

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 371**

51 Int. Cl.:

D21C 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2007 E 07808867 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 2082096**

54 Título: **Blanqueo de pasta papelera**

30 Prioridad:

11.10.2006 EP 06122119

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

17.05.2013

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL N.V. (100.0%)
POSTBUS 9300, VELPERWEG 76/6824 BM
6800 SB ARNHEM, NL**

72 Inventor/es:

**BJÖRKLUND, MAGNUS;
GRESCHIK, THOMAS, CHRISTOPHER y
FÄGERSTEN, HÅKAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 403 371 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

Blanqueo de pasta papelera.

La presente invención se refiere a un proceso de blanqueo que disminuye la reversión del brillo o amarilleamiento de una pasta papelera blanqueada exenta de cloro elemental (abreviadamente ECF por la expresión *Elemental Chlorine Free*).

Fundamento de la invención

En la técnica del blanqueo, el objetivo es proporcionar niveles de brillo altos y estables. Sin embargo, la reversión de brillo o amarilleamiento de la pasta papelera se produce en una extensión variable durante el almacenamiento y transporte a la fábrica de papel dependiendo de, por ejemplo, la temperatura, la humedad, las especies de madera, las condiciones de cocción y la secuencia de blanqueo. Por tanto, es importante realizar el blanqueo de modo que la reversión del brillo llegue a ser tan baja como sea posible. El documento EP-A-0940498 describe un proceso de blanqueo que usa tres etapas con dióxido de cloro. En el trabajo titulado "*How to Improve Brightness Stability of ECF bleached Softwood and Hardwood Kraft Pulp*", de Suess, H.U. et al., 2004, APPITA Conference, Canberra, se describe una secuencia estándar de blanqueo exenta de cloro elemental (ECF). La pasta papelera blanqueada obtenida de esta secuencia, sin embargo, puede adolecer de una considerable reversión de brillo. También el manual *The Ljungberg Textbook*, Pulp Technology, 2004 describe generalmente el blanqueo ECF en el cual la reversión del brillo puede ser bastante considerable. Por tanto, sería interesante proporcionar un procedimiento que mejore más la estabilidad del brillo. La presente invención pretende proporcionar dicho procedimiento, particularmente para disminuir la reversión del brillo de pastas papeleras derivadas de un proceso alcalino de formación de pasta papelera con un cierto contenido de ácido hexenurónico antes de la etapa final de blanqueo.

La invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de blanquear pasta papelera derivada de un proceso alcalino de formación de pasta papelera que tiene un contenido de ácido hexenurónico, antes de la etapa final de blanqueo de 1 a 80 mmol/kg de pasta seca, comprendiendo dicho procedimiento tres etapas con dióxido de cloro D0, D1 y D2, en donde las cargas de dióxido de cloro basadas en la carga total de dióxido de cloro en

- a) D0 es de 40 a 60 %;
- b) D1 es de 30 a 55 %;
- c) D2 es de 4 a 20 %, y en donde la etapa final con dióxido de cloro D2 se realiza a un pH de 2 a 4,5.

La pasta papelera que ha de ser blanqueada puede proceder de un material que contenga lignocelulosa que puede comprender, por ejemplo, troncos de madera, materias primas finamente divididas y materiales leñosos, tales como partículas de madera y plantas no de madera, tales como fibra de plantas anuales o perennes. La materia prima leñosa puede proceder de especies de madera dura o de madera blanda, tales como abedul, haya, álamo o chopo temblón, aliso, eucalipto, arce, acacia, madera dura tropical mixta, pino, abeto, cicuta, alerce, píceas y sus mezclas. La materia prima de plantas no de madera puede ser proporcionada por ejemplo a partir de pajas de cosechas granos de cereales, hierba cinta (*Phalaris arundinacea*), juncos, lino, cáñamo, kenaf, yute, ramio, sisal, abacá, fibra de coco, bambú, bagazo o sus combinaciones. Sin embargo, también se puede usar pasta papelera procedente de pasta papelera reciclada, bien separadamente o mezclada con pastas papeleras vírgenes. La pasta papelera puede ser una pasta papelera química, producida usando un procedimiento alcalino de formación de pasta, por ejemplo procesos al sulfato, o a la sosa o sus modificaciones con aditivos opcionales, tales como antraquinona, por ejemplo, el proceso de formación pasta papelera con sosa y antraquinona (AQ). La pasta papelera química obtenible a partir de materiales que contienen lignocelulosa pueden ser sometidas a una o más etapas de tratamiento con oxígeno posteriores al proceso de formación de pasta. El proceso puede ser aplicado a pastas papeleras digeridas químicamente que tienen un índice kappa inicial, es decir, un índice kappa después de la digestión, pero antes de la deslignificación con oxígeno en el intervalo de 5 a 40, por ejemplo de 8 a 30, o de 8 a 25. El índice kappa citado se mide de acuerdo con el método de la norma ISO 302.

De acuerdo con una realización, el contenido de ácidos hexenurónicos en la pasta papelera blanqueada antes de la etapa final de blanqueo es de 5 a 80 o de 5 a 25, o de 5 a 15 mmol/kg de pasta seca.

De acuerdo con una realización, el pH de la primera etapa de blanqueo con dióxido de cloro varía de 2 a 4, por ejemplo de 2,5 a 3,5. De acuerdo con una realización, el pH de la segunda etapa de blanqueo con dióxido de cloro varía de 2,5 a 4,5, por ejemplo de 3 a 4. De acuerdo con una realización, el pH de la etapa final de blanqueo con dióxido de cloro varía de 2 a 3,5, tal como de 2 a 3,4 o de 2 a 3,3 o de 2,5 a 3, o cualquier otro sub-intervalo dentro del intervalo de 2,5 a 4,5.

De acuerdo con una realización, la temperatura de la primera etapa de blanqueo con dióxido de cloro varía de 40 a 90, por ejemplo de 50 a 80 o de 55 a 70°C. De acuerdo con una realización, la temperatura de la segunda etapa de blanqueo con dióxido de cloro varía de 70 a 90, por ejemplo, de 80 a 90°C. De acuerdo con una realización, la

temperatura de la etapa final de blanqueo con dióxido de cloro varía de 80 a 100, por ejemplo de 85 a 100, o de 87 a 100°C.

De acuerdo con una realización, la consistencia de la pasta papelera en las etapas de blanqueo con dióxido de cloro varía de 1 a 40, por ejemplo de 3 a 30 o de 5 a 15 % en peso.

5 De acuerdo con una realización, la carga de dióxido de cloro basada en la carga total de dióxido de cloro en D0 es de 45 a 55, por ejemplo de 45 a 50, o de 45 a 48 %. De acuerdo con una realización, la carga de dióxido de cloro basada en la carga total de dióxido de cloro en D1 es de 35 a 50, por ejemplo de 40 a 50, o de 45 a 50 %. De acuerdo con una realización, la carga de dióxido de cloro basada en la carga total de dióxido de cloro en D2 es de 5 a 15, por ejemplo de 5 a 12, o de 5 a 10%.

10 De acuerdo con una realización, el tiempo de retención de la primera etapa de blanqueo con dióxido de cloro es de 20 a 60, por ejemplo de 30 a 50, o de 35 a 45 minutos. De acuerdo con una realización, el tiempo de retención de la segunda etapa de blanqueo con dióxido de cloro es de 60 a 240, por ejemplo de 60 a 120, o de 60 a 90 minutos. De acuerdo con una realización, el tiempo de retención en la etapa final de blanqueo con dióxido de cloro es de 90 a 360, por ejemplo de 110 a 240, o de 110 a 180 minutos. De acuerdo con una realización, el proceso de blanqueo puede comprender además de las etapas con dióxido de cloro, etapas de blanqueo que contienen por ejemplo, ozono, perácido, oxígeno y/o peróxido, así como enzimas bien sea además de la secuencia de tres etapas con dióxido de cloro o sustituyendo cualquiera de las etapas iniciales con dióxido de cloro. De acuerdo con una realización, también pueden estar presentes en el procedimiento de blanqueo precedentes etapas de lavado y/o extracción, etapas de acidificación y/o con agente quelante entre y/o subsiguientes a cualquiera de las etapas de blanqueo.

De acuerdo con una realización, las etapas con dióxido de cloro y con agente quelante pueden ser llevadas a cabo sin adición de productos químicos complementarios, puesto que ambas etapas se pueden realizar a intervalos de pH similares.

25 De acuerdo con una realización, una etapa con agente quelante se lleva a cabo esencialmente en ausencia de dióxido de cloro, puesto que esencialmente la mayor parte del dióxido de cloro es eliminado por arrastre en la etapa de lavado.

De acuerdo con una realización, si excepcionalmente se añade un ácido al tratamiento con el agente quelante, puede emplearse un ácido fácilmente disponible en la fábrica de pasta papelera.

30 De acuerdo con una realización, por ejemplo, después del tratamiento con un agente quelante, la pasta papelera puede blanquearse con un compuesto que contenga peróxido que puede ser un compuesto peróxido inorgánico, tal como peróxido de hidrógeno o ácido peroxomonosulfúrico (ácido de Caro) o un compuesto peróxido orgánico, tal como perácidos alifáticos y perácidos aromáticos y sus sales. Los peróxidos orgánicos adecuados son ácido peracético y ácido perfórmico. Por ejemplo, el compuesto que contiene peróxido es peróxido de hidrógeno o una mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético usualmente denominada ácido peracético en equilibrio. Cuando se usa peróxido de hidrógeno el pH de la suspensión de pasta papelera es adecuadamente 7, por ejemplo en el intervalo de 7 a 13, de 8 a 12, o de 9,5 a 11,5. La temperatura del blanqueo con peróxido de hidrógeno puede ser de 30 a 130, por ejemplo de 50 a 100, o de 50 a 90°C. La duración del tratamiento con peróxido de hidrógeno puede ser de 3 a 960, por ejemplo de 10 a 360, o de 60 a 240 minutos. Usualmente la cantidad de peróxido de hidrógeno añadida es de 1 a 60, por ejemplo de 6 a 50, o de 13 a 40 kg por tonelada de pasta papelera seca. Se pueden añadir otros agentes de blanqueo, tal como oxígeno, a la etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno.

40 De acuerdo con una realización, el procedimiento de blanqueo comprende una secuencia ECF (exenta de cloro libre) o una secuencia sustancialmente ECF, por ejemplo de acuerdo con la secuencia siguiente: D0(OP)D1nD2, donde D0, D1 y D2 indican tres etapas (D) con dióxido de cloro, OP indica una etapa con peróxido que contiene oxígeno, y n indica una etapa de lavado neutro. De acuerdo con una realización, la pasta papelera blanqueada se trata subsiguientemente en forma de una suspensión acuosa antes de fabricar el papel deshidratando y secando dicha suspensión, en donde el pH de la suspensión que se ha de tratar varía de 6,5 a 12. La pasta papelera blanqueada puede ser tratada adicionalmente como se expone en la solicitud de patente de EE.UU. 11/847374.

De acuerdo con una realización, la invención se refiere también a una pasta papelera blanqueada obtenible por el procedimiento definido en la presente memoria.

50 Habiéndose descrito por tanto la invención, será evidente que la misma puede ser variada de muchos modos. Dichas variaciones no deben ser consideradas como una desviación del objetivo y alcance de la presente invención, y todas las modificaciones como serían obvias para un experto en la técnica se pretende que estén incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones. Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente como se puede realizar la invención sin limitar su alcance.

55 Todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso, si no se indica de otro modo.

Ejemplos

Los experimentos se llevaron a cabo empleando una pasta papelera industrial de eucalipto deslignificada con oxígeno. Las características de la pasta papelera deslignificada con oxígeno se muestran en la Tabla 1. La pasta papelera podía ser caracterizada como una pasta papelera química de bajo blanqueo con un alto contenido de ácido hexenurónico (HexA). La pasta papelera tenía un índice kappa de la pasta no blanqueada de 10,7 y requería 1,5 kg/tonelada de H₂O₂ y 27 kg/tonelada de ClO₂ en la secuencia D0(OP)D1nD2 para alcanzar el objetivo de brillo ISO de 90,5%.

Tabla 1: Pasta papelera de eucalipto deslignificada con oxígeno

Índice Kappa	Brillo ISO (%)	Viscosidad dm ³ /kg	Ácido hexenurónico, mmol/kg
10,7	58,9	1030	71

El fin de los experimentos fue mejorar una secuencia ECF estándar, D0(OP)D1nD2, con vistas a la reversión del brillo dentro de las limitaciones de una fábrica existente. En todos los experimentos se usó la misma dosificación total de dióxido de cloro.

En las etapas D1 y D2 se hicieron variar las condiciones y la distribución del dióxido de cloro, mientras que en las etapas D0 y (OP) se mantuvieron constantes. El tiempo de retención y la temperatura en la etapa D0 fueron 45 minutos y 60°C. La etapa (OP) se realizó a una presión de 0,5 MPa, un tiempo de retención de 60 minutos, una temperatura de 80°C y un pH final entre 11,6 y 11,9. En todos los experimentos la dosificación de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) fue 1,5 kg/tonelada respecto a pasta papelera seca en horno. La pasta papelera y los productos químicos se mezclaron hasta una consistencia de pasta papelera del 10 % en peso y la mezcla se distribuyó uniformemente en bolsas de polipropileno, cuya atmósfera estaba saturada con oxígeno. Las bolsas de plástico se cerraron herméticamente y se colocaron en autoclaves que fueron presurizados con oxígeno. Las dosificaciones de dióxido de cloro se dieron como cloro activo. La consistencia fue 10 % en peso en todas las etapas de blanqueo. Todas las etapas no presurizadas se llevaron a cabo en bolsas de polietileno herméticamente cerradas.

Después de cada etapa de blanqueo, la pasta papelera se lavó con agua destilada. En la etapa de lavado neutro (n) entre las etapas D1 y D2, se ajustó el pH entre 7 y 10 con NaOH. El índice kappa y el brillo ISO se determinaron de acuerdo con las normas ISO 302 e ISO 2470, respectivamente. El ácido hexenurónico se determinó por hidrólisis ácida de la pasta papelera en un tampón de formiato seguido por análisis UV del ácido 2-furoico formado en el hidrolizado.

La reversión del brillo acelerada e inducida por calor se evaluó como reversión del brillo en húmedo. La "reversión del brillo en húmedo" se evaluó midiendo la pérdida de brillo después de que la hoja había sido acondicionada a 23°C y 50% de humedad relativa, encerrada herméticamente en una bolsa de polietileno, mantenida a 70°C durante 64 horas y finalmente sacada de la bolsa y mantenida a temperatura ambiente durante al menos 1 hora. La reversión del brillo se describió como la diferencia en unidades de brillo ISO antes y después del tratamiento de reversión.

Ejemplo 1

Los resultados después de blanquear la pasta papelera de acuerdo con la invención y la pasta de referencia se exponen en la Tabla 2. El pH y la distribución del dióxido de cloro en las etapas D0, D1 y D2 fueron variados como se expone en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de diferentes modificaciones de la secuencia ECF estándar

Propuesta de blanqueo	D1-D2, pH	D1-D2, Temp. °C	D0/D1/D2, % de distribución, de la carga total	Brillo ISO, %	Reversión del brillo en húmedo, unidades ISO
Referencia	3,0-6,1	90-90	56/41/3	90,5	14,4
Invención	3,0-3,0	90-90	45/45/10	90,0	10,5

En la Tabla 2, se muestra el efecto del pH final en la etapa D2 y la distribución de la carga de dióxido de cloro en las etapas D0, D1 y D2, así como la reversión del brillo en húmedo. La reversión en húmedo se redujo desde 14,4 en la pasta de referencia hasta 10,5 unidades en la pasta de acuerdo con la invención, por tanto una mejora considerable.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de blanqueo de pasta papelera derivada de un procedimiento alcalino de formación de pasta papelera que tiene un contenido de ácido hexenurónico, antes de la etapa final de blanqueo, de 1 a 80 mmol/kg de pasta papelera seca, comprendiendo dicho procedimiento tres etapas con dióxido de cloro D0, D1 y D2, en donde las cargas de dióxido de cloro basadas en la carga de dióxido de cloro total en
- a) D0 es de 40 a 60 %;
 - b) D1 es de 30 a 55 %;
 - c) D2 es de 4 a 20 %, y en donde la etapa final con dióxido de cloro D2 se realiza a un pH de 2 a 3,5.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido de ácido hexenurónico es de 5 a 25 mmol/kg de pasta papelera seca.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el contenido de ácido hexenurónico es de 5 a 15 mmol/kg de pasta papelera seca.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la etapa final con dióxido de cloro se realiza a un pH de 2 a 3,4.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la temperatura de la etapa final de blanqueo con dióxido de cloro varía de 85 a 100°C.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la etapa final con dióxido de cloro se realiza a un pH de 2 a 3,3.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la carga de dióxido de cloro en a) D0 es de 45 a 55 %, b) D1 es de 35 a 50 %, y c) D2 es de 5 a 15 %.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la carga de dióxido de cloro en a) D0 es de 45 a 50 %, b) D1 es de 40 a 50 %, y c) D2 es de 5 a 12 %.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la temperatura de la etapa final de blanqueo con dióxido de cloro varía de 85 a 100°C.
- 25 10. Pasta papelera blanqueada obtenible por el procedimiento como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.