

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 270**

51 Int. Cl.:

**D21C 9/18** (2006.01)

*D21C 9/10* (2006.01)

*D21H 21/14* (2006.01)

*D21C 9/00* (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2007 PCT/SE2007/050588**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2008 WO08036031**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2007 E 07794198 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2074257**

54 Título: **Tratamiento de pasta**

30 Prioridad:

**22.09.2006 EP 06121100**

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

**16.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRESCHIK, THOMAS, CHRISTOPHER;  
JOHANSSON-VESTIN, HANS y  
FÄGERSTEN, HÅKAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 612 270 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

Tratamiento de pasta

La presente invención se refiere a un método para disminuir la reversión de la blancura o amarilleo de pasta blanqueada.

5 Antecedentes de la invención

En la técnica de blanqueo, el objetivo es proporcionar pasta con niveles de blancura altos y estables. Sin embargo, durante el almacenamiento y transporte a la fábrica de papel se produce reversión de la blancura de la pasta en un grado variable que depende, por ejemplo, de la temperatura, humedad, especie de madera, condiciones de la cocción y secuencia del blanqueo. También, para la estabilidad de la blancura de la pasta blanqueada son importantes las condiciones del desgote y secado de la pasta posteriores a la etapa final del blanqueo. Cuando se ha de transportar pasta comercial desde su lugar de fabricación a una fábrica de papel, debe estar sustancialmente seca por razones económicas y de calidad. Se sabe que el funcionamiento de los equipos de secado puede afectar a la blancura en un grado variable que depende de la estabilidad de la pasta y de las condiciones de secado. Por ejemplo, si la pasta se seca a alta temperatura y después se embala, continúa la reversión térmica de la blancura durante el almacenamiento debido a la alta temperatura y a la humedad existente en la bala.

20 "The Bleaching of Pulp", tercera edición, Tappi Press, editado por R. P. Singh, páginas 388-390, 1979, describe que el amarilleo de la pasta es más rápido a mayor temperatura y a mayor humedad. También se describe que la reversión del color es mayor a mayor pH del agua a partir de la cual se fabrica la hoja de pasta. Por lo tanto, en la técnica es convencional realizar el secado a un pH bastante bajo con independencia de la secuencia de blanqueo que se ha realizado en la pasta que se ha de secar.

En el artículo "Variables affecting the thermal yellowing of TFC-bleached birch kraft pulps, A. Granström, Nordic Pulp and Paper Research Journal, volumen 16, número 1/2001, se discuten diversas variables que influyen en el proceso de reversión de la blancura, como contenido de ácido hexenurónico, contenido seco, temperatura, tiempo y pH. Este artículo muestra diversos grados de reversión de la blancura que dependen de estas variables, *inter alia* a valores del pH en el intervalo de 3 a 6. Como se menciona en el artículo de Granström, se forman grupos de ácido hexenurónico, por ejemplo, durante la cocción alcalina cuando se convierten grupos de ácido 4-O-metil-D-glucurónico de xilano. Anteriormente se había sospechado que la presencia de grupos de ácido hexenurónico es la responsable, al menos parcialmente, de la reversión de la blancura de las pastas.

30 Por lo tanto, se han realizado intentos de eliminar grupos de ácido hexenurónico, por ejemplo, mediante hidrólisis ácida antes del blanqueo o seleccionando una secuencia de blanqueo que degrade grupos de ácido hexenurónico. Sin embargo, todos estos intentos originan un sistema más complicado de producción de pasta y, en la mayoría de los casos, suponen inversiones adicionales.

35 El documento US 2003/213568 describe un proceso para fabricar una pasta que tiene una demanda química de oxígeno (COD) baja. El proceso comprende impregnar y lavar pasta en agua alcalina durante un tiempo suficiente para que la COD sea, después de la impregnación y lavado, igual o menor que 2,0 kg/tonelada de pasta seca. Este proceso incluye impregnar y lavar repetidamente una pasta cruda en agua alcalina cuyo pH nunca se deja caer por debajo de 7,0. En este proceso, la pasta se impregna y lava durante un total de por lo menos 220 minutos a una temperatura elevada, para producir un pasta que tiene una COD baja.

40 La patente de los Estados Unidos 6.077.394 describe un método para fabricar papel fino alcalino. El método comprende añadir durante el proceso de fabricación de papel (i) una resina de cloruro de acrilamido-dialildimetilamonio glioxilado y (ii) una resina de aminopoliamida-epiclorhidrina a una suspensión de pasta de papel fino alcalino que contiene material de carga. Las resinas se añaden en una cantidad y a una velocidad suficientes para incrementar la retención de la carga en el papel y el drenaje, de la suspensión, de agua del proceso.

45 La patente de los Estados Unidos 5.695.609 describe un proceso para la producción de papel añadiendo agentes auxiliares a una suspensión acuosa de fibras para mejorar la retención y/o el desgote. Los agentes auxiliares son una poliacrilamida catiónica de cadena larga y una sal de aluminio y desgotando la suspensión de fibras durante la etapa de formación de la hoja se produce el papel.

50 La patente de los Estados Unidos 4.964.954 describe un método para la producción de papel formando y desgotando sobre una malla una suspensión de fibras papeleras. La formación y desgote tiene lugar en presencia de un agente de retención polimérico catiónico sintético, preferiblemente una poliacrilamida catiónica, un coloide inorgánico aniónico y un poli(compuesto de aluminio). El proceso se realiza a un pH de la suspensión de pasta mayor que 5 y origina un mejor desgote y una mejor retención de fibras finas y de cargas opcionales.

La patente de los Estados Unidos 5.035.772 describe un método para tratar una suspensión de pasta blanqueada que contiene lignina, para resolver los problemas del amarilleo que se produce frecuentemente con dichas pastas de

alta rendimiento.

La presente invención proporciona un método para mejorar la estabilidad de la blancura de pastas blanqueadas que han sido sometidas a cocción alcalina, particularmente las que contienen un cierto grado de grupos de ácido hexenurónico.

5 La invención

La presente invención se refiere a un método de tratar una suspensión acuosa de pasta blanqueada obtenida a partir de un proceso de cocción alcalina de acuerdo con la reivindicación 1.

10 El pH de la suspensión de pasta puede ser monitorizado usando cualquier técnica convencional, como sensores en línea que miden en continuo el pH. De acuerdo con una realización, el pH está en el intervalo de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 12 o de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 12, por ejemplo, de aproximadamente 9 a aproximadamente 11 o de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 10,5. De acuerdo con una realización, a la pasta blanqueada se añade un producto químico de ajuste del pH antes o durante el desgote y/o secado para ajustar el pH, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 50, de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 20 o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 kg/tonelada de pasta seca. Las cantidades de productos químicos de ajuste del pH se dan como cantidad de sustancia activa. De acuerdo con una realización, el pH se mantiene dentro del intervalo reivindicado durante todo el método.

15 En la presente solicitud, se debe entender que los términos “desgote” y “secado” significan procesos en los que se elimina de la pasta agua. Por lo tanto, “desgote” y “secado” implican “desgote” pero normalmente usando medios o dispositivos diferentes. Mientras el desgote implica pensar o drenar de la suspensión de pasta agua, el secado implica elevar la temperatura con respecto a la temperatura a la que se realiza el desgote.

20 Se pretende que el término “antes de la fabricación del papel” significa que las etapas del método se realizan antes de suministrar la pasta sustancialmente seca a un desintegrador donde se desintegra en agua y se suministra después a la parte húmeda de una máquina de papel.

25 La pasta blanqueada se puede obtener a partir de material que contiene lignocelulosa, que puede comprender, por ejemplo, troncos de madera, materias primas finamente divididas y materiales leñosos, como partículas de madera y distintas de la madera, como fibras de plantas anuales o perennes. La materia prima leñosa se puede obtener de especies coníferas y frondosas, como abedul, haya, álamo, aliso, eucalipto, arce, acacia, maderas frondosas mixtas, pino, abeto, “tsuga” (*Tsuga heterophylla*), alerce, pino blanco y mezclas de estas especies. La materia prima no leñosa se puede obtener, por ejemplo, a partir de paja de cosechas de cereales, alpiste, cañas, lino, cáñamo, kenaf, yute, ramio, sisal, abacá, bonote, bambú, bagazo o combinaciones de estos materiales. Sin embargo, también se puede usar pasta obtenida a partir de pasta reciclada, sola o mezclada con pastas vírgenes.

30 La pasta puede ser una pasta química producida usando un proceso de cocción alcalina. Ejemplos de procesos de cocción alcalina son cocción al sulfato, a la sosa o modificaciones de estos procesos con aditivos opcionales, como antraquinona, por ejemplo, procesos de cocción a la sosa con antraquinona (AQ). La pasta química obtenible a partir de materiales que contienen lignocelulosa puede ser sometida a una o más etapas de tratamiento con oxígeno posteriores al proceso de cocción. El proceso se puede aplicar, por ejemplo, a pastas lejiadas químicamente que tienen un índice de Kappa inicial, esto es, un índice de Kappa después de la cocción pero antes de la deslignificación con oxígeno, en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 60, por ejemplo, de aproximadamente 6 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 40, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30. El índice de Kappa se mide de acuerdo con el método estándar ISO 302.

35 La pasta puede haber sido obtenida mediante cualesquiera secuencias adecuadas de blanqueo, incluidas secuencias de blanqueo totalmente sin cloro (TCF) que comprenden, por ejemplo, ozono, peróxido, oxígeno, perácidos, extracción alcalina, hidrólisis ácida y etapas de quelación, y combinaciones de estas etapas; secuencias de blanqueo sin cloro elemental (ECF) que incluyen, por ejemplo, ozono, peróxido, oxígeno, perácido, extracción alcalina, dióxido de cloro y etapas de quelación, y combinaciones de estas etapas. La secuencia de blanqueo, tanto de ECF como de TCF, puede ser terminada con una etapa ácida o una etapa alcalina. De acuerdo con una realización, la pasta puede ser blanqueada sólo usando etapas de blanqueo alcalinas, por ejemplo, etapas de blanqueo con oxígeno y/o peróxido que originan un pH final de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 12.

40 De acuerdo con una realización, el pH final en la etapa final de blanqueo está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 8, por ejemplo, de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 o de aproximadamente 3 a aproximadamente 6.

De acuerdo con una realización, el contenido de ácido hexenurónico en la pasta, antes del desgote y secado, está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 150, por ejemplo, de aproximadamente 5 a

aproximadamente 100 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 o de aproximadamente 20 a aproximadamente 80, como de aproximadamente 50 a aproximadamente 80 mmol/kg de pasta seca. Se ha encontrado que la invención funciona particularmente con pastas que tienen un contenido de ácido hexenurónico dentro de los intervalos definidos en la presente memoria. Además, se ha indicado que la presente invención mejora la estabilidad de la blancura de una pasta haciendo innecesaria una etapa previa de hidrólisis ácida antes del blanqueo.

La pasta blanqueada se puede diluir antes del desgote. De acuerdo con una realización, la suspensión de pasta blanqueada tiene un contenido seco, antes del desgote, en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 o de aproximadamente 1 a aproximadamente 3% en peso.

El desgote y secado se pueden realizar de diversas maneras. De acuerdo con una realización, la pasta blanqueada se depura, por ejemplo, por medio de un tamiz después de la etapa final de blanqueo y antes del secado. En dicho tamiz, se pueden eliminar sustancias remanentes, como haces fibrosos y corteza. En la etapa de desgote, una pasta se puede someter a diferentes operaciones que dependen de cómo se secará finalmente la pasta. Por ejemplo, la pasta se puede secar en forma de hojas de pasta o copos. Por ejemplo, la suspensión de pasta blanqueada se puede transferir a la caja de alimentación de una máquina de papel en cuya parte húmeda se forma sobre una malla una hoja o banda continua de pasta. La hoja formada de pasta tiene un gramaje de 600-1.000 g/m<sup>2</sup> y un contenido seco de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso. Una sección siguiente de secado puede implicar cilindros secadores calentados por vapor de agua o un secador de flotación por aire. En un secador de flotación por aire, la banda continua de pasta puede pasar varias veces sobre filas de barras de aire. La pasta se puede secar hasta una sequedad de aproximadamente 90 a aproximadamente 100% en peso. La pasta seca así obtenida se puede cortar en hojas y apilar formando balas de 200 a 300 kg.

De acuerdo con una realización, la pasta blanqueada se prensa, por ejemplo, en una prensa desgotadora, para incrementar la sequedad de la pasta resultante hasta una sequedad final de aproximadamente 20 a aproximadamente 80, por ejemplo, de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 o de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso. Generalmente la prensa desgotadora prensa la pasta contra un fieltro que retiene las fibras de pasta pero fuerza al agua a través del fieltro, opcionalmente con el aire de aspiración. Por ejemplo, la prensa desgotadora puede estar formada por un par de cilindros dispuestos para prensar la pasta entre ellos. Alternativamente, la prensa desgotadora puede comprender un tornillo transportador que gira dentro de un tamiz. Después del secado, la pasta se puede conformar en hojas o copos.

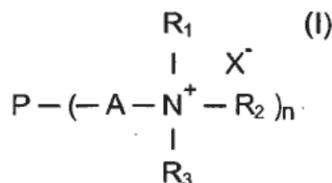
La etapa de secado también se puede realizar en cualquier otro secador adecuado, por ejemplo, un secador conocido como secador "flash", que seca la pasta por un gas caliente, generalmente aire, a una temperatura de aproximadamente 200 a aproximadamente 600°C. Sin embargo, de acuerdo con otra realización, el secado no se realiza por medio de un secador "flash". La pasta, que puede aparecer en forma de partículas, encuentra en el secador "flash" aire caliente producido, por ejemplo, quemando un aceite o gas, y pasa a través del conducto hasta que encuentra el ciclón final. Este separa aire caliente húmedo dando una sequedad final de hasta aproximadamente 90% en peso. La pasta se transfiere posteriormente a una prensa en la que los copos prensados pueden formar una bala. Esta se trata después igual que una bala de hojas de pasta procedentes de un secador de pasta excepto que se puede necesitar envolverla puesto que dichas balas se pueden desintegrar más fácilmente durante su manejo. Las operaciones de desgote y secado están bien explicadas, por ejemplo, en "Papermaking Science and Technology", J. Gullichsen et al., tomo 6A, Chemical Pulping, páginas A667-A86, 2000.

De acuerdo con una realización, las hojas de pasta formadas se conforman después en balas. Las balas pueden tener una sequedad de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 o de aproximadamente 50 a aproximadamente 90, por ejemplo, de aproximadamente 60 a aproximadamente 95 o de aproximadamente 70 a aproximadamente 93% en peso.

De acuerdo con una realización, se añade a la pasta blanqueada antes y/o durante el desgote un producto químico de drenaje, por ejemplo, directamente a la suspensión acuosa de pasta blanqueada, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 kg/tonelada de pasta seca. Se ha encontrado que el desgote y/o secado de la pasta blanqueada en presencia de por lo menos un producto químico de drenaje puede acortar considerablemente el tiempo de secado mejorando también la estabilidad de la blancura debido a la exposición más corta a temperaturas de secado elevadas.

De acuerdo con una realización, se añade a la suspensión de pasta blanqueada una combinación de productos químicos de drenaje. De acuerdo con una realización, como producto químico de drenaje se puede usar un polisacárido catiónico seleccionado de polisacáridos conocidos en la técnica, que incluyen, por ejemplo, almidones, gomas de guar, celulosas, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, glucanos, gomas de xantano, pectinas, mananos, dextrinas, preferiblemente almidones y gomas de guar. Ejemplos de almidones adecuados incluyen almidones de patata, maíz, trigo, tapioca, arroz, maíz céreo, cebada, etc. Convenientemente, el polisacárido

catiónico es dispersable en agua o, preferiblemente, soluble en agua. Polisacáridos particularmente adecuados de acuerdo con la invención incluyen los que comprenden la fórmula estructural general (I):



5 en la que P es un resto de un polisacárido, A es un grupo que une N al resto del polisacárido, convenientemente una cadena que comprende átomos de C y átomos de H y opcionalmente átomos de O y/o N, usualmente un grupo alquileo con 2 a 18 y convenientemente con 2 a 8 átomos de carbono, interrumpida o sustituida opcionalmente por uno o dos heteroátomos, por ejemplo, O o N, por ejemplo, un grupo alquilenoxi o un grupo hidroxipropileno ( $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ ); cada uno de  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son H o un grupo hidrocarbonado, convenientemente alquilo, que tiene 1 a 3 átomos de carbono, convenientemente 1 o 2 átomos de carbono; n es un número entero de aproximadamente 2 a aproximadamente 300.000, convenientemente de 5 a 200.000, por ejemplo, de 6 a 125.000 o, alternativamente  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  junto con N forman un grupo aromático que tiene 5 a 12 átomos de carbono; y  $X^-$  es un anión, usualmente un haluro, como cloruro.

15 Los polisacáridos catiónicos de acuerdo con la invención también pueden contener grupos aniónicos, preferiblemente en una cantidad pequeña. Dichos grupos aniónicos se pueden introducir en el polisacárido mediante tratamiento químico o pueden estar presentes en el polisacárido natural.

20 El peso molecular medio ponderal del polisacárido catiónico puede variar dentro de amplios límites dependiendo, *inter alia*, del tipo de polímero usado y usualmente es por lo menos aproximadamente 5.000 y frecuentemente por lo menos 10.000. Más frecuentemente, es superior a 150.000, normalmente superior a 500.000, convenientemente superior a aproximadamente 700.000 o superior a aproximadamente 1.000.000 o, por ejemplo, superior a aproximadamente 2.000.000. El límite superior no es crítico; puede ser aproximadamente 200.000.000, usualmente 150.000.000 y convenientemente 100.000.000.

El polisacárido catiónico puede tener un grado de sustitución catiónica ( $DS_c$ ) que varía dentro de un amplio intervalo dependiendo, *inter alia*, del tipo de polímero usado;  $DS_c$  puede ser 0,005 a 1,0, usualmente 0,01 a 0,5, convenientemente 0,02 a 0,3 o 0,025 a 0,2.

25 De acuerdo con una realización, la densidad de carga del polisacárido catiónico está dentro del intervalo de 0,05 a 6,0, convenientemente de 0,1 a 5,0 o de 0,2 a 4,0 meq/g de polímero seco.

De acuerdo con una realización, como producto químico de drenaje se añade un polímero aniónico que se puede seleccionar de polímeros aniónicos inorgánicos y orgánicos. Ejemplos de polímeros adecuados incluyen polímeros aniónicos inorgánicos y orgánicos solubles en agua y dispersables en agua.

30 Ejemplos de polímeros adecuados incluyen polímeros aniónicos inorgánicos a base de ácido silícico y silicatos, esto es, polímeros aniónicos a base de sílice. Se pueden preparar polímeros aniónicos adecuados a base de sílice mediante polimerización por condensación de compuestos silíceos, por ejemplo, ácidos silícicos y silicatos, y pueden ser homopolímeros o copolímeros. De acuerdo con una realización, los polímeros aniónicos a base de sílice comprenden partículas aniónicas a base de sílice que tienen un tamaño de partículas dentro del intervalo coloidal. Las partículas aniónicas a base de sílice se suministran en forma de dispersiones acuosas coloidales, denominadas soles. Los soles a base de sílice se pueden modificar y contener otros elementos, por ejemplo, aluminio, boro, nitrógeno, circonio, galio y titanio, que pueden estar presentes en la fase acuosa y/o en las partículas a base de sílice. Ejemplos de partículas aniónicas adecuadas a base de sílice incluyen poli(ácidos silícicos), microgeles de poli(ácidos silícicos), polisilicatos, microgeles de polisilicatos, sílice coloidal, sílice coloidal modificada por aluminio, polialuminosilicatos, microgeles de polialuminosilicatos, poliboratosilicatos, etc. Ejemplos de partículas aniónicas adecuadas a base de sílice incluyen las descritas en las patentes de los Estados Unidos números 4.388.150, 4.927.498, 4.954.220, 4.961.825, 4.98°.025, 5.127.994, 5.176.891, 5.368.833, 5.447.604, 5.470.435, 5543.014, 5.571.494, 5.573.674, 5.584.966, 5.603.805, 5.688.482 y 5.707.493, que se incorporan en la presente memoria como referencia.

45 Ejemplos de partículas aniónicas adecuadas a base de sílice incluyen las que tienen un tamaño medio de partículas por debajo de aproximadamente 100 nm, por ejemplo, por debajo de aproximadamente 20 nm o en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 nm. Como es convencional en la química de la sílice, el tamaño de partículas se refiere al tamaño medio de las partículas primarias, que pueden ser agregadas o no agregadas. De acuerdo con una realización, el polímero aniónico a base de sílice comprende partículas aniónicas agregadas a base de sílice. La superficie específica de las partículas a base de sílice es convenientemente por lo menos 50 m<sup>2</sup>/g, por

ejemplo, de hasta 50 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, por lo menos 100 m<sup>2</sup>/g. Generalmente, la superficie específica puede ser hasta aproximadamente 1.700 m<sup>2</sup>/g, convenientemente hasta aproximadamente 1.000 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica se mide mediante valoración con NaOH, como se describe en G. W. Sears en *Analytical Chemistry*, 28 (1956), 12, 1981-1983, y en la patente de los Estados Unidos número 5.176.891, después eliminar o ajustar apropiadamente cualesquiera compuestos presentes en la muestra que puedan alterar la valoración, como compuestos de aluminio y boro. La superficie así obtenida representa la superficie específica media de las partículas.

En una realización de la invención, las partículas aniónicas a base de sílice tienen una superficie específica dentro del intervalo de 500 a 1.000 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, de 100 a 950 m<sup>2</sup>/g. Las partículas a base de sílice pueden estar presentes en un sol que tiene un valor S en el intervalo de 8 a 50%, por ejemplo, de 10 a 40%, conteniendo partículas a base de sílice con una superficie específica en el intervalo de 300 a 1.000 m<sup>2</sup>/g, convenientemente de 500 a 950 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, de 750 a 950 m<sup>2</sup>/g. El valor S se mide y calcula como describen Iler & Dalton en *Phys. Chem.* 60 (1956), 955-957. El valor S indica el grado de agregación o formación del microgel, indicando un valor S bajo un grado mayor de agregación.

También en otra realización de la invención, las partículas a base de sílice tienen una superficie específica alta, conveniente superior a aproximadamente 1.000 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica puede estar en el intervalo de 1.000 a 1.700 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, de 1.050 a 1.600 m<sup>2</sup>/g.

Otros ejemplos de polímeros adecuados incluyen polímeros orgánicos aniónicos solubles en agua y dispersables en agua obtenidos polimerizando un monómero aniónico o un monómero potencialmente aniónico insaturado etilénicamente o una mezcla que comprende uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos insaturados etilénicamente y opcionalmente uno o más de otros monómeros insaturados etilénicamente. De acuerdo con una realización, los monómeros insaturados etilénicamente son solubles en agua. Ejemplos de monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos adecuados incluyen ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente y sus sales, ácidos sulfónicos insaturados etilénicamente y sus sales, por ejemplo, uno cualquiera de los antes mencionados. La mezcla de monómeros puede contener uno o más monómeros no iónicos insaturados etilénicamente solubles en agua. Ejemplos de monómeros no iónicos copolimerizables adecuados incluyen acrilamida y los monómeros no iónicos antes mencionados a base de acrilamida y acrilatos y vinilaminas. La mezcla de monómeros también puede contener uno o más monómeros catiónicos y potencialmente catiónicos insaturados etilénicamente solubles en agua, preferiblemente en cantidades pequeñas. Ejemplos de monómeros catiónicos copolimerizables adecuados incluyen los monómeros representados por la fórmula estructural general (I) y haluros de dialildialquilamonio, por ejemplo, cloruro de dialildimetilamonio. La mezcla de monómeros también puede contener uno o más agentes polifuncionales de entrecruzamiento. La presencia de un agente polifuncional de entrecruzamiento en la mezcla de monómeros posibilita la preparación de polímeros que son dispersables en agua.

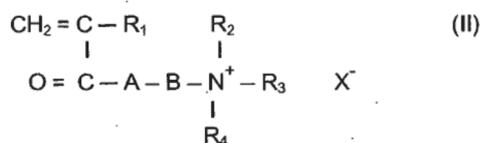
Ejemplos de agentes polifuncionales de entrecruzamiento adecuados incluyen los agentes polifuncionales de entrecruzamiento antes mencionados. Estos agentes se pueden usar en las cantidades antes mencionadas. Ejemplos de polímeros orgánicos aniónicos dispersables en agua adecuados incluyen los descritos en la patente de los Estados Unidos número 5.167.766, que se incluye en la presente memoria como referencia. Ejemplos de monómeros polimerizables incluyen (met)acrilamida y ejemplos de polímeros preferidos incluyen polímeros aniónicos solubles en agua y dispersables en agua a base de acrilamidas.

De acuerdo con una realización, se usa un polímero orgánico aniónico que es soluble en agua y tiene un peso molecular medio ponderal de por lo menos aproximadamente 500.000. Usualmente, el peso molecular medio ponderal es por lo menos aproximadamente 1 millón, convenientemente por lo menos aproximadamente 2 millones o por lo menos aproximadamente 5 millones. El límite superior no es crítico; puede ser aproximadamente 50 millones, usualmente 30 millones.

De acuerdo con una realización, un polímero orgánico aniónico puede tener una densidad de carga menor que aproximadamente 14, convenientemente menor que aproximadamente 10 o menor que aproximadamente 4 meq/g. Convenientemente, la densidad de carga está en el intervalo de 0,5 a 14,0, por ejemplo, de 1,0 a 10,0 meq/g.

De acuerdo con una realización, se usa un polímero catiónico como producto químico de drenaje. El polímero catiónico puede tener una densidad de carga en el intervalo de 0,5 a 10,0 o de 1,0 a 8,5 meq/g. El polímero catiónico se puede seleccionar de polímeros catiónicos inorgánicos y orgánicos y pueden ser solubles en agua. Ejemplos de polímeros catiónicos adecuados incluyen poli(compuestos de aluminio), por ejemplo, poli(cloruros de aluminio), poli(sulfatos de aluminio), poli(compuestos de aluminio) que contienen iones cloruro y sulfato, poli(silicatosulfatos de aluminio) y mezclas de estos polímeros. Otros ejemplos de polímeros orgánicos catiónicos adecuados incluyen, por ejemplo, polímeros catiónicos a base de acrilamida; poli(haluros de dialildialquilamonio), por ejemplo, poli(cloruro de dialildimetilamonio); polietileniminas; poliamidoaminas; poliaminas; y polímeros a base de vinilaminas. Ejemplos de polímeros orgánicos catiónicos adecuados incluyen polímeros preparados mediante polimerización de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados o, preferiblemente, una mezcla de monómeros que comprenden uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, solubles en agua, y opcionalmente uno o más de otros

monómeros etilénicamente insaturados, solubles en agua. Ejemplos de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, solubles en agua, incluyen haluros de dialildialquilamonio, por ejemplo, cloruro de dialildimetilamonio, y monómeros catiónicos representados por la fórmula estructural (II):



5 en la que R<sub>1</sub> es H o CH<sub>3</sub>; cada uno de R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> es H o un grupo hidrocarbonado, convenientemente alquilo, que tiene 1 a 3 átomos de carbono, convenientemente 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxipropileno; R<sub>4</sub> es H o un grupo hidrocarbonado, convenientemente alquilo, que tiene 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 2 átomos de carbono, o un sustituyente que contiene un grupo aromático, convenientemente un grupo fenilo o fenilo sustituido, que puede estar unido al nitrógeno mediante un grupo alquileo que tiene usualmente 1 a 3 átomos de carbono, convenientemente 1 a 2 átomos de carbono, incluyendo el R<sub>4</sub> adecuado un grupo (—CH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); y X<sup>-</sup> es un anión, usualmente un haluro, como cloruro.

10 Ejemplos de monómeros adecuados representados por la fórmula estructural general (II) incluyen monómeros cuaternarios obtenidos tratando (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, por ejemplo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo y (met)acrilato de hidroxipropilo, y (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo, por ejemplo, (met)acrilamida de dimetilaminoetilo, (met)acrilamida de dietilaminoetilo, (met)acrilamida de dimetilaminopropilo y (met)acrilamida de dietilaminopropilo con cloruro de metilo o cloruro de bencilo. Los monómeros catiónicos adecuados de fórmula estructural general (II) incluyen la sal cuaternaria cloruro de acrilato de dimetilaminoetilo, la sal cuaternaria cloruro de bencilo de acrilato de dimetilaminoetilo y la sal cuaternaria cloruro de bencilo de metacrilato de dimetilaminoetilo.

20 La mezcla de monómeros puede contener uno o más monómeros no iónicos insaturados etilénicamente. Ejemplos de monómeros no iónicos copolimerizables adecuados incluyen acrilamida y monómeros a base de acrilamidas, por ejemplo, metacrilamida, N-alquil(met)acrilamidas, por ejemplo, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-n-propil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-n-butil(met)acrilamida, N-t-butil(met)acrilamida y N-isobutil(met)acrilamida; N-alcoxialquil(met)acrilamidas, por ejemplo, N-n-butoximetil(met)acrilamida y N-isobutoximetil(met)acrilamida; N,N-dialquil(met)acrilamidas, por ejemplo, N,N-dimetil(met)acrilamida y dialquilaminoalquil(met)acrilamida; monómeros a base de acrilatos, como (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo; y vinilaminas. La mezcla de monómeros también puede contener uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos insaturados etilénicamente, solubles en agua, convenientemente en cantidades pequeñas. En la presente memoria, el término "monómero potencialmente aniónico" significa un monómero que lleva un grupo potencialmente ionizable que se vuelve aniónico cuando se incluye en un polímero al aplicarlo a la suspensión celulósica. Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos adecuados incluyen ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente y sus sales, por ejemplo, ácido (met)acrílico y sus sales, convenientemente (met)acrilato sódico, ácidos sulfónicos insaturados etilénicamente y sus sales, por ejemplo, propanosulfonato de 2-acrilamido-2-metilo, ácido vinilsulfónico y sus sales, estirenosulfonato y paravinilfenol(hidroxiestireno) y sus sales. Ejemplos de monómeros copolimerizables incluyen acrilamida y metacrilamida, esto es, (met)acrilamida, y ejemplos de polímeros orgánicos catiónicos preferidos incluyen polímeros catiónicos a base de acrilamidas, esto es, polímeros catiónicos preparados a partir de una mezcla de monómeros que comprende uno o más de acrilamida y monómeros a base de acrilamida.

35 El polímero orgánico catiónico puede tener un peso molecular medio ponderal de por lo menos 10.000, frecuentemente de por lo menos 50.000. Más frecuentemente, su peso molecular medio ponderal es por lo menos 100.000 y usualmente por lo menos aproximadamente 500.000, convenientemente por lo menos aproximadamente 1 millón o superior a aproximadamente 2 millones. El límite superior no es crítico; puede ser aproximadamente 30 millones, usualmente 20 millones.

Ejemplos de sistemas de adyuvantes del drenaje incluyen:

- 45 (i) almidón catiónico y partículas a base de sílice,
- (ii) almidón catiónico y polímero aniónico soluble en agua o dispersable en agua, a base de acrilamida,
- (iii) polímero catiónico a base de acrilamida, almidón catiónico y partículas aniónicas a base de sílice,
- (iv) polímero catiónico a base de poli(acrilamida) y partículas aniónicas a base de sílice,
- (v) poli(compuesto de aluminio) catiónico, almidón catiónico y partículas aniónicas a base de sílice,

(vi) polímero catiónico a base de acrilamida, almidón catiónico y polímero aniónico soluble en agua o dispersable en agua, a base de acrilamida.

De acuerdo con una realización, se añaden a la suspensión acuosa (a) un almidón catiónico o un polímero catiónico a base de poliacrilamida y (b) partículas aniónicas a base de sílice o un polímero aniónico soluble en agua o dispersable en agua, a base de poliacrilamida.

De acuerdo con una realización, no se añade sulfito a la suspensión.

La invención también se refiere a una hoja de pasta obtenible a partir del método descrito en la presente memoria. La hoja de pasta se puede usar para la producción de cualquier tipo de papel o cartón.

Habiendo descrito así la invención, debe ser evidente que esta se puede variar de muchas maneras. Dichas variaciones no deben ser consideradas como desviación de la esencia y alcance de la presente invención y debe ser evidente a los expertos en la técnica que están incluidas en el alcance de las reivindicaciones. Los ejemplos siguientes ilustran aún más cómo se puede realizar la invención descrita sin limitar su alcance.

Todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso, salvo que se especifique lo contrario.

### Ejemplos

Los experimentos de acuerdo con los ejemplos 1-3 se realizaron con pasta de eucalipto desdesignificada con oxígeno y blanqueada con la secuencia QPQP hasta una blancura final ISO de 88%. La etapa Q es una etapa de quelación que elimina metales de transición que podrían deteriorar el comportamiento del peróxido de hidrógeno usado como agente de blanqueo en las etapas de peróxido (P), y el índice de Kappa, blancura ISO y contenido de ácido hexenurónico de la pasta que entra en la secuencia de blanqueo fueron, respectivamente, 12,2, 51% y 62,8 mmol/kg de pasta seca. Los ensayos de blanqueo se realizaron en bolsas de polietileno cerradas herméticamente y calentadas en un baño María con la temperatura deseada prefijada.

Las condiciones del tratamiento fueron:

Q: 60 minutos, pH final 5,4, EDTA 2 kg/tonelada de pasta seca, consistencia de la pasta 10%

P: 240 minutos, pH final 11,5, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 kg/tonelada de pasta seca, consistencia de la pasta 10%

Q: 30 minutos, pH final 6,7, EDTA 3 kg/tonelada de pasta seca, consistencia de la pasta 10%

P: 960 minutos, pH final 11,2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 kg/tonelada de pasta seca, consistencia de la pasta 10%

La blancura ISO, índice de Kappa y contenido de ácidos hexenurónicos (HexA) de la pasta blanqueada fueron, respectivamente, 88,2%, 7,3 y 54 mmol/kg. Después de cada etapa, se lavó la pasta con agua desionizada, resultando una eficiencia de lavado del 96% en peso. El índice de Kappa, viscosidad y blancura ISO se determinaron de acuerdo con ISO 302, ISO 5351 e ISO 2470, respectivamente. El HexA se determinó por hidrólisis ácida de la pasta en un tampón de formiato, seguida de análisis UV del ácido 2-furoico formado en el hidrolizado. Los niveles residuales de peróxido de hidrógeno se establecieron por valoración yodométrica con tiosulfato sódico.

La reversión de la blancura de la pasta en húmedo se evaluó bajo condiciones húmedas midiendo la pérdida de blancura después de acondicionar la hoja de pasta a 23°C y 50% de humedad relativa, envolverla herméticamente en una bolsa de polietileno y mantenerla a 70°C durante 64 horas, y finalmente sacarla de la bolsa y acondicionarla a temperatura ambiente durante por lo menos 1 hora antes de medir la reversión de la blancura. La reversión de la blancura se expresó en unidades de blancura entre hojas envejecidas y no envejecidas.

El desgote se determinó usando un analizador dinámico de drenaje (DDA), disponible de Akribi, Suecia. En cada ensayo se transfirió 800 g de una suspensión de pasta con una consistencia de 1,5% en peso a la jarra de alimentación del DDA. Después se realizaron los experimentos como se describe a continuación:

	<u>Tiempo (s)</u>	
	Inicio de la agitación a 1.500 rpm	0
	Carga de CPAM	10
	Carga de sílice	15
45	Fin de la agitación	20
	Válvula abierta	21

En esta tabla, CPAM es una poliacrilamida catiónica y sílice es un sol de sílice modificada por aluminio. Cuando se

abrió la válvula se aplicó vacío para obtener fuerza de aspiración. El tiempo necesario para eliminar el agua en la pasta resultante se monitorizó midiendo el vacío.

Ejemplo 1

5 En los experimentos se formaron hojas a partir de la pasta blanqueada siguiendo el método estándar ISO, SCAN-CM 11:95, excepto que se varió el pH de 3 a 10,5. El método estándar implica formar la hoja a pH 5±0,3 (SCAN-CM 11:95). Para ajustar el pH a los niveles deseados se usó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o NaOH. Como se puede ver en la tabla 1 y en la figura 1, la reversión de la blancura en húmedo disminuyó sustancialmente a un pH de la formación de la hoja por encima de 6,5.

Tabla 1

pH de la formación de las hojas	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5
Blancura antes del envejecimiento (% ISO)	88,0	88,6	88,8	89,0	89,0	88,8
Blancura después del envejecimiento en húmedo (% ISO)	53,2	50,0	55,0	76,7	84,7	86,4
Reversión de la blancura (% de unidades ISO)	34,8	38,6	33,8	12,3	4,3	2,4

10

Ejemplo 2

15 Se investigó también cómo diferentes propuestas para obtener el pH de la formación de las hojas afectaron a la reversión de la blancura en húmedo. Las hojas se prepararon como en el ejemplo 1, excepto que el pH de la formación de las hojas se estableció usando tampones en lugar de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaOH. Los tampones usados fueron (Bórx + NaOH) a pH 8,1, 9,1 y 10,0, y (NaHCO<sub>3</sub> + NaOH) a pH 10. La figura 2 muestra que el pH alto de formación de las hojas obtenido usando tampones origina también una reversión de la blancura en húmedo sustancialmente menor.

Ejemplo 3

20 Se realizó el experimento usando la misma pasta blanqueada usada en los ejemplos 1 y 2. Se incrementó el tiempo de desgate un 20% cuando se incrementó el pH de la suspensión de pasta de 5 a 9. Se aplicó a la suspensión de pasta a pH 9 una combinación de dos agentes de desgate, a saber, una CPAM (poliacrilamida catiónica que tenía una densidad de carga de 1,2 meq/g y un peso molecular de aproximadamente 7.000.000 Da) y nanopartículas de sílice (sílice coloidal modificada por aluminio) que tenía una superficie específica de aproximadamente 900 m<sup>2</sup>/g y un valor S de aproximadamente 22%. Las cargas fueron 0,5 kg de cada producto químico de desgate/tonelada de pasta. El tiempo de desgate disminuyó un 20% comparado con el de la suspensión de referencia a pH 5. Los resultados se indican en la tabla 2. Se formaron hojas usando la pasta resultante después de desgotar. El pH se mantuvo en 5 y 9 durante todo el proceso de formación de hojas. Se sometieron las hojas al ensayo de reversión en húmedo. Los resultados de la tabla 2 muestran que el tiempo de desgate es mayor a pH 9 en ausencia de agentes de desgate comparado con el tiempo de desgate a pH 9 en presencia de agentes de desgate. Si el tiempo de desgate se ha interrumpido a los 10 segundos, esto es, el tiempo de desgate a pH 5, se podría mantener más agua en la pasta después del desgate, lo cual, a su vez, podría necesitar más tiempo de secado. Se sabe en la técnica que un mayor tiempo de secado y/o un secado a un nivel mayor de temperatura para obtener la misma sequedad final que a pH 5 podría originar mayor reversión de la blancura. El desgate de la pasta usando agentes de desgate contribuye así a acortar el tiempo de secado y, como consecuencia, a una mayor estabilidad de la blancura.

35 Tabla 2

	pH 5	pH 9	
Productos químicos de desgate	No	No	Sí
Reversión de la blancura (% de unidades ISO)	38	6	5
Tiempo de drenaje dinámico (s)	10	12	8

Ejemplo 4

40 Se realizaron los siguientes experimentos en pasta de eucalipto desdesignificada con oxígeno y blanqueada a una blancura ISO final de 91% usando la secuencia de blanqueo Z D P, D EOP D P y D EOP D D. El índice de Kappa, blancura ISO y contenido de ácido hexenurónico de la pasta fueron, respectivamente, 10,0, 53,6% y 63 mmol/kg de

## ES 2 612 270 T3

pasta seca. Las condiciones de blanqueo se especifican en las siguientes tablas 3-8.

Tabla 3

Secuencia Z D P

Etapa	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Carga (kg/t)	Consistencia de la pasta (%)	pH (final)
Z			4,7	<30	2,9
D	65	80	25	10	3,0
P	111	88	8	10	10,5-11

5 Tabla 4

Secuencia D EOP D P

Etapa	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Carga (kg/t)	Consistencia de la pasta (%)	Presión (MPa)	pH (final)
D	45	60	15	10	-	3
EOP	60	80	2	10	0,5	11,5
D	120	80	10	10	-	3
P	120	80	3	10	-	11,5

Tabla 5

Secuencia D EOP D D

Etapa	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Carga (kg/t)	Consistencia de la pasta (%)	Oxígeno (MPa)	pH (final)
D	45	60	16	10	-	3
EOP	60	80	2	10	0,5	11,5
D	120	80	12	10	-	3
D	120	80	4	10	-	11,5

10

Después de cada etapa, se realizó un lavado, originando una eficiencia de lavado del 96%.

Tabla 6

Contenido de ácido hexenurónico después del blanqueo

Secuencia	Ácido hexenurónico (mmol/kg)
Z D P	7,2
D EOP D P	12,5
D EOP D D	3,8

15 Tabla 7

Reversión de la blancura en húmedo (% de unidades ISO)

pH en la formación de las hojas	ZDP	D EOP D P	D EOP D D
5	10,5	11,4	10,9
7	7,2	5,3	8,5
9	1,7	3,1	8,1
11	1,8	2,0	6,1

Por la tabla 7 anterior se puede ver que se obtiene una mejor reversión de la blancura en húmedo para el pH de la formación de las hojas de acuerdo con la presente invención.

20 Ejemplo 5

Se blanqueó una pasta de coníferas deslignificada con oxígeno, con un índice de Kappa de 10,2 y una blancura ISO de 45%, con una secuencia D Q PO. Las condiciones de blanqueo fueron de acuerdo con la tabla 8

## ES 2 612 270 T3

Tabla 8

Etapa	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Carga (kg/t)	Oxígeno (MPa)	Consistencia de la pasta (%)	pH (final)
D	40	60	20,4	-	12	2,9
Q	60	90	1	-	12	5,5
PO	129	100	17	0,5	12	11,5

La blancura ISO después del blanqueo fue 89,7% y el índice de Kappa fue 1,7. Se realizaron mediciones de la reversión de la blancura en húmedo a pH 5 y 9 y las reversiones de la blancura fueron, respectivamente, 14 y 3,8% de unidades ISO.

5

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método de tratar una suspensión acuosa de pasta blanqueada obtenida por un proceso de cocción alcalina, comprendiendo el citado método desgotar y secar la citada suspensión antes de la fabricación de papel, en el que el pH de la suspensión a tratar está en el intervalo 6,5 a 12, en el que el desgote de la citada suspensión por presión incrementa el contenido seco de la pasta resultante hasta un contenido seco final de la pasta de 20 a 80% en peso y el secado de la citada suspensión se realiza a una temperatura de 200 a 600°C.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pH de la suspensión está en el intervalo de 7,5 a 12.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el pH de la suspensión está en el intervalo de 9,5 a 10,5.
- 10 4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se añade a la pasta por lo menos un producto químico de ajuste del pH antes o durante el desgote y/o secado.
5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se añade a la pasta un producto químico de drenaje antes y/o durante el desgote.
- 15 6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se añade por lo menos un producto químico de drenaje en una cantidad de 0,01 a 10 kg/tonelada de pasta seca.
7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se añade a la suspensión (a) un almidón catiónico o un polímero catiónico a base de poliácridamida; y (b) partículas a base de sílice aniónica o un polímero aniónico soluble en agua o dispersable en agua a base de poliácridamida.
8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la pasta blanqueada tiene un contenido de ácido hexenurónico de 1 a 100 mmol/kg de pasta seca.
- 20 9. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la pasta es una pasta kraft.
10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se añade un producto químico de ajuste del pH en una cantidad de 0,001 a 50 kg/tonelada de pasta seca.
11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el pH de la suspensión está en el intervalo de 8,5 a 12.
- 25 12. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el secado no se realiza por medio de un secador flash.
13. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que no se añade sulfito durante el método.
- 30 14. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que se forman hojas de pasta durante la etapa de desgote.

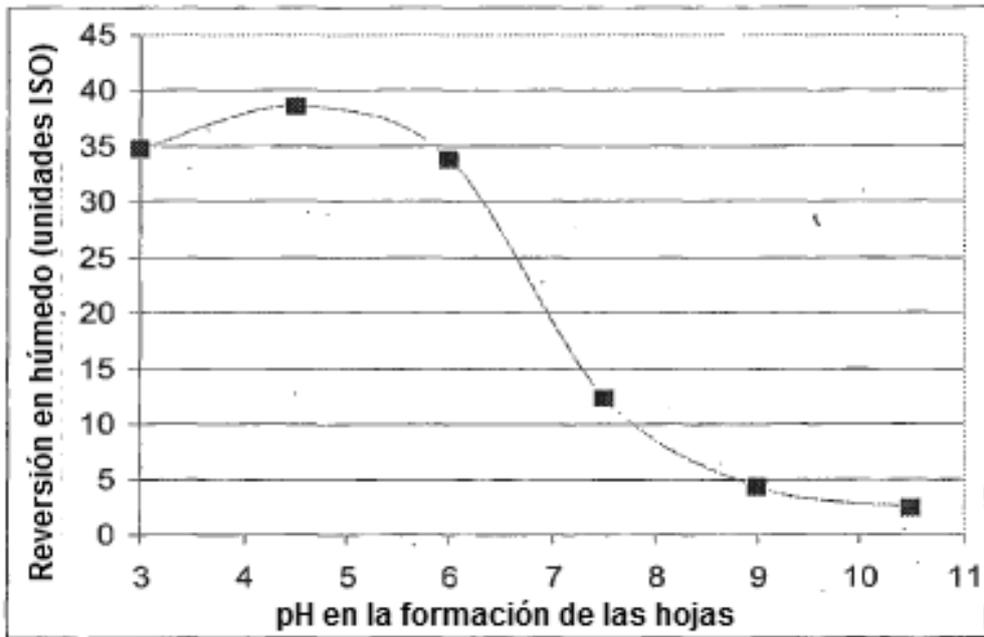


Fig.1

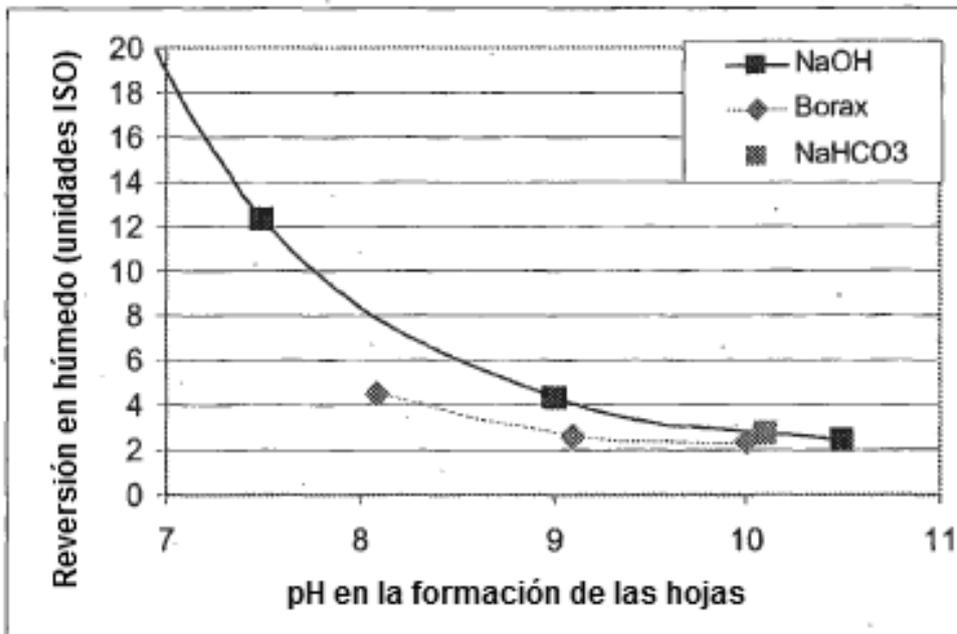


Fig.2