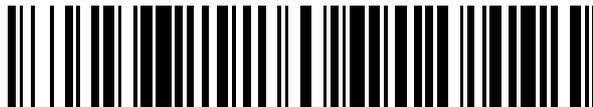


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 561**

51 Int. Cl.:

D21H 17/41 (2006.01)

D21H 17/63 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2010 E 10807308 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013 EP 2499297**

54 Título: **Procedimiento para la producción de papel o análogos**

30 Prioridad:

13.11.2009 AT 18002009

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

29.01.2014

73 Titular/es:

**APPLIED CHEMICALS HANDELS-GMBH (100.0%)
Wolfgang-Pauli-Gasse 3
1149 Wien, AT**

72 Inventor/es:

FRANK, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 440 561 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 la producción de papel o análogos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel o análogos, en el cual, después de la última etapa de cizallamiento y antes de la caja de entrada, a la pasta de papel se añaden polímeros catiónicos constituidos por poliacrilamida y un componente inorgánico finamente dividido, después de lo cual la pasta de papel se somete a una deshidratación bajo la formación de hojas y a un secado de las hojas.

10 En la producción de papel se disponen hoy en día de instalaciones que pueden producir hasta 2000 t de papel por día, siendo importante en estas instalaciones retener lo más posible sobre el tamiz las fibras, los materiales finos y materiales de relleno suspendidos, y reciclar un agua de filtración lo menos cargada posible. Una retención de este tipo, de fibras, materiales finos y materiales de relleno, se designa retención, y una retención máxima solo se puede alcanzar naturalmente cuando el efecto del agente de retención es óptimo.

15 Entre los sistemas de agentes de retención utilizados actualmente son particularmente significativos los sistemas constituidos por un componente inorgánico y un polímero sintético modificado catiónicamente, añadiéndose especialmente a la pasta de papel, tal como se puede deducir por ejemplo del documento DE 102 36 252 A1, sistemas de micropartículas, constituidos por un polímero catiónico y un componente inorgánico finamente dividido, después de la última etapa de cizallamiento y antes de la caja de entrada, para maximizar la retención. Como polímeros catiónicos se emplean en este caso polímeros tales como poliacrilamida, poliamidoamina, polietilenamina y análogos.

20 Además, en la industria del papel se intenta mejorar la retención del papel por adición de unos denominados agentes de floculación, de manera que antes de la última etapa de cizallamiento se añaden polímeros catiónicos, por los cuales en combinación con la tensión de cizallamiento en la última etapa de cizallamiento, por ejemplo en el clasificador centrífugo, precipitan grandes copos a partir de la pasta de papel, los cuales por adición de, por ejemplo, sustancias inorgánicas y polímeros inorgánicos ramificados, deben ser parcialmente refloculados de nuevo para deshidratar la pasta de papel lo más rápidamente posible, para mejorar por ello la formación de las hojas.

25 Un sistema de este tipo se puede deducir, por ejemplo, del documento EP-B 1 242 685, en el cual una suspensión de celulosa se flocula por adición de un polímero catiónico y por la tensión de cizallamiento, por lo que después de la tensión de cizallamiento se añaden un material que contiene sílice y un polímero aniónico ramificado, constituido por un monómero aniónico etilénicamente insaturado o por una mezcla de monómeros y un agente de ramificación, por lo cual se deben mejorar tanto la retención y la deshidratación, como también la formación.

30 La presente invención apunta ahora a que a base de los sistemas de retención y sistemas de floculación conocidos, poner a disposición un sistema de retención, el cual frente a los sistemas convencionales presente por un lado una retención aún más mejorada y, por otro lado, junto a una marcada economización de la cantidad de coadyuvantes de retención que se han de añadir en relación con los procedimientos convencionales, acelere además extremadamente la deshidratación durante la formación de hojas, para producir un papel cuya superficie de las hojas sea lo más homogénea posible.

35 Para la solución de este problema, el procedimiento conforme a la invención se caracteriza porque como componente inorgánico finamente dividido se emplea una bentonita activada alcalínamente con un contenido de dióxido de silicio menor de 2% en peso, especialmente una bentonita constituida esencialmente por completo por montmorillonita alcalínamente activada, a la cual inmediatamente antes de la caja de entrada se añade, además, una mezcla polimérica constituida por un polímero catiónico lineal, a saber un cloruro de polidialildimetilamonio con una carga catiónica de aproximadamente 6 mol por kg de producto seco, y un copolímero aniónico lineal, a saber un copolímero de acrilamida y acrilato de sodio, con una relación molar de acrilamida a acrilato de sodio de 50:50 a 40 70:30 y aproximadamente 4 mol de carga aniónica por kg de material seco, cuya ionicidad es por completo aniónica. Al añadir una bentonita alcalínamente activada, con un contenido de silicio menor de 2% en peso o, respectivamente, especialmente una bentonita alcalínamente activada, constituida esencialmente por completo por montmorillonita, se reprime con seguridad un desperfecto de la superficie de las hojas por los duros cristales de dióxido de silicio. Un mayor contenido de dióxido de silicio produciría, además de esto, una abrasión o, respectivamente, desgaste de las piezas de la máquina, de modo que por el empleo de la bentonita con la calidad conforme a la invención, especialmente en el caso de máquinas de papel de funcionamiento rápido, de alta capacidad, los tiempos de vida de tales máquinas de alto rendimiento se pueden mejorar claramente. Al añadir adicionalmente, inmediatamente antes de la caja de entrada, una mezcla polimérica constituida por un polímero catiónico lineal y un copolímero aniónico lineal, cuya ionicidad es por completo aniónica, se consigue asegurar que la pasta de papel no se refloquele, como es el caso cuando se añaden sistemas aniónicos conocidos, sino que en general debido a la falta de la tensión de cizallamiento y del breve tiempo del que se dispone, se forman copos extremadamente pequeños, por lo cual, sorprendentemente, no sólo se puede mejorar claramente la retención, sino también la formación del papel frente a los procedimientos conocidos. Al añadir la mezcla polimérica inmediatamente antes de la caja de entrada, es decir en el momento más tardíamente posible, y al asegurar que en la mezcla polimérica no haya contenidas partes algunas reticuladas transversalmente, se consigue una optimización adicional de la retención de agentes de carga en el marco del sistema general y, además, en virtud de la reducción en hasta 55

30% de la cantidad a añadir de sustancias que han de formar el sistema de retención, especialmente una clara reducción de la carga de las aguas residuales.

El cloruro de polidialildimetilamonio con aproximadamente 6 mol de carga catiónica por kg de producto seco, considerado por sí solo como agente de retención catiónico, se emplea en la producción de papel, habiéndose descubierto sin embargo que cuando el cloruro de polidialildimetilamonio se añade después de la última etapa de cizallamiento e inmediatamente antes de la caja de entrada, en combinación con un copolímero aniónico lineal, no sólo se puede conseguir una mejora adicional de la retención, sino que especialmente se puede asegurar que no tenga lugar una floculación digna de mención, especialmente que no se formen ya copos algunos con un tamaño que al formarse las hojas pueda perturbar su formación, de modo que la retención en general se mejora aún más y especialmente la calidad de las aguas residuales en el caso de la fabricación de papel, en relación a la ausencia de sustancias en suspensión, pueda aumentar más.

Resultados particularmente buenos se pueden lograr, como corresponde a un perfeccionamiento preferido de la presente invención, cuando el polímero catiónico lineal se añade con un tamaño de partículas, en estado no expandido, menor de 2 µm. Cuando se añade el polímero catiónico lineal con un tamaño de partículas menor de 2 µm, las partículas del polímero catiónico lineal, especialmente en estado expandido, son de igual tamaño que las partículas de los agentes de carga en la pasta de papel, de modo que se puede conseguir una superficie particularmente homogénea de la hoja de papel después de la deshidratación y la formación, con al mismo tiempo una retención mejorada.

Por el empleo de un copolímero lineal de este tipo se consigue añadir un copolímero lineal aniónico, el cual especialmente en combinación con el polímero catiónico en la mezcla polimérica mejora aún más la retención y reprime la refloculación en una medida muy amplia. Por el hecho de que se añade el copolímero lineal aniónico con un tamaño de partículas, en estado no expandido, entre 30 y 250 µm, se consigue también poner a disposición el copolímero lineal aniónico en el mismo orden de tamaños que las partículas de carga en la pasta de papel, por lo cual junto a una retención mejorada, la cual se puede conseguir al mismo tiempo empleando cantidades más pequeñas de agente de retención, también se puede poner a disposición una superficie del papel completamente lisa y exenta de fallos después del secado de la hoja.

Al conducir el procedimiento, como corresponde a un perfeccionamiento preferido de la presente invención, de manera que la relación cuantitativa del polímero catiónico lineal a copolímero aniónico lineal se sitúe en la mezcla polimérica entre 2 : 8 y 5 : 9,5, se puede asegurar especialmente que no se produce ninguna refloculación de la pasta de papel y, con ello, asegurar que no se perjudica la formación.

Por elección de la relación cuantitativa de polímero catiónico a copolímero aniónico lineal en la mezcla polimérica, se consigue especialmente un ahorro en producto de los coadyuvantes de retención que se han de añadir en total, de aproximadamente 20%, en comparación con los procedimientos del estado de la técnica, y se asegura sobre todo que se impide una floculación limpia de las sustancias de carga, lo cual no sólo mejora la formación del producto acabado, como opacidad y duplicidad de cara, sino que conduce además a grandes ahorros, especialmente ahorros de material, en el conjunto del procedimiento de producción.

Al conducir el procedimiento conforme a la presente invención de tal manera que la mezcla polimérica se añade como suspensión en aceite, especialmente en una mezcla de aceite de isoparafina, aceite blanco industrial, monooleato de sorbitano, así como eventualmente aditivos tales como un estabilizante como, por ejemplo, un copolímero acrílico modificado en hidrófugo, un material polimérico activante, tensoactivo como, por ejemplo, un condensado sintético de un alcohol primario y óxido de etileno, así como otros aditivos, seleccionados de 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), urea o una sal de Na del ácido dietilentriamino-pentaacético, se reduce por un lado la tensión superficial por la incorporación de una suspensión o, respectivamente, dispersión en aceite, por lo cual se puede evitar la adición de desespumantes en el circuito de la máquina de papel. Al incorporar eventualmente otros aditivos tales como un estabilizante, un copolímero acrílico modificado en hidrófugo, un material polimérico activante, tensoactivo, se incrementa especialmente la velocidad de reacción de la mezcla polimérica, por lo cual se puede mejorar nuevamente la retención global de fibras y, por otro lado, se puede asegurar que la mezcla polimérica añadida no se descomponga, que presente una superficie activa y, especialmente, que se reprima con seguridad una ulterior polimerización no deseada, por lo cual se consigue una reducción adicional de las cantidades de material a añadir con, al mismo tiempo, una retención mejorada.

Al ser todos los polímeros contenidos en la mezcla polimérica solubles en agua, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, se consigue, en contraposición con los polímeros aniónicos comerciales habituales, los cuales se añaden por ejemplo como agentes de refloculación, por un lado reducir claramente la cantidad de mezcla polimérica añadida y, por otro lado, también el tiempo de reacción de la mezcla polimérica en la pasta de papel, por lo cual, por un lado se reprime con seguridad una floculación limpia del material de carga y, además, se mejora aún más la retención.

Conforme a un perfeccionamiento preferido, el procedimiento se conduce de tal modo, que la poliácridamida a añadir después de la última etapa de cizallamiento se añade en forma de dispersión o emulsión en aceite. Por el hecho de que la poliácridamida a añadir después de la última etapa de cizallamiento se añade en forma de dispersión o

emulsión en aceite, se reduce aún más la tensión superficial de la pasta de papel y, por ello, la adición de desespumantes al circuito de la máquina de papel se puede evitar o bien totalmente, o bien extremadamente, es decir en hasta 70%. Al añadir la poliacrilamida después de la última etapa de cizallamiento en el momento más tardío posible, se consigue, además de esto, en virtud de la falta de tiempo para la formación de copos, un drástico ahorro de producto de aproximadamente 20%, en comparación con la adición de polímeros catiónicos antes de la última etapa de cizallamiento, con cuya adición se intenta y se consigue una floculación del sistema, la cual, conforme a la presente invención, se debe evitar. Además, debido a que el polímero catiónico se añade después de la última etapa de cizallamiento, se puede elegir un polímero con un bajo peso molecular, por lo que nuevamente se reducen los tamaños de los copos o se reprime globalmente la formación de copos.

Por el hecho de añadir como bentonita alcalinamente activada una bentonita con una superficie interna de al menos 400 m²/g, especialmente de 600 a 850 m²/g, y un tamaño medio de partículas menor a 2 µm, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, se fomenta la absorción de sustancias molestas por la gran superficie interna de la bentonita, especialmente montmorillonita y, con ello, se incrementa aún más la pureza del circuito de agua, y especialmente se mejora claramente la calidad de las aguas residuales.

Para garantizar una formación de puentes de hidrógeno con las fibras de la pasta de papel lo más rápida posible, el procedimiento conforme a la invención se ha perfeccionado en el sentido de que como bentonita alcalinamente activada se emplea una bentonita con carga de superficie negativa y carga de los cantos positiva. Por una formación particularmente rápida de puentes de hidrógeno con las fibras de la pasta de papel se puede posibilitar una separación particularmente rápida de agua y material sólido, por lo cual la deshidratación de la formación de hojas se acelera extremadamente frente a los procedimientos convencionales.

Una mejora adicional de la eficacia de la bentonita alcalinamente activada se consigue por el hecho de que la bentonita se emplea con un valor del pH en la suspensión de al menos 7,8, especialmente al menos 8, lo cual mejora especialmente la formación y contribuye a que se acelere la deshidratación.

Para seguir reduciendo la formación de copos, especialmente el tamaño de los copos y seguir acelerando además el procedimiento, el procedimiento conforme a la invención se conduce de manera que a la pasta de papel, después de la última etapa de cizallamiento, se añade primero la poliacrilamida catiónica e inmediatamente antes de la caja de entrada, la bentonita y al mismo tiempo la mezcla polimérica. Por el hecho de que la bentonita y la mezcla polimérica se añaden al mismo tiempo a la pasta de papel inmediatamente antes de la caja de entrada, se consigue una disminución adicional de la formación de copos, por lo cual se puede conseguir una mejora global de la retención con, al mismo tiempo, hasta un 30% de reducción en empleo de material. Adicionalmente a la mejora de la retención, en virtud de la reducción del tamaño de los copos o, respectivamente, de la evitación de una refloculación, se acelera la deshidratación y se mejora la formación.

La invención se ilustra a continuación con más detalle con ayuda de un ejemplo comparativo.

Ejemplo comparativo

Se compararon entre sí cuatro variantes de adición de coadyuvantes de la retención, respectivamente de agentes de refloculación y, ciertamente, en relación al momento de la adición y a los materiales añadidos. Todos los ensayos se llevaron a cabo en una máquina para ensayos, la cual presenta dos clasificadores verticales paralelos, que presentan un consumo de energía de respectivamente 1.100 kWh. Las tuberías de la máquina de ensayos tenían una longitud hasta la caja de entrada de 12 m, respectivamente 15 m y presentaban un caudal de la corriente principal de 1.850 l/s, de modo que el tiempo del clasificador vertical, respectivamente hasta la caja de entrada era en cada caso de aproximadamente 5 s.

La corriente de material tenía en todos los ensayos una temperatura de 40°C a 55°C.

Disposición de ensayo 1

La adición de un polímero catiónico a una corriente de material, en una cantidad de 150 g/t, antes del clasificador vertical, así como adición de 2,5 kg de bentonita inmediatamente antes de la caja de entrada dio como resultado una retención global del 58%, una retención de ceniza del 20%, un contenido de ceniza en el papel acabado del 15%. Este modo de conducción del ensayo estuvo limitada por la mala formación y presentaba una mala deshidratación.

Disposición de ensayo 2

La adición de un polímero catiónico con una dosificación de 280 g/t antes del clasificador vertical, floculación de la corriente de material, adición después del clasificador vertical de un polímero aniónico parcialmente reticulado, en una cantidad de 80 g/t, así como la adición de bentonita en una cantidad de 2 kg/t antes de la caja de entrada dio como resultado una retención global del 65%, una retención de ceniza del 37%, un contenido de ceniza en el papel acabado de 18% y, en comparación con la disposición de ensayo 1, una deshidratación mejorada.

Disposición de ensayo 3

La adición de un polímero catiónico después del clasificador vertical, en una cantidad de 350 g/t, adición de 2,5 kg de bentonita inmediatamente antes de la caja de entrada dio como resultado una retención global del 60%, una retención de ceniza del 31%, un contenido de ceniza en el papel acabado de 18% y, en comparación con la disposición de ensayo 1, una formación algo mejorada y una deshidratación algo mejorada.

5 **Disposición de ensayo conforme a la presente invención**

- 10 La adición de un polímero catiónico, a saber acrilamida en una cantidad de 150 g/t después del clasificador vertical, adición de una mezcla polimérica constituida por un polímero aniónico lineal, así como de un cloruro de polidialildimetilamonio catiónico en una cantidad de 100 g/t, así como directamente antes de la caja de entrada la adición de 1,8 kg/t de bentonita dio como resultado una retención global del 65%, una retención de ceniza del 41%, un contenido de ceniza en el papel acabado de 18% y, en comparación con los ensayos precedentes, una formación y deshidratación del papel claramente mejoradas. En comparación con la disposición de ensayo 2, que proporciona los mejores resultados después de la disposición conforme a la presente invención, al conseguir un mejor resultado se puede conseguir, además, un ahorro de material de aproximadamente 20%, tanto en el caso del polímero catiónico como también en el aniónico.
- 15 También en comparación con la disposición de ensayo 3, se puede conseguir un ahorro de material de los polímeros añadidos de aproximadamente 20%, al mismo tiempo con resultados claramente mejorados.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de papel, en el cual, después de la última etapa de cizallamiento y antes de la caja de entrada, se añaden a la pasta de papel polímeros catiónicos constituidos por poliacrilamida y un componente inorgánico finamente dividido, después de lo cual la pasta de papel se somete a una deshidratación bajo la formación de hojas y a un secado de las hojas, **caracterizado porque** como componente inorgánico finamente dividido se emplea una bentonita activada alcalinamente con un contenido de dióxido de silicio menor de 2% en peso, especialmente una bentonita constituida en esencia completamente por montmorillonita alcalinamente activada, y porque inmediatamente antes de la caja de entrada se añade adicionalmente una mezcla polimérica constituida por un polímero catiónico lineal, a saber un cloruro de polidialildimetilamonio con una carga catiónica de aproximadamente 6 mol por kg de producto seco, y un copolímero aniónico lineal, a saber un copolímero de acrilamida y acrilato de sodio con una relación molar de acrilamida a acrilato de sodio de 50:50 a 70:30 y aproximadamente 4 mol de carga aniónica por kg de material seco, cuya ionicidad es por completo aniónica.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polímero lineal catiónico se añade con un tamaño de partículas, en estado no expandido, menor de 2 µm.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el copolímero aniónico lineal se añade con un tamaño de partículas, en estado no expandido, entre 30 y 250 µm.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizado porque** la relación cuantitativa del polímero catiónico lineal a copolímero aniónico lineal en la mezcla polimérica se sitúa entre 2 : 8 y 0,5 : 9,5.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la mezcla polimérica se añade como suspensión en aceite, especialmente en una mezcla de aceite de isoparafina, aceite blanco industrial, monooleato de sorbitano, así como eventualmente aditivos tales como un estabilizante como, por ejemplo, un copolímero acrílico modificado en hidrófugo, un material polimérico activante, tensoactivo como, por ejemplo, un condensado sintético de un alcohol primario y óxido de etileno, así como otros aditivos, seleccionados de 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), urea o una sal de Na del ácido dietilentriamino-pentaacético.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los polímeros contenidos en la mezcla polimérica son solubles en agua.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la poliacrilamida que se ha de añadir después de la última etapa de cizallamiento se añade en forma de dispersión o emulsión en aceite.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como bentonita alcalinamente activada se añade una bentonita con una superficie interna de al menos 400 m²/g, especialmente de 600 a 850 m²/g, y un tamaño medio de partículas menor a 2 µm.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** como bentonita alcalinamente activada se añade una bentonita con carga de superficie negativa y carga de canto positiva.
10. Procedimiento según la reivindicación 7, 8 ó 9 **caracterizado porque** la bentonita alcalinamente activada se emplea con un valor del pH en la suspensión menor a 7,8, especialmente menor a 8.
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** a la pasta de papel se añade primero la poliacrilamida catiónica e inmediatamente antes de la caja de entrada, la bentonita y al mismo tiempo la mezcla polimérica.