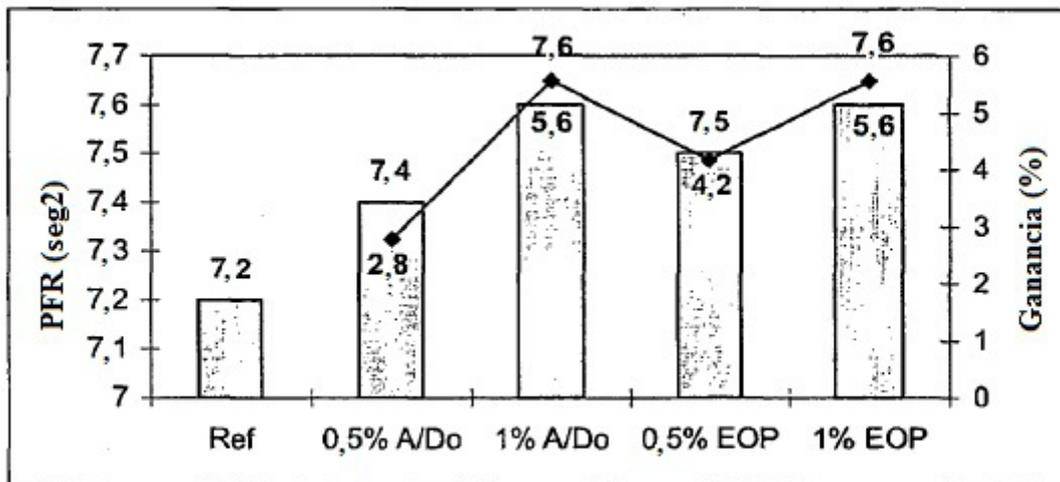


FIG 13

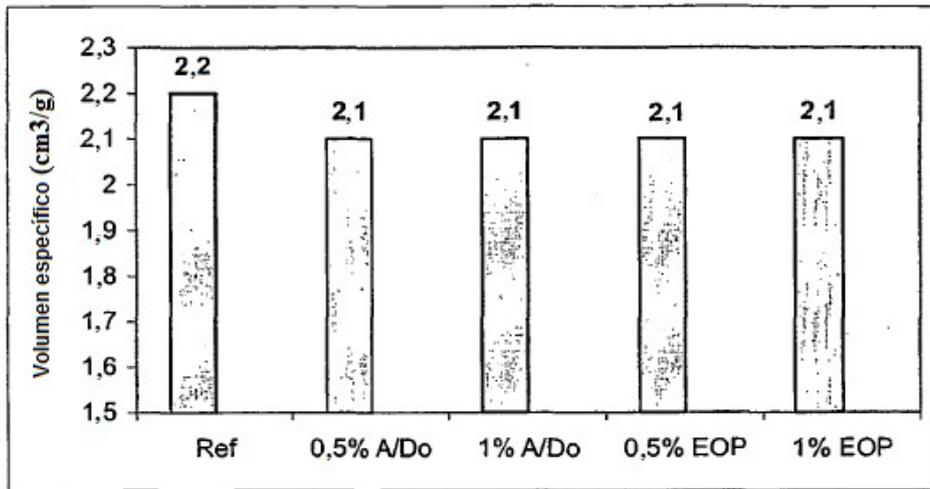


FIG 14

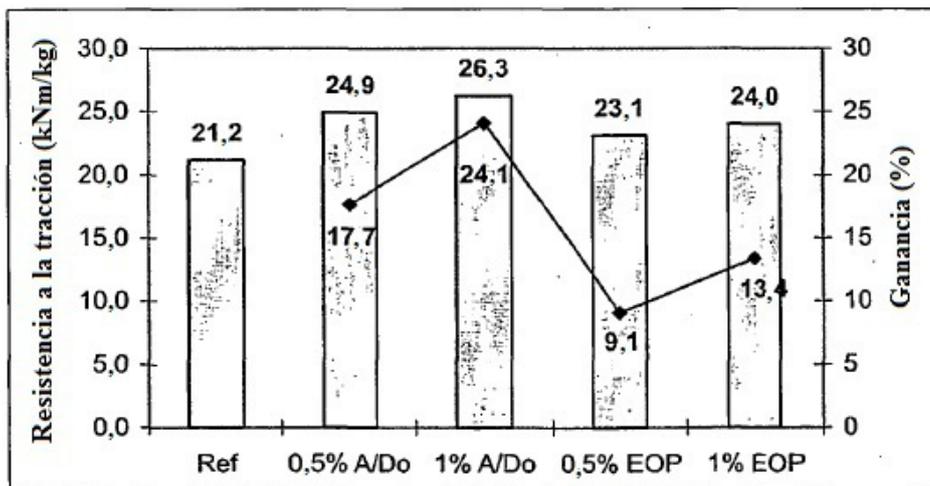


FIG 15

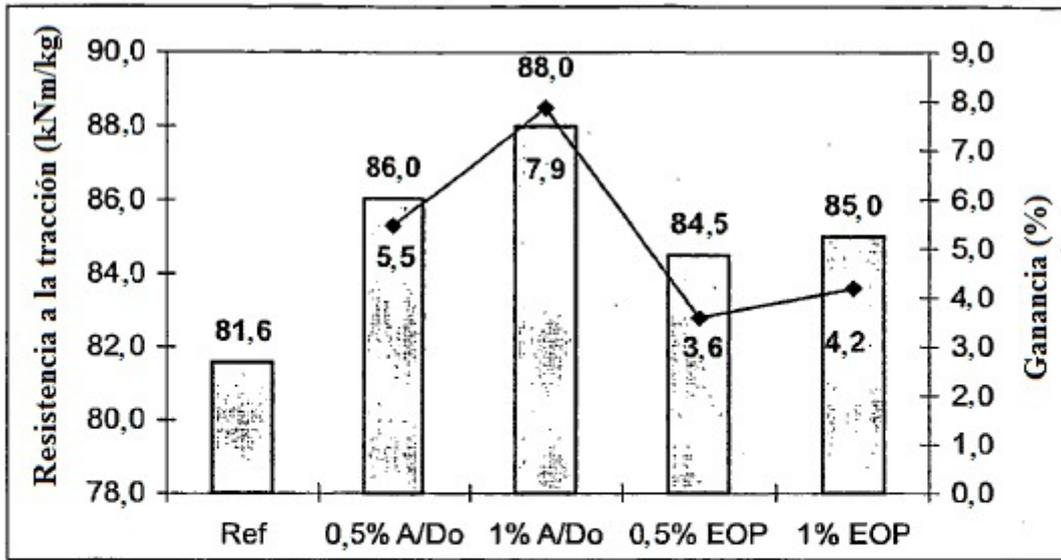


FIG 16

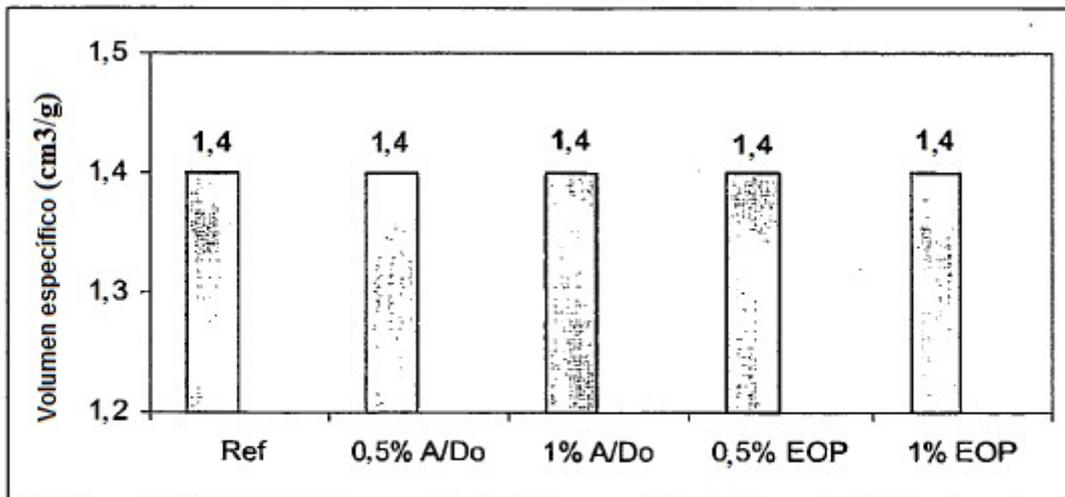


FIG 17

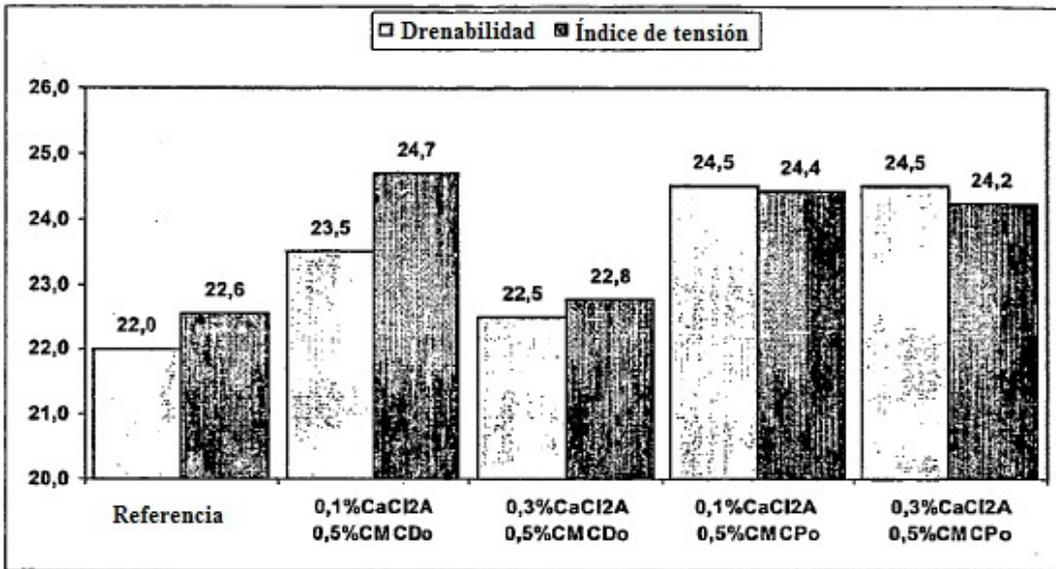


FIG 18

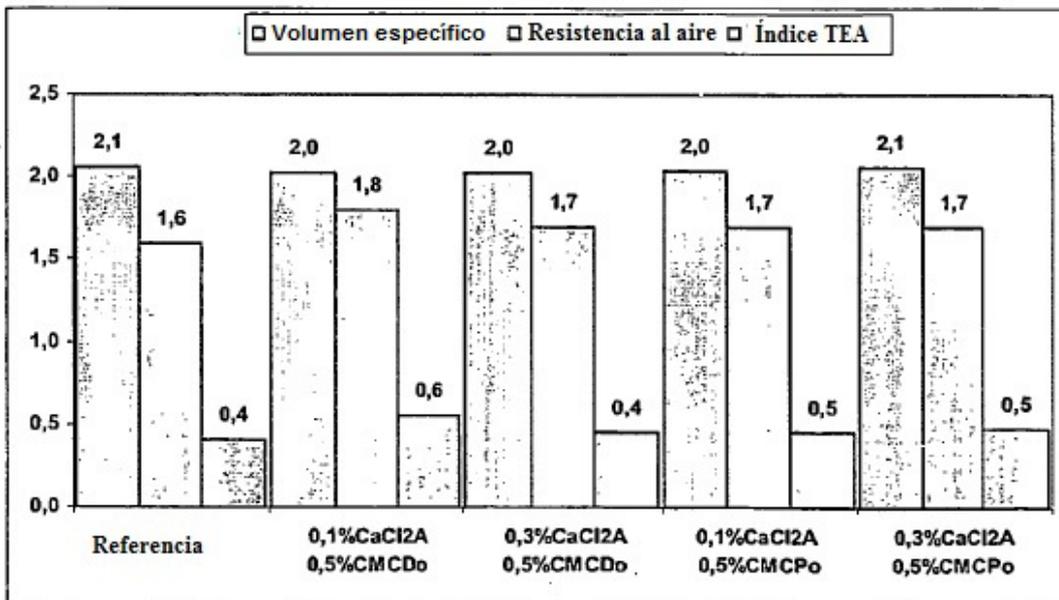


FIG 19

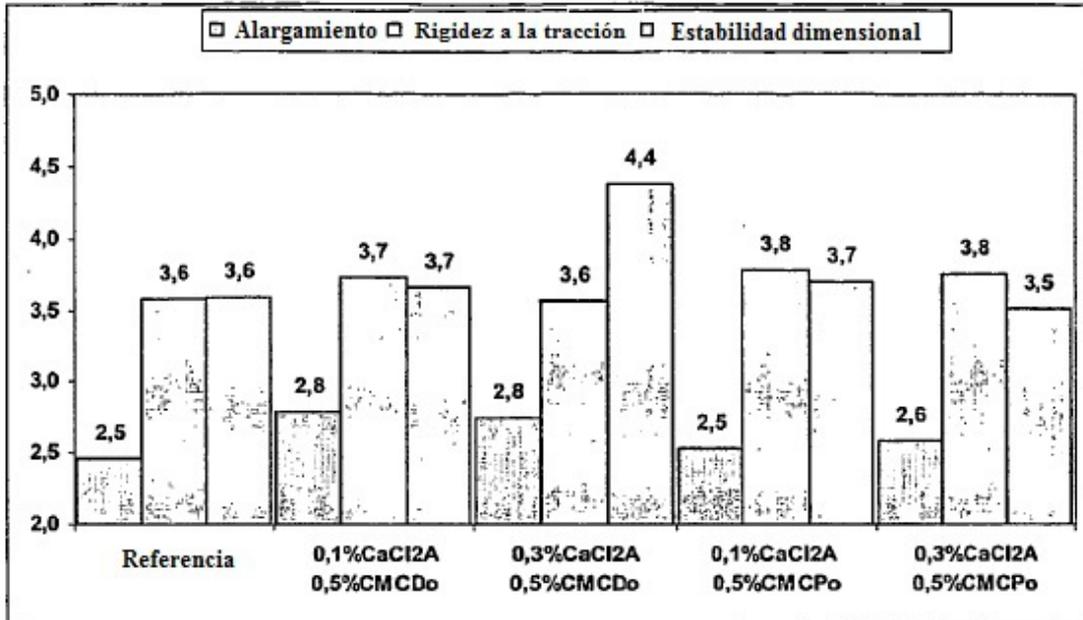


FIG 20

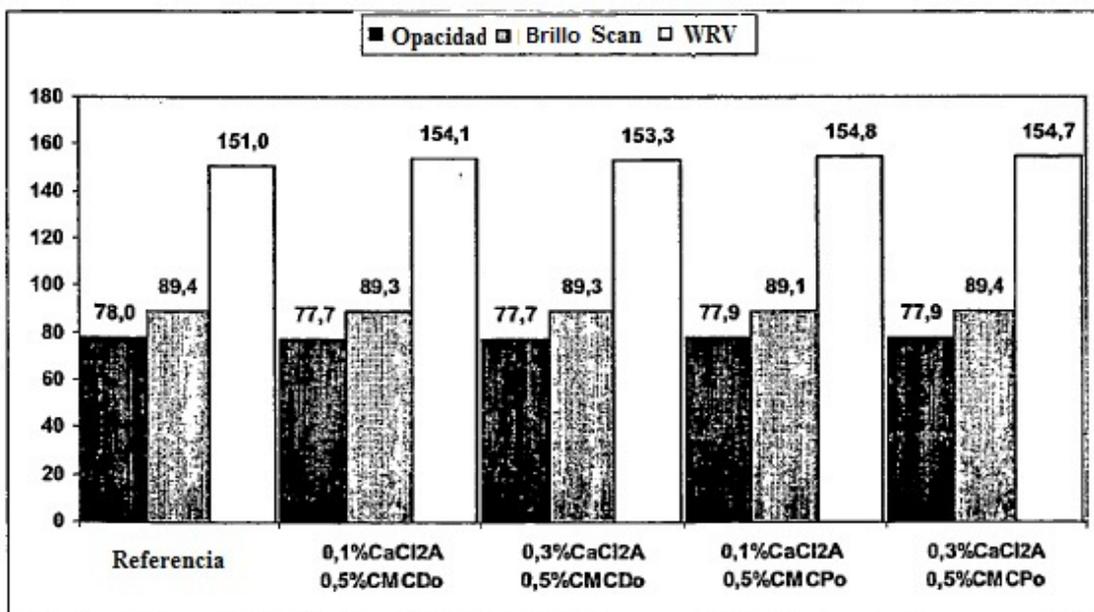


FIG 21

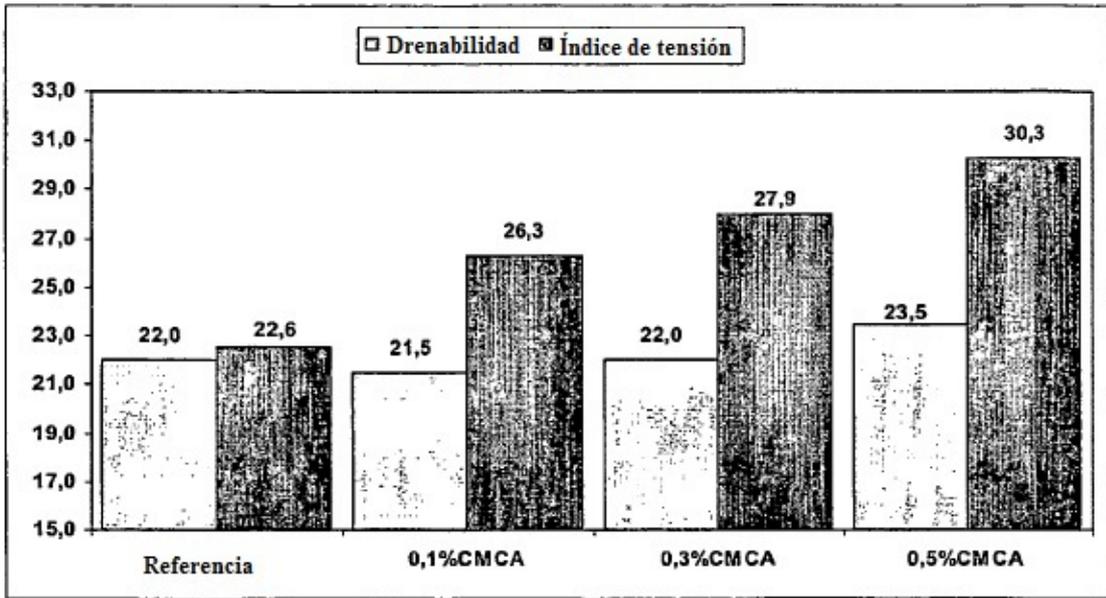


FIG 22

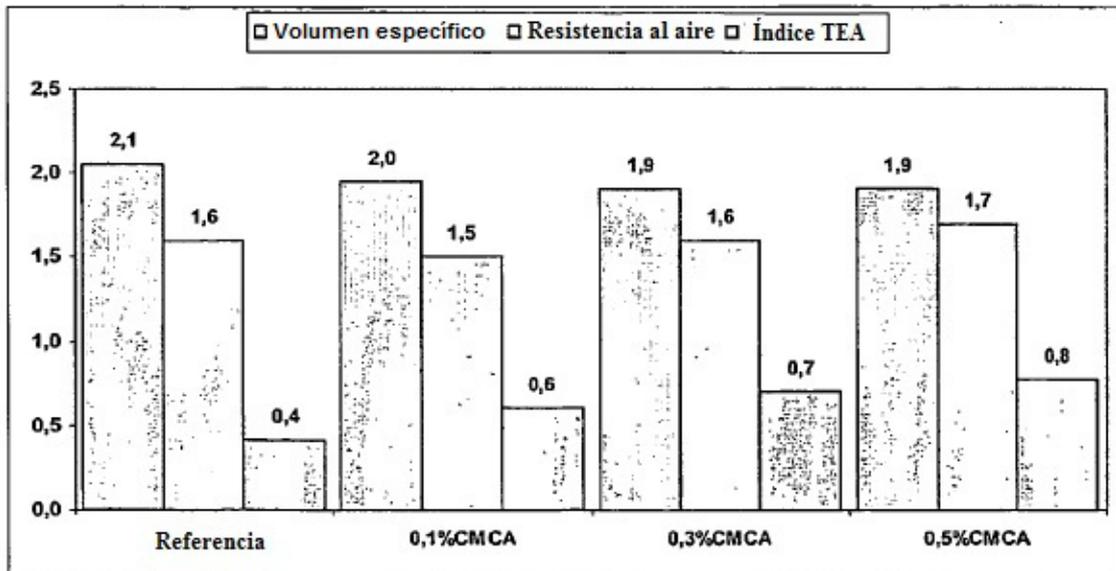


FIG 23

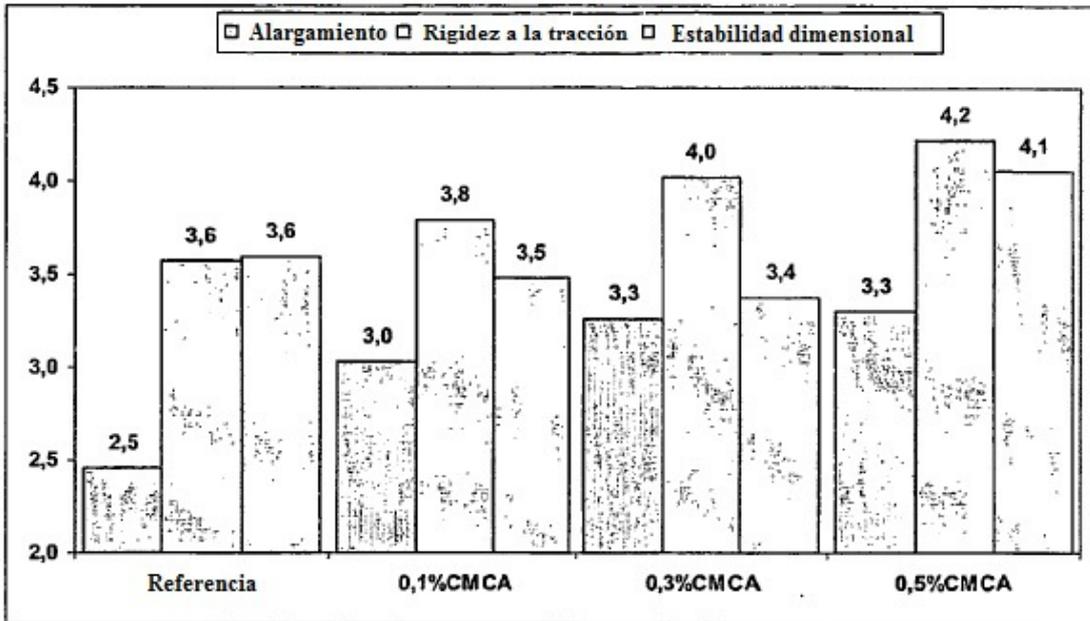


FIG 24

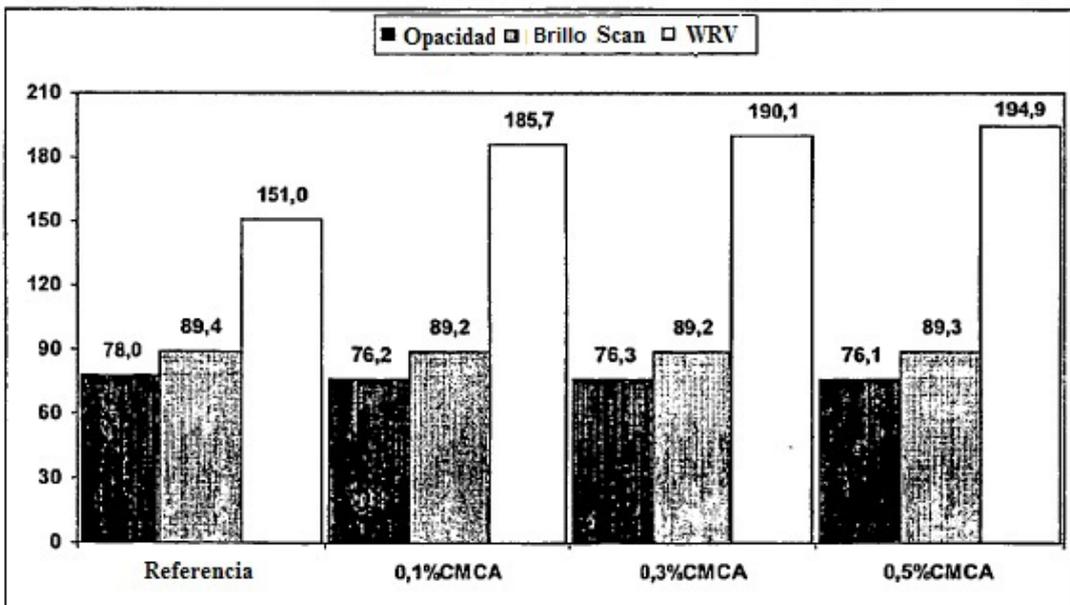


FIG 25

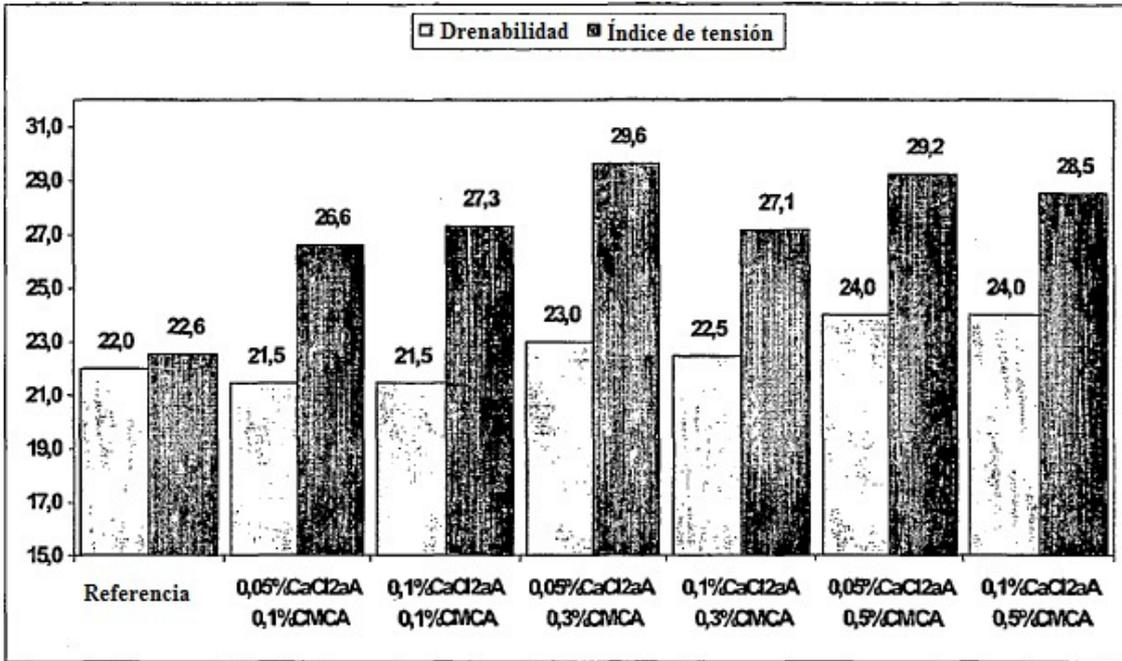


FIG 26

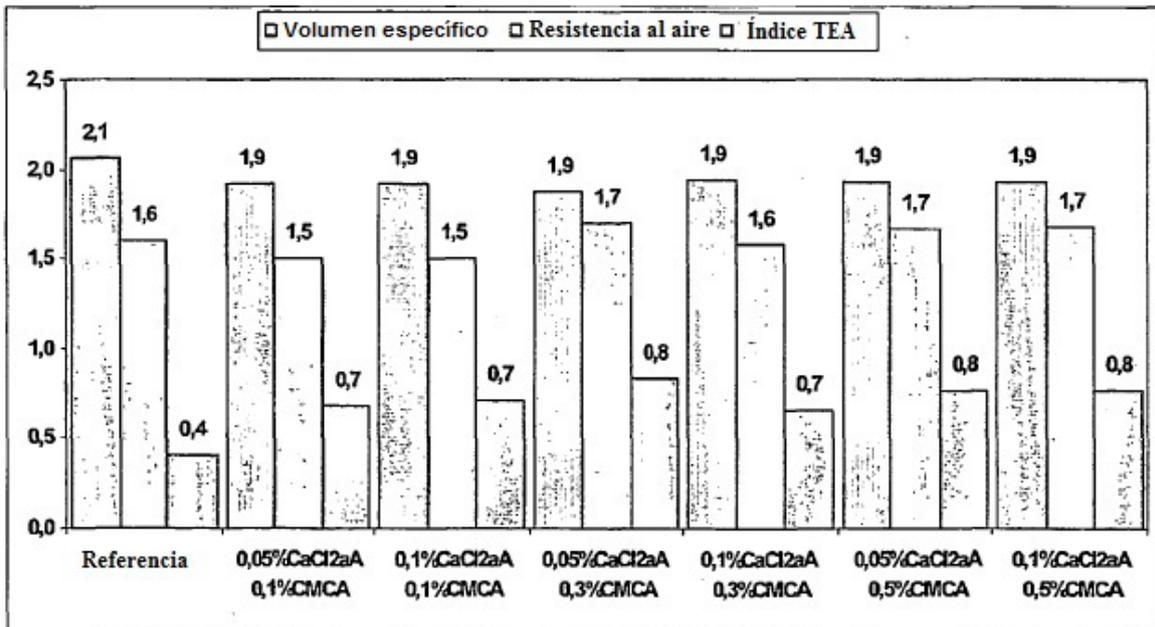


FIG 27

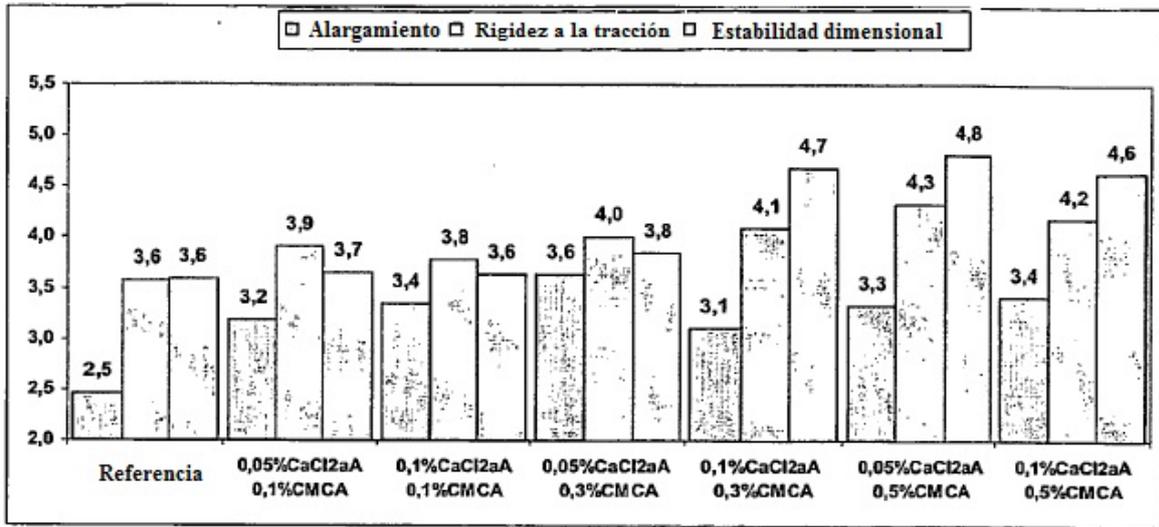


FIG 28

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- BR 01079891 [0004]
- US 3956165 A [0005]
- WO 03080924 A [0006]
- WO 2006049542 A [0008]

Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

Non-patent literature cited in the description

- **Masasuke Watanabe et al.** Advanced wet-end system with carboxymethylcellulose. *TAPPI JOURNAL*, 2004, vol. 3 (5), 15-19 [0007]