

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 109**

51 Int. Cl.:

D21C 1/02 (2006.01)

D21C 3/02 (2006.01)

D21C 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2007 PCT/AT2007/000224**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2007 WO07128026**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2007 E 07718436 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2016222**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una pasta de celulosa**

30 Prioridad:

10.05.2006 AT 8072006

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2017

73 Titular/es:

**LENZING AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
WERKSTRASSE 2
4860 LENZING, AT**

72 Inventor/es:

**SIXTA, HERBERT;
PROMBERGER, ANDREA;
BORGARDS, ANDREA y
MÖSLINGER, ROLAND**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 635 109 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 una pasta de celulosa

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una pasta de celulosa de un material de partida celulósico mediante el procedimiento kraft.

En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de una pasta de celulosa de alto rendimiento que sea adecuada para el procesamiento posterior hasta dar fibras de viscosa y fibras de lyocell.

- 10 Las pastas químicas de celulosa se continúan procesando sobre todo hasta dar fibras celulósicas según el procedimiento de viscosa y lyocell. Durante los últimos años, la posición en cuanto a costes de las fibras regeneradas con respecto a las fibras sintéticas concurrentes ha continuado empeorando. Una reducción de los costes de pastas de celulosa, que representan el factor de costes más importante, mejoraría claramente la posición
- 15 en cuanto a costes de fibras regeneradas.

- Luo et al.* han podido mostrar que la pasta de celulosa kraft convencional después de la adaptación del grado de polimerización promedio (DP) mediante degradación hidrolítica ácido u oxidativa es adecuada para la producción de fibras celulósicas según el procedimiento de lyocell [documento WO 99/47733]. Las pastas de celulosa kraft
- 20 producidas de acuerdo con este estado de la técnica presentan un contenido en hemicelulosa de al menos el 7 % en peso. Las fibras de lyocell que se producen a partir de estas pastas de celulosa kraft presentan, de acuerdo con el documento WO 99/47733, un contenido en hemicelulosa de al menos el 5 % en peso al 27 % en peso. Sin embargo, no se desvela el método de medición usado para la determinación del contenido en hemicelulosa.

- 25 Sin embargo, la presencia de componentes de hemicelulosa de bajo peso molecular tiene un efecto desventajoso sobre el comportamiento del proceso (acumulación de partes de hemicelulosa que no forman fibras en el baño de hilado; elevado consumo de agentes químicos para la despolimerización para el ajuste de DP deseado) y las propiedades textiles mecánicas (una resistencia más de 5 cN/tex menor en condiciones acondicionadas en comparación con fibras de lyocell de pastas de celulosa kraft de hidrólisis previa) de las fibras de lyocell producidas
- 30 a partir de esto.

Desde el desarrollo de la "cocción kraft modificada" al comienzo de la década de los 80 se sabe que la reducción de la concentración de ingredientes de madera disueltos en la fase final de la cocción causa un claro aumento de la eficiencia y de la selectividad.

- 35 Para ajustarse a este conocimiento se propuso retirar las corrientes de lejía residual ricas en hemicelulosa, tal como aparecen por ejemplo después de la finalización de la fase de cocción de corriente continua en procedimientos de cocción continuos (por ejemplo: MCC, EMCC) del proceso de cocción para garantizar que el nivel de concentración de las hemicelulosas disueltas en la fase de cocción posterior disminuya a valores inferiores a 10 g/l [documento WO 95/00698]. En otra etapa, las hemicelulosas de alto peso molecular se continúan concentrando mediante
- 40 procedimientos de separación por membrana que trabajan a presión, antes de que se vuelvan a precipitar en la lejía de blanqueo posterior en el marco de un paso de E sobre la superficie de las fibras de pasta de celulosa para, por un lado, aumentar el rendimiento y, por otro lado, aumentar la resistencia estática.

- 45 Es cierto que esta propuesta da lugar a un rendimiento mejorado de pasta de celulosa, pero la desventaja radica en que la parte no adsorbida de las hemicelulosas (reacción de equilibrio) se acumula inevitablemente en el filtrado de blanqueo, causa mayores consumos de agentes químicos de blanqueo y también llega una parte a las aguas residuales.

- 50 El documento US 2002/0096276 A1 describe una extracción alcalina en frío en una pasta de celulosa blanqueada producida mediante un procedimiento kraft de hidrólisis previa

- La presente invención se plantea como objetivo poner a disposición un procedimiento para la producción de pasta de celulosa que resuelva de una mejor forma los problemas que se han expuesto al principio de la producción de
- 55 pasta de celulosa según el procedimiento kraft.

- Este objetivo se resuelve por un procedimiento para la producción de una pasta química de celulosa a partir de un material de partida celulósico mediante el procedimiento kraft, que comprende la etapa de la cocción del material de partida con una lejía de cocción, que está caracterizado por que el material de partida antes de la cocción se expone
- 60 a un tratamiento con vapor y por que la pasta de celulosa obtenida mediante la cocción en el transcurso del tratamiento posterior se somete a una extracción alcalina en frío (CCE), llevándose a cabo el tratamiento con vapor a una temperatura de 120 °C o más y un factor P de 50 o menos y empleándose para el cálculo del factor P una energía de activación de 123 kJ/mol.

- 65 Se ha mostrado que con una combinación de las medidas de un tratamiento con vapor del material de partida antes de la cocción y un paso de CCE en el tratamiento posterior se puede obtener una pasta de celulosa con elevado

rendimiento y pureza que es excelentemente adecuada para la producción de fibras de viscosa y de lyocell.

El tratamiento con vapor se lleva a cabo de acuerdo con la invención a una temperatura de 120 °C o más y un factor P de 50 o menos. Estas son condiciones claramente más intensas que en el caso de un "*low temperature steaming*" tal como se describe por ejemplo en el documento WO 98/15687.

En las condiciones de acuerdo con la invención, gracias al tratamiento con vapor se consigue un aumento de la porosidad del material de digestión (recortes de madera) así como una escisión parcial de los enlaces de lignina-hidrato de carbono.

Sin embargo, todavía no tiene lugar ninguna escisión química de los enlaces glicosídicos tal como sería el caso en un procedimiento de hidrólisis previa. Típicamente, en un procedimiento de hidrólisis previa se alcanzan factores P de más de 50. El concepto del "factor P" se describe por ejemplo en "Handbook of Pulp", Vol. 1, Wiley-VCH 2006, páginas 343-345. La intensidad del tratamiento con vapor de acuerdo con la invención asciende preferentemente solo a aproximadamente una décima parte de una hidrólisis previa convencional.

Esto significa que con el tratamiento con vapor previsto de acuerdo con la invención, a diferencia de procedimientos de hidrólisis previa, se puede conseguir un mayor rendimiento de pasta de celulosa y, con ello, una producción más económica. Es cierto que la pasta de celulosa obtenida también contiene una mayor proporción en hemicelulosas, pero evidentemente gracias a la combinación de acuerdo con la invención de las etapas tratamiento con vapor y extracción alcalina en frío se consigue que, a pesar de esto, la pasta de celulosa sea excelentemente adecuada para la producción de fibras de celulosa.

Para el tratamiento con vapor, el material de partida se trata en particular preferentemente a una temperatura de 150 a 180 °C con vapor a presión media.

De forma en sí conocida, el material de partida antes de la cocción se puede someter a una impregnación. Cuando se lleva a cabo también un tratamiento con vapor, la impregnación tiene lugar después del tratamiento con vapor.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la cocción y el tratamiento con vapor y/o la impregnación del material de partida se pueden llevar a cabo en el mismo digestor.

Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la cocción se lleva a cabo en forma de una cocción por lotes continua (CBC). La tecnología de CBC se conoce por ejemplo por el documento EP 0 891 438 B1 así como por *Wizani, W., et al.* "CBC - Continuous batch cooking. The revolution in kraft cooking" en *Pulping process and product quality conference*, 2000, Boston, MA, EE.UU.

En el caso de la aplicación de la tecnología de CBC, las etapas de impregnación y desplazamiento en caliente (es decir, el desplazamiento de la lejía de impregnación por lejía de cocción) se corresponden con los procedimientos habituales en la tecnología de CBC.

Las pastas de celulosa kraft producidas de acuerdo con la invención, para conseguir los grados requeridos de pureza y blancura, se pueden someter de forma en sí conocida a un blanqueo TCF o ECF.

En otra forma de realización preferente, una parte de la lejía de prensado producida en el paso de extracción alcalina en frío se puede purificar mediante un procedimiento de separación por membrana, preferentemente una nano- o ultrafiltración y al menos una parte del retenido del procedimiento de separación por membrana se puede añadir mediante mezcla a la segunda lejía de cocción.

La purificación de la lejía de prensado de un procedimiento de CCE mediante un procedimiento de separación por membrana está descrita en el documento WO 2005/118923. El retenido que se produce a este respecto contiene la totalidad de la cantidad de la beta-celulosa que se encuentra en la lejía de prensado y más de la mitad de la gamma-celulosa. En el caso de pastas de celulosa de frondosas, la solución de beta-celulosa se compone de xilano prácticamente puro.

El procedimiento de separación por membrana se puede llevar a cabo en dos pasos, llevándose a cabo entre ambos pasos de separación una dilución del retenido del primer paso con agua.

A este respecto, en el segundo paso se puede llevar a cabo una nanofiltración del retenido diluido o incluso una diálisis del retenido del primer paso. En ambos casos, gracias a esta etapa se aumenta la recuperación de NaOH con una simultánea concentración de la fase de hemicelulosa.

En lugar o adicionalmente a la devolución del retenido a la segunda lejía de cocción, por tanto, de al menos una parte del retenido del procedimiento de separación por membrana se pueden obtener las hemicelulosas contenidas en su interior, en particular xilanos. En el documento US 2005/0203291 se describe un procedimiento para la obtención de xilanos de una fase rica en xilanos.

A diferencia de este procedimiento conocido, en una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen hemicelulosas que pueden precipitar, en particular los xilanos, del retenido del procedimiento de separación por membrana mediante una precipitación inversa.

- 5 Para la precipitación inversa se emplea preferentemente un agente del grupo compuesto por ácidos minerales, CO₂ y alcoholes mono- o polihidroxílicos. El residuo de sedimentación a continuación se puede lavar mediante instalaciones adecuadas (por ejemplo una prensa de lavado) y deshidratarse mecánicamente.

- 10 Los xilanos obtenidos de este modo se pueden continuar procesando al menos en parte hasta dar xilo-oligosacáridos. Los xilooligosacáridos tienen distintas posibilidades de aplicación, por ejemplo como aditivo alimentario de efecto prebiótico.

- 15 Para la producción de estos xilo-oligosacáridos se puede llevar a cabo preferentemente un procedimiento seleccionado del grupo compuesto por hidrotermólisis e hidrólisis enzimática.

- 20 Otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizada por que está acoplada a un procedimiento para la producción de una pasta de celulosa para papel y se suministra al menos una parte de la lejía de prensado producida en el paso de extracción alcalina en frío y/o al menos una parte del retenido de un procedimiento de separación por membrana llevado a cabo en la lejía de prensado a la lejía de cocción de un procedimiento de cocción llevado a cabo para la producción de pasta de celulosa para papel.

- 25 Gracias al acoplamiento de la producción de pasta química de celulosa y pasta de celulosa para papel y el aprovechamiento de las corrientes de sustancias producidas en la etapa de CCE del procedimiento de acuerdo con la invención en la producción de pasta de celulosa para papel es posible una mejora tanto cualitativa como económica del procedimiento de producción de pasta de celulosa para papel.

- 30 El filtrado del paso de CCE o el retenido de un filtrado de CCE nanofiltrado contiene, como ya se ha expuesto anteriormente, un elevado contenido en hemicelulosa. Una lejía de cocción que está enriquecida con hemicelulosa es particularmente adecuada para la producción de pastas de celulosa para papel de alto rendimiento con un mayor contenido en hemicelulosa.

- 35 Otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizada por que en la pasta de celulosa obtenida mediante la cocción en el transcurso del tratamiento posterior adicionalmente a una etapa de blanqueo llevada a cabo eventualmente se lleva a cabo un tratamiento para el ajuste del grado de polimerización (DP).

El tratamiento está seleccionado preferentemente del grupo compuesto por procedimientos de blanqueo oxidativos, procedimientos hidrolíticos ácidos y procedimientos de irradiación con electrones.

- 40 La degradación de DP de pastas de celulosa a un nivel de DP deseado se puede realizar tanto de forma química oxidativa como mediante irradiación con electrones. Como agentes oxidantes para la degradación de DP lo más adecuado son tratamientos con hipoclorito u ozono. En los procedimientos químicos oxidativos es desventajoso que a causa de la limitada accesibilidad (de los agentes oxidantes) en las zonas cristalinas la degradación de cadena se desarrolla de forma muy heterogénea, por lo que la distribución de masa molecular queda claramente más ancha de lo que se correspondería con una degradación estadística.

- 50 Por el contrario, la irradiación con electrones muestra una degradación esencialmente estadística, de tal manera que la polidispersidad de la distribución de masa molecular con una degradación progresiva de DP disminuye claramente con mayor intensidad que en el caso de los procedimientos de degradación químicos oxidativos, como se ha podido mostrar en el ejemplo del tratamiento con ozono.

- 55 La irradiación con electrones de pastas de celulosa para el ajuste de DP es en sí conocida y ya se ha investigado por muchos grupos de trabajo [por ejemplo, Kukiela, A., *et al.*, *Electron-beam treatment of cellulose pulps for production derivatives*. Zeszyty Naukowe Politechniki Slaskiej, Chemia, 2001. **146**: p. 117-120; Iller, E., *et al.*, *Electron-beam stimulation of the reactivity of cellulose pulps for production of derivatives*. Radiation Physics and Chemistry, 2002. **63**: p. 253-257; Stepanik, T. M., D. E. Ewing y R. Whitehouse, *Electron treatment of wood pulp for the viscose process*. Radiation Physics and Chemistry, 2000. **57**: p. 337-379].

- 60 En estos trabajos, los autores parten de que la irradiación con electrones se emplea como sustitución de la maduración alcalina de la alcalicelulosa de pastas de celulosa terminadas. Ya que la irradiación con electrones deja grupos muy reactivos (grupos carbonilo) en la pasta de celulosa, no obstante, un tratamiento alcalino posterior provoca una intensa degradación de DP adicional y la formación de estructuras cromóforas en la alcalicelulosa.

- 65 El empleo de pasta de celulosa irradiada en el proceso de lyocell tiene un efecto incluso más desfavorable. Aquí, los grupos reactivos inducen reacciones de degradación del disolvente NMMO, cuyos productos de degradación a su vez continúan con el daño de la celulosa. Este es uno de los motivos por los que el ajuste del DP mediante

irradiación con electrones hasta ahora no se ha llevado a cabo en la práctica.

La presente invención evita este problema al exponerse las pastas de celulosa en posiciones discrecionales de la línea de fibra, es decir, durante el procedimiento de producción de la pasta de celulosa, partiendo de la pasta de celulosa no blanqueada hasta antes del último paso de blanqueo, a una radiación con electrones (tratamiento con haz de electrones "*E-Beam*").

La irradiación con electrones de la pasta de celulosa se puede llevar a cabo preferentemente de tal manera que la pasta de celulosa esté presente con una consistencia de al menos el 35 %, preferentemente del 40-50 % y con un espesor de capa de 2 a 6 mm, preferentemente de 3 a 4 mm y se emplee una tensión de aceleración de menos de 2,5 MeV.

Los espesores de capa entre 2 y 6 mm también se pueden irradiar de forma sustancialmente homogénea con bajas tensiones de aceleración. La proporción de agua presente en el no tejido de pasta de celulosa naturalmente se tiene que tener en cuenta en la selección de la dosis de irradiación. La dosis requerida para una determinada degradación de DP aumenta en caso de una consistencia del 50 % aproximadamente el doble.

Otra forma de realización favorable del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que después del tratamiento para el ajuste del grado de polimerización se lleva a cabo un tratamiento oxidativo alcalino, preferentemente un tratamiento con peróxido alcalino.

En particular los grupos lábiles producidos mediante una irradiación con electrones se estabilizan mediante este posterior paso de peróxido alcalino y, por tanto, no pueden ejercer ningún efecto desventajoso sobre los procesos de procesamiento posterior. En un paso de peróxido (P) después de un paso de haz de electrones, los grupos carbonilo se oxidan en gran parte hasta dar grupos carboxilo. A este respecto se generan compuestos de cadena corta con grupos muy cromóforos que se eliminan mediante lavado del filtrado de blanqueo. Los residuos oxidados de alto peso molecular están presentes en su mayor parte como grupos ácido aldónico y, por tanto, son estables con respecto a posteriores tratamientos alcalinos.

A continuación se indican conceptos típicos de procedimiento en caso del empleo de una irradiación con electrones:

Secuencia de blanqueo TCF:

W-haz de electrones-OP-A-Z-P; W-haz de electrones-OP-A-P, W-haz de electrones-OP- P, W-OP-A-Z-haz de electrones-P, W-OP-A-haz de electrones-P, W-OP-haz de electrones-P.

Secuencia de blanqueo ECF:

W-haz de electrones-OP-D-E-P; W-haz de electrones-OP-D-E-D, W-haz de electrones-D-E-D, W-D-E-haz de electrones-P.

A este respecto, las abreviaturas usadas significan: W lavado, OP... deslignificación con oxígeno reforzada por peróxido, E... extracción alcalina, D... paso de dióxido de cloro, Z... paso de ozono, P... paso de peróxido alcalino.

Otra configuración preferente del procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizada por que la etapa de cocción de la pasta de celulosa se lleva a cabo en dos pasos, llevándose a cabo en el primer paso una deslignificación mediante una primera lejía de cocción hasta un índice kappa de 35 a 70 en el caso de maderas de coníferas como material de partida y hasta un índice kappa de 30 a 60 en el caso de maderas de frondosas como material de partida y continuándose en el segundo paso mediante una segunda lejía de cocción la cocción hasta el grado de pureza deseado de la pasta de celulosa.

Por tanto, esta forma de realización se basa en el concepto de una cocción kraft de dos pasos.

El objetivo del primer paso de cocción es llevar a cabo la parte principal de la deslignificación masiva. A este respecto, de acuerdo con la invención se deslignifican maderas de coníferas hasta un índice kappa de 35 a 70 o maderas de frondosas hasta un índice kappa de 30 a 60.

La parte del factor H del primer paso de cocción asciende, con respecto al factor H de ambos pasos de cocción conjuntamente, con preferencia a del 40 % al 80 % en el caso de maderas de coníferas como material de partida o del 20 % al 60 % en el caso de maderas de frondosas como material de partida.

El factor H define la velocidad relativa de la disolución de lignina y depende del tiempo de cocción y de la temperatura. El factor H 1 se corresponde con un tiempo de cocción de 1 hora a 100 °C. A este respecto, el factor H expresa el tiempo de cocción y la temperatura de cocción como una única variable. Se integra una tasa de reacción relativa (con referencia a una temperatura de 100 °C, donde la tasa de reacción asciende de acuerdo con la definición a 1) que se calcula mediante un enfoque de Arrhenius empleando una determinada energía de activación a lo largo del tiempo de la cocción.

- Preferentemente, al pasar del primer paso de cocción al segundo, la primera lejía de cocción se sustituye por la segunda lejía de cocción. Por ejemplo, en el caso de un procedimiento continuo de cocción se puede detener el suministro de la primera lejía de cocción y se puede iniciar al mismo tiempo el suministro de la segunda lejía de cocción desde un segundo depósito de lejía de cocción. La selección de caudales adecuados posibilita a este respecto una introducción esencialmente completa de las lejías de cocción durante las dos fases de cocción.
- La primera lejía de cocción presenta preferentemente una concentración de EA (álcali efectivo) de 10 g/l a 30 g/l, preferentemente de 15 g/l a 25 g/l, de forma particularmente preferente de 20 g/l así como una sulfididad del 50 % al 120 %, preferentemente del 100 %. La sulfididad S está definida según el método de ensayo SCAN-N 30:85 como $S = 2 [HS]/([OH]+[HS])$.
- En otra forma de realización preferente, la composición de la segunda lejía de cocción se diferencia de la de la primera lejía de cocción.
- La composición de la segunda lejía de cocción se puede adaptar en particular mediante la adición mediante mezcla de corrientes de lejía adecuadas a los respectivos requisitos en cuanto a la calidad de la pasta de celulosa.
- Preferentemente, la segunda lejía de cocción puede estar enriquecida con una lejía seleccionada del grupo compuesto por el filtrado de un paso de lavado posterior, una lejía de blancura de la caustificación y la lejía de prensado de un paso de extracción alcalina en frío.
- Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se llevan a cabo ambos pasos de cocción en forma de una cocción por lotes discontinua (CBC). Esta tecnología ofrece en particular una mayor flexibilidad con respecto al diseño del segundo paso de cocción. En el caso de procedimientos de cocción continuos modificados es razonable la adición de lejía de cocción rica en hemicelulosa o pobre en hemicelulosa en la zona de cocción de contracorriente (procedimiento de cocción MCC y EMCC/ITC) o en la zona de cocción ampliada (procedimiento de cocción EMCC/ITC).
- La presente invención también se refiere al uso de las pastas químicas de celulosa producidas de acuerdo con la invención para la producción de fibras de viscosa y lyocell.
- Los métodos para la producción de fibras de viscosa y lyocell en sí son conocidos por el experto en la materia.
- Las fibras de lyocell que se pueden obtener mediante la hilatura de una pasta química de celulosa producida de acuerdo con la invención se caracterizan en particular por las siguientes características:
- su contenido H en hemicelulosa se encuentra preferentemente en más del 3,5 % en peso y, por tanto, es ligeramente mayor que el contenido en hemicelulosas de fibras de lyocell que se producen a partir de pastas de celulosa kraft de hidrólisis previa de alta calidad y que se deben producir de manera compleja (es decir, en particular con un rendimiento comparativamente menor) tal como se describe por ejemplo en el documento WO 94/12719. El contenido H puede encontrarse en menos del 5 % en peso.
- A pesar de este mayor contenido en hemicelulosa, el rendimiento de mercerización de la fibra de lyocell de acuerdo con la invención (de acuerdo con el método de medición descrito más adelante) asciende al 90 % o más. Así, la fibra de lyocell de acuerdo con la invención presenta una resistencia de mercerización claramente superior que las fibras de lyocell que se producen a partir de una pasta de celulosa kraft no de acuerdo con la invención con alto contenido en hemicelulosas, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 99/47733.
- La resistencia de la fibra de lyocell de acuerdo con la invención en el estado acondicionado asciende a 37 cN/tex o más y, con ello, se encuentra en el mismo orden de magnitudes que hasta ahora solo se podía conseguir mediante el uso de pastas de celulosa kraft de hidrólisis previa de alta calidad y complejas de producir.
- La fibra de lyocell producida de acuerdo con la invención se diferencia de tales fibras de lyocell de alta calidad producidas a partir de pastas de celulosa kraft de hidrólisis previa también en que la masa molecular media de los xilanos que se pueden aislar en la fibra asciende a 20 kDa o más (véase el método de medición descrito más adelante). Por el contrario, los xilanos de fibras de lyocell que proceden de pastas de celulosa kraft de hidrólisis previa de alta calidad (o también pastas de celulosa de sulfito) presentan una media en masa (Mw) de ≤ 10 kDa.
- En total, por lo tanto, las fibras de lyocell de acuerdo con la invención se pueden diferenciar claramente de las fibras conocidas hasta ahora y poseen la ventaja de que, a pesar del empleo de la pasta química de celulosa que se puede producir de forma comparativamente económica según el procedimiento de acuerdo con la invención, presentan excelentes propiedades de fibra.
- La presente invención se refiere también a una fibra de viscosa que se puede obtener mediante la hilatura de una pasta química de celulosa producida de acuerdo con la invención.

La fibra de viscosa de acuerdo con la invención se caracteriza en particular por que su contenido H en hemicelulosa asciende a más del 2,0 % en peso y su resistencia de mercerización se encuentra en el 90 % o más. Las resistencias de la fibra de viscosa de acuerdo con la invención se encuentran, a pesar del alto contenido en hemicelulosa, en el nivel de las mejores fibras de viscosa que se producen a partir de pastas de celulosa kraft de hidrólisis previa de alta calidad (o también pastas de celulosa de sulfito). En particular, la fibra de viscosa de acuerdo con la invención puede presentar una resistencia en el estado acondicionado de 23 cN/tex o más y un alargamiento en el estado acondicionado del 18 % o más.

A continuación se explica con más detalle la presente invención mediante las figuras y los ejemplos.

La Figura 1 muestra un esquema del concepto básico del procedimiento de acuerdo con la invención y sus posibilidades de aplicación.

La Figura 2 muestra un gráfico de viscosidad límite frente a índice kappa de cocciones CBC de uno y dos pasos de madera de pino.

En la Figura 3 están representados perfiles de temperatura e iones hidróxido de cocciones CBC de madera de conífera de uno y dos pasos.

La Figura 4 muestra un gráfico de rendimiento total frente al índice kappa de cocciones CBC de *Eucalyptus globulus* de uno y dos pasos con y sin acumulación de hemicelulosas.

La Figura 5 muestra un gráfico de índice de viscosidad límite frente al índice kappa de cocciones CBC de *Eucalyptus globulus* de uno y dos pasos con y sin acumulación de hemicelulosas.

La Figura 6 muestra la distribución de masa molecular de pastas de celulosa kraft de *Eucalyptus globulus*.

La Figura 7 muestra la comparación de la distribución de masa molecular de una pasta de celulosa de CBC* con una pasta de celulosa de VISCBC.

La Figura 8 muestra las resistencias de fibras de viscosa normales producidas a partir de distintas pastas de celulosa en estado acondicionado.

La Figura 9 representa la influencia de la cantidad empleada de ozono y la dosis de irradiación en la degradación de DP de pastas de celulosa de CBC y MF-sulfito pretratadas de forma diferente.

La Figura 10 muestra la distribución de la masa molecular de una pasta de celulosa de CBC degradada mediante haz de electrones y ozono a un GVZ de 440 ml/g.

La Figura 11 muestra la distribución de masa molecular de un xilano aislado de un filtrado de CCE mediante precipitación inversa en ácido mineral.

La Figura 12 muestra la distribución de masa molecular de los xilanos aislados mediante DMSO de pastas de celulosa y las fibras producidas a partir de las mismas (evaluación gráfica del análisis de GPC).

La Figura 13 contrapone la intensidad del tratamiento con vapor (CBC*) de acuerdo con la invención a un procedimiento de hidrólisis previa (VISCBC). El factor P del tratamiento con vapor de acuerdo con la invención se encuentra por debajo de 50; el factor P de la hidrólisis previa VISCBC en 700.

En la Figura 1 están representados esquemáticamente el concepto básico del procedimiento de acuerdo con la invención y sus distintas posibilidades de aplicación.

La variante A muestra la producción de una pasta de celulosa para papel con un alto potencial de resistencia: para esto se combina un procedimiento kraft de dos pasos (como procedimiento por lotes o por ejemplo CBC) con una secuencia de blanqueo TCF o ECF. La forma de proceder en dos pasos posibilita una óptima adaptación de las condiciones de cocción a las respectivas necesidades.

La variante B muestra el concepto de la producción de una pasta de celulosa para papel de alto rendimiento (pasta de celulosa con un mayor contenido en hemicelulosas): para esto, el procedimiento se desarrolla básicamente de forma igual que en la variante A. Pero la lejía de cocción para el segundo paso de la cocción en este caso se enriquece con hemicelulosa de alto peso molecular de lejía rica en hemicelulosa. Esta lejía rica en hemicelulosa puede proceder en particular de un proceso de CCE que se lleva a cabo en un procedimiento C acoplado con el procedimiento B para la producción de una pasta de celulosa para lyocell de alto rendimiento. La lejía rica en hemicelulosa puede ser por ejemplo (a) el filtrado de CCE o (b) el retenido de un filtrado de CCE nanofiltrado.

La variante C ya mencionada en la Figura 1 conduce a una pasta de celulosa para lyocell de alto rendimiento para la

producción de fibras de lyocell con las máximas propiedades de resistencia textil mecánica: el esquema básico transcurre de acuerdo con la variante A. La pasta de celulosa cocida, no obstante, aquí se trata directamente después del lavado y la clasificación o después de cada paso de blanqueo o despolimerización ("DESPOLI"), preferentemente después de un paso de O en un paso de afinación de CCE.

5 Junto con una producción de pasta de celulosa para papel que se realiza en paralelo a esto, véase el esquema B, el filtrado de CCE se puede emplear para reforzar la lejía de blancura, preferentemente en el segundo paso de cocción.

10 Con una producción de pasta de celulosa para papel ausente o demasiado baja, se puede reciclar la lejía después de la purificación mediante nanofiltración. El permeado (b) se devuelve al paso de CCE, del retenido (c) se pueden obtener hemicelulosas.

15 La variante D en la Figura 1 muestra una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de pastas de celulosa de disolución de alto rendimiento, esto es en particular (a) pasta de celulosa para viscosa para fibras con elevadas propiedades textiles mecánicas, (b) todas las demás pastas de celulosa de disolución que se derivatizan hasta ésteres o éteres de celulosa.

20 El esquema básico transcurre de acuerdo con la variante C. Para la mejora de la reactividad de la pasta de celulosa, la madera se somete a un tratamiento de activación con vapor (paso de **DA**) en el que se descompacta mucho la estructura compuesta de la madera con el fin de separar selectivamente las hemicelulosas de bajo peso molecular en la posterior cocción alcalina.

Ejemplos

25 Ejemplo 1 - cocción CBC de dos pasos de madera de pino

Se cuece madera de pino en un digestor de ensayo de tamaño 10,8 l según el procedimiento de CBC (*continuous batch cooking*) hasta dar pasta de celulosa con índices kappa entre 16 y 42. La cocción de referencia de un paso presenta las siguientes condiciones:

Impregnación: [OH-] = 0,37 mol/l, [HS-] = 0,22 mol/l; temperatura media 120 °C, 30 min (dirección de llenado de abajo hacia arriba)

35 Calentamiento: desplazamiento de la lejía de impregnación por lejía de cocción preajustada (dirección de desplazamiento de arriba hacia abajo). Después de 28 min se alcanza la temperatura objetivo de 160 °C

Paso de cocción: se bombea lejía de cocción desde arriba hacia abajo con un caudal que es el doble del volumen del digestor por hora a través de digestor: 160 °C, [OH-] = 0,62 mol/l, [HS-] = 0,30 mol/l, factores H: 800 - 1600.

40 La impregnación y el calentamiento de la cocción CBC de dos pasos de acuerdo con la invención se llevaron a cabo de forma análoga a la variante de un paso.

Paso de cocción 1: 160 °C, [OH-] = 0,48 mol/l, [HS-] = 0,48 mol/l, factor H = 750 = constante

45 Paso de cocción 2: 160 °C, [OH-] = 0,62 mol/l [HS-] = 0,32 mol/l, el factor H se varió de 100-600

Se llevaron a cabo dos variantes de la cocción CBC de dos pasos, cuya diferencia consistía únicamente en la concentración de las sustancias disueltas:

50 a) DS ~ 80 g/l (convencional)
b) DS ~ 40 g/l (CBC de bajo contenido en sólidos)

Los resultados de ensayo están resumidos en la Figura 2 mediante un gráfico de selectividad (índice de viscosidad límite frente a índice kappa). Los resultados muestran que la selectividad ya elevada de la cocción CBC de un paso se puede continuar mejorando mediante las dos variantes de dos pasos.

En la Figura 3 están representados perfiles de temperatura y de iones hidróxido de las cocciones CBC de madera de conífera de una y dos etapas que se han descrito anteriormente.

60 Como se muestra en la Figura 3, gracias a una forma de proceder de dos etapas, en el caso de los mismos grados de deslignificación, no se produce una prolongación del tiempo de cocción. La concentración de iones hidróxido en la salida del digestor muestra un rápido aumento en el transcurso del segundo paso de cocción y alcanza la concentración objetivo ya hacia la mitad del tiempo de cocción seleccionado.

Ejemplo 2 - cocción CBC de dos etapas de *Eucalyptus globulus*

Se procesa *Eucalyptus globulus* en un digestor de ensayo de tamaño 10,8 l según el procedimiento de CBC (*continuous batch cooking*) hasta dar pasta de celulosa con índices kappa entre 13 y 28.

- 5 La cocción de referencia de un paso (*one-stage*) presenta las siguientes condiciones:
- Impregnación: [OH-] = 0,38 mol/l, [HS-] = 0,25 mol/l; temperatura media 120 °C, 30 min (dirección de llenado de abajo hacia arriba)
- 10 Calentamiento: desplazamiento de la lejía de impregnación por lejía de cocción preajustada (dirección de desplazamiento de arriba hacia abajo). Después de 30 min se alcanza la temperatura objetivo de 155 °C
- Paso de cocción: se bombea lejía de cocción desde arriba hacia abajo con un caudal que es el doble del volumen del digestor por hora a través de digestor: 155 °C, [OH-] = 0,65 mol/l, [HS-] = 0,34 mol/l, factores H: 200 - 500.
- 15

La impregnación y el calentamiento de la cocción CBC de dos pasos (*two-stage*) se llevaron a cabo de forma análoga a la variante de un paso.

- 20 Paso de cocción 1: 155 °C, [OH-] = 0,46 mol/l, [HS-] = 0,37 mol/l, factor H = 180 = constante
Paso de cocción 2: 155 °C, [OH-] = 0,62 mol/l [HS-] = 0,37 mol/l, el factor H se varió de 100 a 400

- 25 En una segunda variante, la lejía de cocción del segundo paso se preparó con el filtrado rico en hemicelulosa de un tratamiento de CCE.

Las condiciones en el paso de cocción 2 a este respecto se ajustaron del siguiente modo: 155 °C, [OH-] = 0,37 mol/l, [HS-] = 0,16 mol/l, concentración de beta-celulosa (de filtrado de CCE) = 10 g/l, factor H = 150-400.

- 30 Como se puede ver en la Figura 4 se pudo mejorar claramente el rendimiento en todo el intervalo de índice kappa tanto para la variante de dos pasos (*"two-stage"*) "sencilla" como para la variante de dos pasos reforzada con hemicelulosa (*"hemi-ad"*) en comparación con la forma de proceder de un paso.

- 35 La ventaja de la conducción en dos pasos del procedimiento se muestra también en la selectividad de digestión que está representada en la Figura 5 como gráfico de índice de viscosidad límite frente a índice kappa.

Cabe señalar que la selectividad de cocción, es decir, la viscosidad límite con un determinado índice kappa después de todas las cocciones CBC en comparación con las cocciones de *Eucalyptus globulus* realizadas de forma convencional es muy alta.

- 40 Ejemplo 3 - Producción de pastas químicas de celulosa de alto rendimiento para el procesamiento posterior hasta dar fibra de viscosa y lyocell

- 45 La madera se expuso al comienzo de la cocción CBC a una activación con vapor (DA) al llevarse el contenido del digestor con ayuda de vapor de presión media a una temperatura de aproximadamente 165 °C. La cocción CBC se llevó a cabo en un paso.

- 50 La combinación de los procesos DA+CBC se denomina en lo sucesivo para una mejor indicación "CBC*". La pasta de celulosa de CBC* se sometió a extracción alcalina en frío después de una deslignificación con O con el objetivo de retirar las hemicelulosas solubles en álcali. El ajuste de DP se realizó en el marco del blanqueo posterior mediante un tratamiento con ozono (Z). El posterior blanqueo P sirvió para estabilizar la celulosa y para ajustar el grado de blancura final deseado. Como pasta de celulosa de referencia se produjo una pasta de celulosa kraft de hidrólisis previa con ayuda de la tecnología de "VISCBC" (proceso Visbatch modificado, véase *Wizani, W., et al. "CBC - Continuous batch cooking. The revolution in kraft cooking" en Pulping process and product quality conference, 2000, Boston, MA, EE.UU.*).
- 55

La siguiente Tabla 1 muestra los datos característicos más importantes de las pastas de celulosa sin blanquear.

- 60 Tabla 1: caracterización de las pastas de celulosa de *E. globulus* no blanqueadas: pasta de celulosa de CBC* (pasta de celulosa para papel) y procedimiento de cocción VISCBC, como referencia para una pasta química de celulosa convencional.

Parámetro		CBC* VISCBC		
		Madera	n.º 134	n.º 141/142
Factor P		0	490	
Rendimiento, clasificado	%	100,0	52,9	37,2
Rendimiento de celulosa	% de madera	46,1	41,0	34,9
Índice kappa			13,1	6,0
Viscosidad límite	ml/g		128,1	963
Grado de blancura	% ISO		37,7	42,8
R18-20 °C	% de pasta de celulosa		92,6	96,9
R18-50 °C	% de pasta de celulosa		84,4	96,2
Xilano	% de pasta de celulosa	16,0	18,4	3,1
	% de madera	16,0	9,7	1,1

- 5 A este respecto, el factor P expresa la intensidad de la hidrólisis previa. El cálculo se basa en el mismo concepto como en el caso del factor H, empleándose una diferente energía de activación (123 kJ/mol).

El rendimiento (contenido en celulosa) de la pasta de celulosa de CBC* era 15,7 puntos % (6,1 puntos %) mayor que en la comparación con la pasta de celulosa de referencia de VISCBC (véase la Tabla 1).

- 10 Las pastas de celulosa de CBC* y VISCBC se terminaron de blanquear a continuación con ayuda de una secuencia OZP-TCF. Para la disminución de las hemicelulosas de bajo peso molecular, las pastas de celulosa de CBC* se sometieron a extracción alcalina en frío después de una designificación con O (paso de CCE).

- 15 El tratamiento de CCE se llevó a cabo con dos niveles diferentes de concentración de NaOH, 50 g/l y 100 g/l. Como fuente de álcali sirvió una lejía de blancura con una sulfididad del 26 %. Todas las demás condiciones, tales como temperatura (30 °C), tiempo de permanencia (30 min) y consistencia (10 %) se mantuvieron constantes en ambos ensayos.

- 20 El blanqueo posterior se realizó con ayuda de una secuencia Z-P en todas las pastas de celulosa, consistiendo el objetivo del blanqueo con ozono en primera línea en ajustar el DP al nivel para pastas de celulosa regeneradas (DPv 950-1200, se corresponde con un índice de viscosidad límite GVZ de 420-500 ml/g). Los datos más esenciales del proceso y de pasta de celulosa (en el marco del blanqueo de pastas de celulosa) están enumerados en la siguiente Tabla 2.

- 25 Tabla 2: caracterización de las pastas químicas de celulosa de CBC*-CCE de *E. globulus* de alto rendimiento blanqueadas y como referencia una pasta química de celulosa de VISCBC blanqueada.

Parámetro	Unidades	Referencia de CBC*			CBC*-CCE50				CBC*-CCE100				Referencia de VISCBC		
		O	Z	P	O	CCE	Z	P	O	CCE	Z	P	O	Z	P
Condiciones															
Temperatura	°C	110	50	80	110	30	50	70	110	30	50	70	110	50	80
Tiempo de permanencia	min	60		240	60	30		120	60	30		120	60		300
Consistencia	%	12	10	10	12	10	10	10	12	10	10	10	12	10	10
Empleo de NaOH	kg/t	25		12	25			6	25			6	25		9,3
Concentración de NaOH	g/l					50				100					
Presión parcial de O2	bar	10			10				10				10		
Empleo de ozono	kg/t		11,87				6,8				3,5			2,8	
Empleo de peróxido	kg/t			10				5				5			6
Parámetros de pasta de celulosa															
Rendimiento total	%/madera	51,7	50,83	50,3	51,7	47,1	46,9	46,6	51,7	45,2	45,1	44,9	36,6	36,4	36,2
Índice kappa		7,7	1,2	0,5	7,7	4,5	0,5	0,3	7,7	2,9	0,4	0,3	1,8	0,4	0,2
Grado de blancura	%ISO	66,4	84	89,0	66,4		90,2	92,5	66,4		91,4	93,6	70,2	88,2	92,4
Viscosidad límite	ml/g	893	498	470	893	984	490	475	893	1026	490	465	650	490	455
R18-20	%			93,1		96,1		96,4		98,7		97,8			97,0
Xilano	%			17,3		9,6		9,3		4,7		4,2			2,9

De la Tabla 2 se desprende claramente que las pastas de celulosa de CBC* tratadas con CCE presentan un nivel de R18 que se encuentra en el intervalo de las pastas de celulosa kraft de hidrólisis previa de alta afinación (referencia de VISCBC). Por el contrario, el rendimiento en las pastas de CBC*-CCE blanqueadas se encuentra 8,7-10,4 puntos % mayor que en el caso de la pasta de celulosa de referencia.

5 La ventaja del rendimiento se debe sobre todo al mayor contenido en celulosa. El mayor contenido en xilano (resistente a álcali) de las pastas de celulosa de CBC*-CCE contribuye así mismo al mayor rendimiento, disminuyendo esta parte con una concentración creciente de NaOH en el paso de CCE.

10 Un balance sencillo muestra que el tratamiento de CCE retira de forma muy selectiva los polisacáridos no celulósicos, mientras que una hidrólisis previa intensiva también causa una masiva degradación de celulosa.

Un criterio importante para la valoración de pastas químicas de celulosa, especialmente en vista de sus propiedades de procesamiento posterior, es la distribución de masa molecular.

15 La distribución de la masa molecular de pastas de celulosa kraft de *Eucalyptus globulus* está representada en la Figura 6.

20 La parte superior de la Figura 6 muestra pastas de celulosa de CBC no blanqueadas que se han producido según un proceso de cocción CBC de dos pasos. A este respecto, las indicaciones "CBC-dos pasos", "CBC hemi-ad" se refieren a las pastas de celulosa producidas de acuerdo con el ejemplo 2 con y sin acumulación de hemicelulosa. La curva "β-xilano" se refiere a xilano aislado del paso de CCE.

La parte inferior de la Figura 6 representa las siguientes pastas de celulosa:

25 (a) CBC*: pasta de celulosa de CBC no blanqueada después de la activación con vapor
(b) CBC* despoli: CBC* después de blanqueo TCF
(c) CBC*-CCE: CBC* después del tratamiento de CCE con concentración de NaOH 100 g/l
(d) (c) blanqueado con TCF.

30 La distribución de la masa molecular se estableció mediante GPC en LiCl/DMAc y detección MALLS [Schelosky, N., T. Röder y T. Baldinger, *Molecular mass distribution of cellulose products by size exclusion chromatography in DMAc/LiCl*. Das Papier, 1999. 53(12): p. 728-738].

35 De la parte inferior de la Figura 6 se desprende claramente que el tratamiento de CCE retira de forma muy eficaz y selectiva la fracción de hidratos de carbono de bajo peso molecular.

40 Una comparación con la distribución de masa molecular de pastas químicas de celulosa convencionales de alta afinación que se han producido de acuerdo con un proceso kraft de hidrólisis previa (VISCBC) muestra (véase la Figura 7) que el tratamiento de CCE con el mayor nivel de concentración de NaOH posibilita una distribución más estrecha (menor polidispersidad) que en el caso de las pastas de celulosa comparativas. En la Figura 7 se compara una pasta de celulosa de VISCBC con una pasta de celulosa de "CBC* CCE100 despoli", como una pasta de celulosa de CBC*, que ha pasado por un procedimiento de CCE con NaOH 100 g/l y que se ha sometido a un tratamiento de despolimerización (blanqueo TCF).

45 Procesamiento posterior hasta fibras regeneradas

1. Fibras de viscosa:

50 Un criterio importante para el procesamiento posterior de pastas químicas de celulosa es la calidad de viscosa que se puede conseguir, que se valoró mediante el valor de filtro según Treiber [Sixta, H., *et al.*, *Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: Preparation, analytical characterization and viscose processability*. Cellulose, 2004. 11(1): p. 73-83.], el contenido en partículas medio y la distribución de partículas en el orden de magnitudes de 3-150 µm (determinación con ayuda del aparato de medición PAMAS [Sixta *et al.*, Cellulose, 2004. 11(1): p. 73-83]).

55 La siguiente Tabla 3 muestra que el tratamiento de activación con vapor antes de la cocción CBC representa la etapa decisiva para mejorar la calidad de viscosa resultante. El tratamiento de CCE posterior conduce a una mejora adicional de la calidad de la viscosa, aumentando, según lo esperado, el efecto con una concentración creciente de NaOH.

60 Tabla 3: calidad de viscosa medida mediante el valor de filtro y del volumen de partícula medio de pastas de celulosa de referencia y de ensayo

Pastas de celulosa	n.º	Valor de filtro	Volumen de partícula ppm
Referencia de VISCBC	73/05	364	28
Referencia de CBC	14/05	34	156
CBC*	74/05	180	58
CBC*-CCE50	75/05	223	34
CBC*-CCE100	15/05, 7/06	306	28

La Tabla 3 muestra que la calidad de la viscosa que se produjo a partir de la pasta de celulosa de CBC*-CCE100 era prácticamente equivalente a aquella que se había producido a partir de la pasta de celulosa de referencia de VISCBC. Las viscosas se filtraron y se hilaron en una hiladora de laboratorio de 20 orificios (ϕ 50 μ m) con en total 4 relaciones de estiramiento distintas.

Las resistencias de las fibras de viscosa normales producidas en el estado acondicionado están resumidas en la Figura 8. A este respecto se contraponen fibras de

- pasta de celulosa para papel de CBC
- pasta de celulosa de CBC*-CCE y una
- pasta de celulosa de referencia de VISCBC.

Los resultados demuestran que la pasta de celulosa de CBC*-CCE equivale a la pasta química de celulosa de referencia (VISCBC), en lo que se refiere al procesamiento posterior hasta dar fibras de viscosa. Los alargamientos de fibra ligeramente menores se deben a una filtración más incompleta que se puede reconocer por una proporción ligeramente aumentada de partículas pequeñas en el orden de magnitudes entre 5-10 μ m.

En la siguiente tabla se contraponen las propiedades físico-químicas de las pastas de celulosa empleadas y de las fibras de viscosa producidas a partir de las mismas (según un procedimiento de hilatura convencional):

Tabla 4: propiedades físico-químicas de las pastas de celulosa y de las fibras de viscosa producidas a partir de las mismas (calidad estándar).

Parámetro Tipo	Unidades	Pastas de celulosa producidas de acuerdo con la invención		Referencia Solucell PHK
		Pasta de celulosa 1 CBC*-CCE100	Pasta de celulosa 2 CBC*-CCE100	
Pasta de celulosa		BI 269	BI276	FEZ 1167
Tipo de madera		<i>E. globulus</i>	<i>E. globulus</i>	<i>E. urograndis</i>
Grado de blancura	% ISO	93,0	92,6	89,6
Viscosidad	ml/g	441	411	421
R18	%	98,1	98,4	97
R10	%	96,5	96,8	93,35
Xilano	%	6,4	4,3	2,9
Manano	%	0,4	0,5	0,0
Fibra de viscosa de pasta de celulosa				
Xilano	%	3,8	2,8	0,7
Manano	%	0,3	0,2	0,0
Hemicelulosa-total	%	4,1	3,0	0,7
Título	dtex	1,3	1,3	1,3
Tenacidad (acond)				
con el 50% de estiramiento	cN/tex	23,8	24,3	23,9
con el 60% de estiramiento	cN/tex	25,0	25,6	25,2
con el 70% de estiramiento	cN/tex	25,8	25,7	25,7
con el 80% de estiramiento	cN/tex	25,1	25,1	24,5
Alargamiento				
con el 50% de estiramiento	%	18,7	19,8	20,5
con el 60% de estiramiento	%	16,8	18,2	19,4

Parámetro Tipo	Unidades	Pastas de celulosa producidas de acuerdo con la invención		Referencia Solucell PHK
		Pasta de celulosa 1 CBC*-CCE100	Pasta de celulosa 2 CBC*-CCE100	
con el 70% de estiramiento	%	15,3	16,1	17,4
con el 80% de estiramiento	%	13,8	14,5	15,4
Rendimiento de mercerización	%	94,8	96,7	n.d.

La pasta de celulosa "Solucell" es una pasta de celulosa de VISCBC.

Por el contenido en hemicelulosa se ha de entender de acuerdo con la invención la suma de los constituyentes de azúcar que no contienen glucosa (calculado como azúcar anhidro) después de una hidrólisis total (hidrólisis en dos pasos con ácido sulfúrico) de la pasta de celulosa o de la fibra. La medición se realiza mediante cromatografía de intercambio aniónico combinada con amperometría de impulsos como método de detección. La metodología de medición está descrita en U. Mais, H. Sixta, ACS Symposium Series 2004, 864, 94, así como H. Sixta *et al.* Proceedings of the 11th ISWPC 2001, Vol. 3, pp. 655-658.

Método para la determinación del rendimiento de mercerización:

Desavivaje:

Las fibras se extraen durante 3 h en un extractor Soxhlet con EtOH al 96 % y se secan durante una noche a 50 °C al vacío.

Rendimiento de mercerización:

2,00 g de fibra desavivada (pesada inicial M_1) se agitan vigorosamente (a modo de mortero) durante 20 °C con 50 ml de NaOH con una concentración de 250 g/l en un vaso de precipitados durante 3 min con una varilla de vidrio. A continuación, la pasta de fibra se aspira a través de una frita G3 y se lava de forma neutra con agua completamente desalinizada. Después del secado de la fibra se vuelve a pesar la fibra (pesada final M_2). El rendimiento de mercerización es el cociente de M_2/M_1 (%).

2. Fibras de lyocell:

Se sabe que la pasta de celulosa kraft para papel despolimerizada es adecuada para la producción de fibras de lyocell de alta calidad [documento WO 99/47733]. Una cocción kraft (dado el caso en dos pasos) con activación con vapor crea la base para la producción de fibras de lyocell con propiedades textiles mecánicas claramente mejores. Los resultados de hilaturas en una instalación de hilado de laboratorio Davenport demuestran que la extracción alcalina en frío de pastas de celulosa kraft para papel eleva las propiedades textiles mecánicas hasta el nivel de las fibras de lyocell de las pastas químicas de celulosa de la más alta calidad (VISCBC) (Tabla 5).

Tabla 5: propiedades de resistencia de fibras de lyocell producidas con ayuda de una instalación de hilado de laboratorio Davenport a partir de las pastas químicas de celulosa y pastas de celulosa para papel de CBC

Datos de fibras acondicionadas, 1,3 dtex			
Pastas de celulosa	Resistencia		Alargamiento
	n.º	cN/tex	%
Referencia de VISCBC	L66	40,7	12,7
Referencia de CBC	L32	30,0	10,1
CBC-CCE50	L53_54	36,0	12,5
CBC-CCE100	L22	41,0	10,4

La siguiente tabla compila el resultado de ensayos adicionales en cuanto a la producción de fibras de lyocell de distintas pastas de celulosa:

Tabla 6: propiedades físico-químicas de las pastas de celulosa y de las fibras de lyocell producidas a partir de las mismas

Parámetro	Unidades	Pastas de celulosa producidas de acuerdo con la invención		Referencia	
		Pasta de celulosa 1	Pasta de celulosa 2	Alto Hemi	Solucell
		CBC*-CCE100	CBC*-CCE100	Kraft	PHK
Pasta de celulosa		BI 269	BL294	ZF1761	FEZ147/99
Tipo		<i>E. globulus</i>	haya	<i>Southern Pine</i>	<i>E. urograndis</i>
Tipo de madera					
Grado de blancura	% ISO	93,0	92,7	88,8	90,2
Viscosidad	ml/g	441	350	451	415
R18	%	98,1	97,3	86,9	96,9
R10	%	96,5	95,1	82,9	
Xilano	%	6,4	4,7	8,5	3,3
Manano	%	0,4	0,2	5,6	0,0
Hemicelulosa-total		6,8	4,9	14,1	3,3
Fibra de lyocell		Laboratorio	Técnico	Piloto	Laboratorio
Xilano	%	n.d.	4,1	7,8	3,1
Manano	%	n.d.	0,2	5,3	0,0
Hemicelulosa-total			4,3	13,1	2,9
Propiedades de fibra					
Título	dtex	1,3	1,3	1,3	1,3
Tenacidad (acond)	cN/tex	41,0	39,7	31,7	42,7
Alargamiento	%	10,4	11,8	11,7	12,7
Rendimiento de mercerización	%	n.d.	95,2	86,7	96,4

5

La pasta de celulosa "Alto Hemi" es una pasta de celulosa correspondiente a la enseñanza del documento WO 99/47733. La pasta de celulosa "Solucell" es una pasta de celulosa de VISCBC.

10

De la tabla se desprende que las fibras de lyocell hiladas a partir de las pastas de celulosa producidas de acuerdo con la invención (CBC*-CCE100) presentan, a pesar de la producción más económica de la pasta de celulosa y un mayor contenido en hemicelulosa, con respecto a la resistencia de fibra y el rendimiento de mercerización propiedades excelentes comparables a fibras de lyocell de una pasta de celulosa de VISCBC de alta calidad.

15

Las fibras de lyocell de acuerdo con la invención superan claramente las propiedades de fibras producidas a partir de pasta de celulosa correspondiente a la enseñanza del documento WO 99/47733.

Ejemplo 4 - Ajuste de DP controlado de pastas químicas de celulosa de alto rendimiento

20

En ensayos de laboratorio se comparó el comportamiento del blanqueo con ozono y de la irradiación con electrones ("haz de electrones") en relación con la degradación de DP de pastas de celulosa de CBC, CBC*-CCE50 y CBC*-CCE100 preblanqueadas con OP(CCE)-A u OP(CCE)-D entre sí. Para la comparación se irradió con electrones también una pasta de celulosa de sulfito de madera de frondosa ("sulfito de MF").

25

El blanqueo con ozono se llevó a cabo a este respecto con en cada caso un 10 % de consistencia y pH 2,0 mediante mezcla en una mezcladora de alta cizalla en condiciones de fluidización.

El tratamiento con haz de electrones se realizó con una tensión de aceleración de 10 MeV por la empresa IBA SA, Louvain-La-Neuve en un acelerador Rhodotron después del secado de las hojas de pasta de celulosa.

30

Todas las pastas de celulosa se blanquearon con peróxido después de tratamiento Z o con haz de electrones (70 °C, 10 kg NaOH/t, 7 kg H₂O₂/t, 120 min, 10 % de consistencia, 0,5 kg de iones Mg II/t).

35

Los resultados de la Figura 9 muestran que la dimensión de las escisiones de cadena (KSP, calculado de acuerdo con la fórmula $10^4/P_j - 10^4/P_0$ ($P \equiv DP_v$ calculado a partir de valores de GVZ SCAN; j ... después de la degradación, o... antes de la degradación)) como función de la cantidad empleada de ozono depende muy intensamente de la

concentración en hemicelulosas (y también lignina, no mostrado) en la pasta de celulosa. Cuanto mayor es el contenido en hemicelulosa, mayor es el empleo de ozono para conseguir una determinada KSP.

La pasta de celulosa de CBC CCE100 pobre en hemicelulosa solo necesita aproximadamente 3 kg O₃/t para una KSP de 5,6 (degradación de GVZ de 750 ml/g a 420 ml/g), mientras que una pasta de celulosa de CBC con un contenido en xilano cuatro veces mayor (véase la Tabla 2) para el mismo rendimiento de degradación necesita más de 12 kg O₃/t.

Con la irradiación con electrones es de otro modo: la dosis requerida para una determinada degradación de DP en este caso esencialmente es independiente del tipo de pasta de celulosa y composición de pasta de celulosa.

La Tabla 7 confirma, mediante los índices de cobre y contenidos de grupos carboxilo, el efecto estabilizante de un tratamiento con peróxido alcalino posterior a los procesos de degradación. El paso de P causa después de ambos procedimientos de degradación una KSP adicional de aproximadamente 0,6 - 1,2, dependiendo de las respectivas condiciones.

Tabla 7: índice de cobre y contenido en grupos carboxilo de pastas de celulosa de CBC*-CCE100 después de Z, haz de electrones o posterior blanqueo con peróxido alcalino

OP-CCE100-A-Z-P		Z	P	
Índice de cobre	%		0,85	0,72
COOH	mmol/kg		34	37
OP-CCE100-D-haz de electrones-P		Haz de electrones	P	
Índice de cobre	%		0,79	0,65
COOH	mmol/kg		33	40

La ventaja de la irradiación con electrones se manifiesta en la distribución de DP inequívocamente más estrecha de las pastas de celulosa terminadas. La Figura 10 muestra que la pasta de celulosa para papel de CBC despolimerizada mediante haz de electrones presenta una distribución claramente más estrecha que una pasta de celulosa de CBC degradada con ozono. En caso de una degradación hasta un GVZ de 440 ml/g, el índice de polidispersidad (PDI) en el caso de la pasta de celulosa tratada con Z ascendió a 4,3, en el caso de la pasta de celulosa tratada con haz de electrones solo a 3,5. El análisis se realizó en cada caso en la pasta de celulosa terminada después de un paso de P final.

Ejemplo 5 - Producción de pasta de celulosa para papel de alto rendimiento

El empleo de lejía de cocción rica en hemicelulosa en el segundo paso de cocción causa en primera línea un aumento del rendimiento de pasta de celulosa. Como se indica en el Ejemplo 2, el aumento del rendimiento medio (con una concentración de hemi de aproximadamente 10 g/l en la lejía de cocción) asciende aproximadamente a 2 puntos % en comparación con la variante de un paso a través de un amplio intervalo de índice kappa (véase la Figura 4).

La reprecipitación de xilano en la superficie de la pasta de celulosa se puede reconocer claramente como aumento de la fracción de bajo peso molecular en la distribución de masa molecular, véase la Figura 6 arriba, e influye tanto en las propiedades superficiales como en las resistencias mecánicas.

La alta proporción de ácido urónico (GlcA) de los xilanos (Xyl), relación de GlcA:Xyl aproximadamente 0,05:1, causa un aumento de la hidrofiliya de la superficie de la pasta de celulosa.

Ejemplo 6 - Producción de productos de xilano

1. Aislamiento de xilano del filtrado de CCE

Con ayuda de una instalación de nanofiltración (NF) piloto, equipada con una membrana de poliéter sulfona, Nadir N30 F, límite 300, se prefiltró un filtrado de CCE con ayuda de un filtro en forma de vela (Profile Star AB1A4007J) para eliminar mediante filtración las fibras restantes y las partículas no disueltas.

La instalación de NF se hizo funcionar a una temperatura de 40 °C, una presión de 25 bar y un caudal específico de 5 l/m².h. La concentración de beta-celulosa (xilano) en la alimentación ascendió aproximadamente a 15 g/l, la concentración de NaOH a 90 g/l. En equilibrio, los flujos másicos y, por tanto, también las cargas de lejía en el permeado a retenido se comportaron como 0,82:0,18.

A causa del reducido límite de la membrana, la cantidad total de beta-celulosa en el retenido se encontraba en una concentración de aproximadamente 85 g/l. El retenido se diluyó en una relación de 1:1,5 con agua y se volvió a suministrar a la NF.

Las condiciones de NF del segundo paso eran comparables al primer paso, únicamente disminuyó la cantidad de permeado a aproximadamente el 70 % de la cantidad de alimentación. En el retenido del segundo paso de NF ahora la beta-celulosa se encontraba en una concentración de aproximadamente 115 g/l y una concentración de NaOH de aproximadamente 32 g/l (lejía de hemi).

5 Este sustrato sirvió para el aislamiento de la beta-celulosa (xilano) mediante precipitación inversa con ácido mineral. Para esto se mezclaron aproximadamente 0,1 partes de un ácido sulfúrico diluido 1:3 con agua con 1 parte de lejía de hemi, ajustándose al final a un pH entre 4 y 5.

10 Después de aproximadamente 6-8 horas se forma un precipitado blanco sucio con una consistencia de aproximadamente el 10-15 % en peso. Entonces se centrifugó este precipitado, se lavó y se secó. En este sólido se comprobó un contenido en xilano del 74 % en peso. En relación con el contenido total de hidratos de carbono, el contenido en xilano ascendió al 97,5 %. La distribución de masa molecular establecida mediante GPC de este polvo de xilano muestra una masa molecular promedio en masa de 24,4 kg/mol y una masa molecular promedio en número de 10,6 kg/mol (véase la Figura 11).

2. Procesamiento posterior del polvo de xilano hasta xilo-oligosacáridos (XOS)

Se preparó XOS de dos maneras a partir de xilano, (A) de forma hidrotermolítica, (B) de forma enzimática:

20 (A) Producción de XOS hidrotermolítica:

318 g de xilano seco se diluyeron en 9,08 l de agua (concentración de xilano 35 g/l) y se trataron en un reactor a presión de 11 l a 120 °C durante 5 h con recirculación constante. La velocidad de recirculación ascendió a 75 l/h. El valor de pH del hidrolizado después de la finalización de la reacción ascendió a 3,13.

La solución se neutralizó a continuación con NaOH 0,3 N a pH 6,5-7,0. Los productos solubles en agua se centrifugaron con 4000 rpm durante 60 min. La cantidad aislada de XOS ascendió a 189,7 g de polvo liofilizado, correspondiente a un rendimiento del 59,6 % con respecto al xilano empleado. La mezcla de XOS producida de forma hidrotermolítica muestra una composición relativamente uniforme a lo largo del intervalo de DP examinado (véase más adelante en la Tabla 8).

(B) Hidrólisis enzimática:

35 **XOS₂₋₁₀**

90 g de xilano húmedo (correspondiente a 40 g de xilano seco) se suspendieron en 900 ml de agua (44,4 g/l) y se añadieron mediante dosificación 50 mg de Pentopan Mono BG (1,25 mg/g de xilano). La mezcla se agitó en el fermentador a 50 °C durante 2 h. Después se desactivó la enzima mediante calentamiento durante 10 minutos a 99 °C. Las partes insolubles remanentes se eliminaron mediante centrifugación, la solución acuosa se liofilizó. El rendimiento de XOS con respecto al xilano empleado ascendió al 75 %.

XOS₂

45 La reacción se llevó a cabo en un fermentador de 7 l con carga de 6 l, la concentración de xilano ascendió a 20 g/l (120 g de xilano). La producción se realizó así mismo con la enzima Pentopan Mono BG, pero con una concentración aumentada de 1 g/l (50 mg/g de xilano). La fermentación se llevó a cabo a 40 °C durante 96 h. El tratamiento se realizó como se ha descrito anteriormente. El rendimiento de XOS ascendió al 78 % con respecto a la cantidad empleada de xilano (93,66 g XOS). El producto se compone sobre todo de xilobiosa (Tabla 8).

50 Tabla 8: proporciones en masa relativas de los XOS neutros individuales

Distribución de producto	Hidrotermal	Enzimático	
		XOS ₂₋₁₀	XOS ₂
		% en peso	
X1	11,2	0,1	4,7
X2	9,7	13,0	83,1
X3	10,6	21,0	12,2
X4	12,2	16,0	
X5	12,5	11,0	
X6	12,0	7,9	
X7	12,6	7,2	
X8	10,3	7,2	
X9	9,0	6,9	
X10		9,7	
XOS	100,0	100,1	100,0

Ejemplo 7 - distribución de masa molecular (MMV) de las hemicelulosas (xilanos) aisladas de las pastas de celulosa y fibras producidas de acuerdo con la invención

El empleo de la nueva generación de pastas químicas de celulosa de la categoría "CBC*-CCE" para la producción de fibras textiles de lyocell de alta resistencia se puede comprobar inequívocamente mediante la distribución de masa molecular (MMV) de las hemicelulosas aisladas de las fibras (en el caso de las maderas de frondosas estos son prácticamente en exclusiva xilanos) en combinación con las altas resistencias y el alto rendimiento de mercerización.

Las hemicelulosas se extraen con ayuda de DMSO de acuerdo con el método de D. Evtuguin *et.al.* (*Carboh. Res.* 338 (2003) 597) de los sustratos (pasta de celulosa o fibras) y se purificaron. Las fibras se desavivan previamente todavía con EtOH (25 g de Soxhlet con 1 l de EtOH, 6 h). El xilano aislado (5 mg) se suspende en DMAc (1 ml) y se disuelve con dispersión molecular mediante adición de LiCl (8 mg) a temperatura ambiente. La distribución de masa molar se determina mediante GPC en las siguientes condiciones: eluyente: LiCl/DMAc; temperatura: temperatura ambiente; columna de separación: Mixed A de Polymer Labs; detección: MALLS (Wyatt)/RI; incremento de índice de refracción: 0,136 ml/g.

Los resultados de la determinación de MMV de las hemicelulosas aisladas de las pastas de celulosa y las fibras de lyocell producidas a partir de las mismas están resumidos en la Tabla 9 y en la Figura 12.

Tabla 9: MMV de los xilanos aislado mediante DMSO de pastas de celulosa y fibras de lyocell producidas a partir de las mismas: evaluación numérica del promedio en masa y número

Parámetro Tipo	Unidades	Pasta de celulosa producida de acuerdo con la invención CBC*-CCE100	Pasta de celulosa convencional Solucell PHK
Pasta de celulosa		BL294	ZFAT1772
Tipo de madera		haya	<i>E. urograndis</i>
Xilano	%	4,7	2,8
Extracto de xilano de DMSO			
Mw (GPC: LiCl/DMAc)	g/mol	44.750	7.900
Mn (GPC: LiCl/DMAc)	g/mol	9.800	5.100
PDI (Mw/Mn)		4,6	1,5
Fibra de lyocell		Técnico	Producción
Xilano	%	4,1	2,9
Extracto de xilano de DMSO			
Mw (GPC: LiCl/DMAc)	g/mol	24.700	7.200
Mn (GPC: LiCl/DMAc)	g/mol	7.850	4.500
PDI (Mw/Mn)		3,1	1,6

La pasta de celulosa "Solucell-1772" es una pasta de celulosa de VISCB.

Los resultados de las mediciones de GPC de los xilanos aislados de pastas de celulosa y fibras permiten las siguientes deducciones:

- el perfil de MMV de xilano en la pasta de celulosa se refleja en la fibra, a pesar de la degradación.
- los xilanos de pastas de celulosa de CBC*-CCE presentan un sustancial mayor peso molecular y polidispersidad que aquellos de pastas de celulosa kraft de hidrólisis previa convencionales (PHK).
- los xilanos de fibras de lyocell que se prepararon mediante el empleo de una pasta de celulosa de CBC*-CCE presentan un promedio en masa (Mw) de ≥ 20 kDa. Por el contrario, los xilanos de fibras de lyocell que proceden de pastas de celulosa de PHK disponibles actualmente en el mercado (o incluso pastas de celulosa de sulfito), un promedio en masa (Mw) de ≤ 10 kDa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una pasta química de celulosa a partir de un material de partida celulósico mediante el procedimiento kraft, que comprende la etapa de la cocción del material de partida con una lejía de cocción, caracterizado por que el material de partida se expone antes de la cocción a un tratamiento con vapor y por que la pasta de celulosa obtenida mediante la cocción en el transcurso del tratamiento posterior se somete a una extracción alcalina en frío (CCE), llevándose a cabo el tratamiento con vapor a una temperatura de 120 °C o más y un factor P de 50 o menos, empleándose para el cálculo del factor P una energía de activación de 123 kJ/mol.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que para el tratamiento con vapor el material de partida se trata a una temperatura de 150 a 180 °C con vapor de presión media.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el material de partida se somete antes de la cocción a una impregnación.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cocción, el tratamiento con vapor y dado el caso la impregnación del material de partida se llevan a cabo en el mismo digestor.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cocción se lleva a cabo en forma de una cocción por lotes continua (CBC).
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos una parte de la lejía de prensado que se produce en el paso de extracción alcalina en frío se purifica mediante un procedimiento de separación por membrana, preferentemente una nano- o ultrafiltración.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que está acoplado a un procedimiento para la producción de una pasta de celulosa para papel y se suministra al menos una parte de la lejía de prensado que se produce en el paso de extracción alcalina en frío y/o al menos una parte del retenido de un procedimiento de separación por membrana llevado a cabo en la lejía de prensado a la lejía de cocción de un procedimiento de cocción llevado a cabo para la producción de pasta de celulosa para papel.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la pasta de celulosa obtenida mediante la cocción en el transcurso del tratamiento posterior se lleva a cabo adicionalmente a una etapa de blanqueo llevada a cabo eventualmente un tratamiento para el ajuste del grado de polimerización (DP).
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa de cocción de la pasta de celulosa se lleva a cabo en dos pasos, llevándose a cabo en el primer paso una designificación mediante una primera lejía de cocción hasta un índice kappa de 35 a 70 en el caso de maderas de coníferas como material de partida y hasta un índice kappa de 30 a 60 en el caso de maderas de frondosas como material de partida y continuándose en el segundo paso mediante una segunda lejía de cocción la cocción hasta el grado de pureza deseado de la pasta de celulosa.
10. Uso de una pasta química de celulosa que se ha producido según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de fibras de viscosa y lyocell.
11. Fibra de lyocell, obtenible mediante el hilado de una pasta química de celulosa, que se ha producido según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
12. Fibra de lyocell de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que su contenido H en hemicelulosa asciende a más del 3,5 % en peso y su rendimiento de mercerización se encuentra en el 90 % o más.
13. Fibra de lyocell de acuerdo con reivindicación 12, caracterizada por que el contenido H asciende a menos del 5 % en peso.
14. Fibra de lyocell de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, caracterizada por que su resistencia en el estado acondicionado asciende a 37 cN/tex o más.
15. Fibra de lyocell de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizada por que la masa molecular media de los xilanos que se pueden aislar de la fibra asciende a 20 kDa o más.
16. Fibra de viscosa obtenible mediante el hilado de una pasta química de celulosa que se ha producido según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
17. Fibra de viscosa de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizada por que su contenido H en hemicelulosa asciende a más del 2,0 % en peso y su rendimiento de mercerización se encuentra en el 90 % o más.

18. Fibra de viscosa de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, caracterizada por que su resistencia en el estado acondicionado asciende a 23 cN/tex o más y su alargamiento en el estado acondicionado, al 18 % o más.

FIG. 1

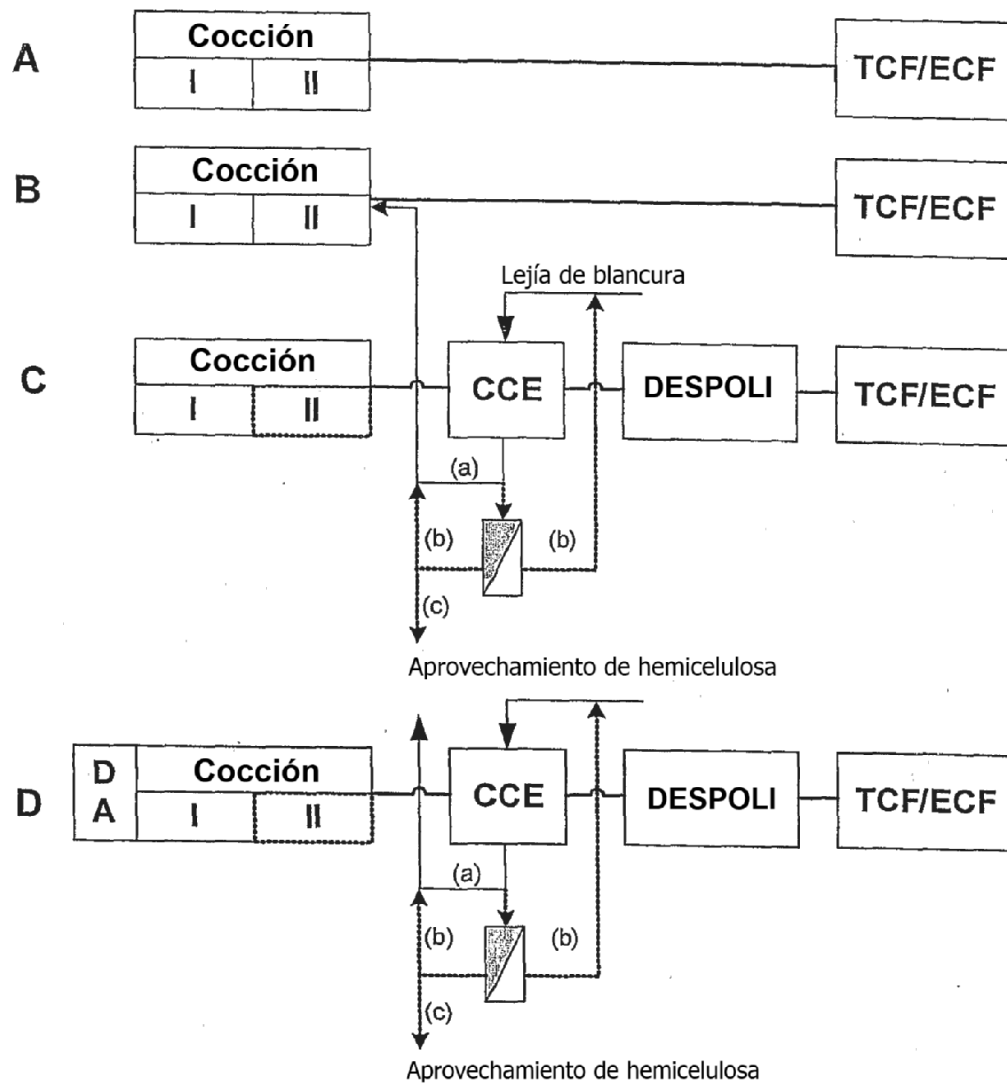


FIG. 2

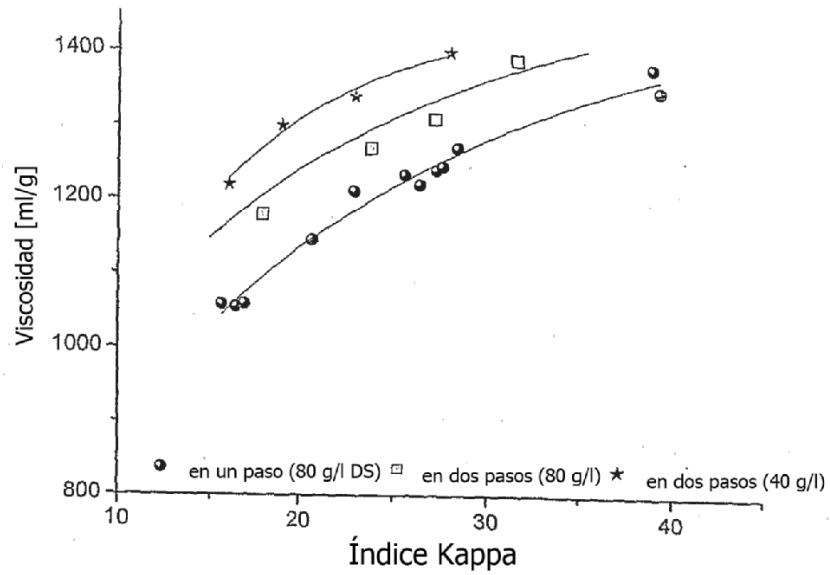


FIG. 3

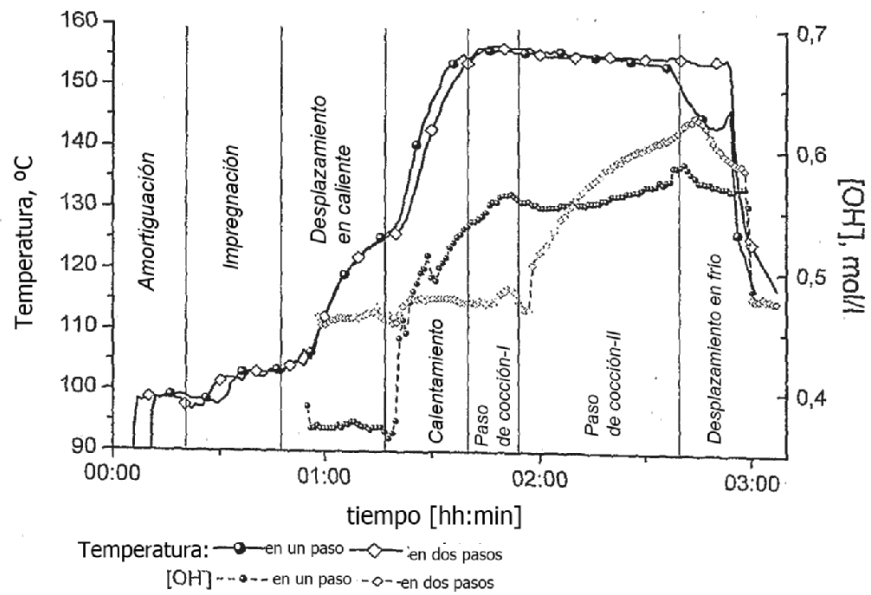


FIG. 4

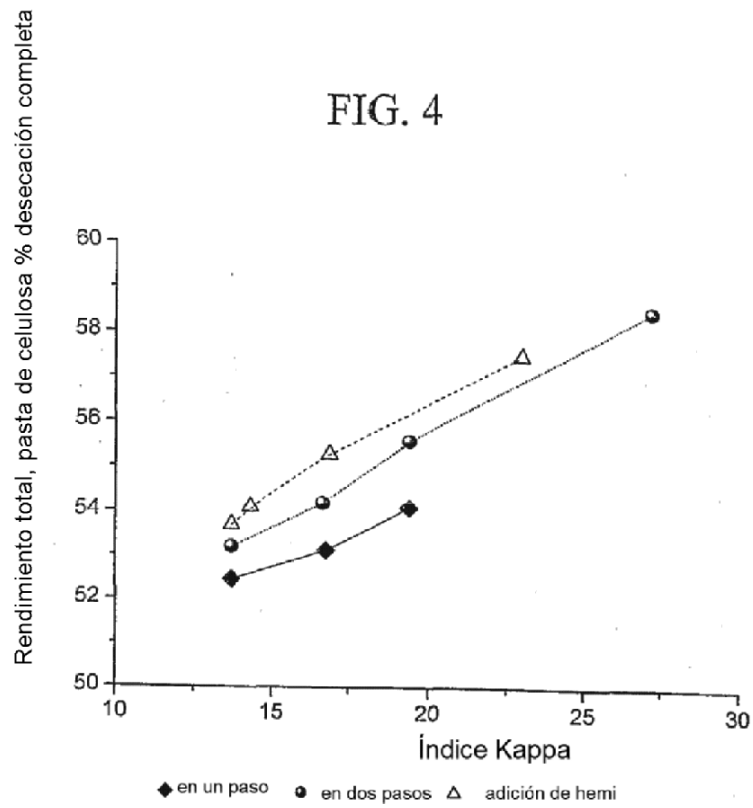


FIG. 5

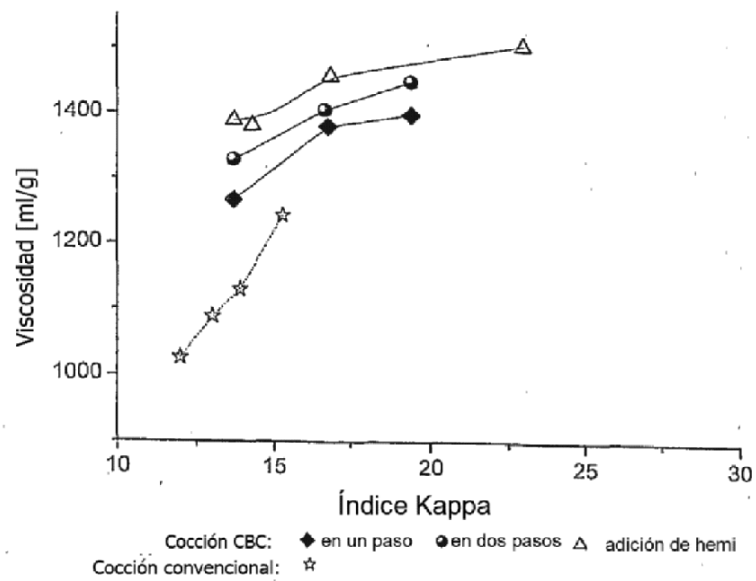


FIG. 6

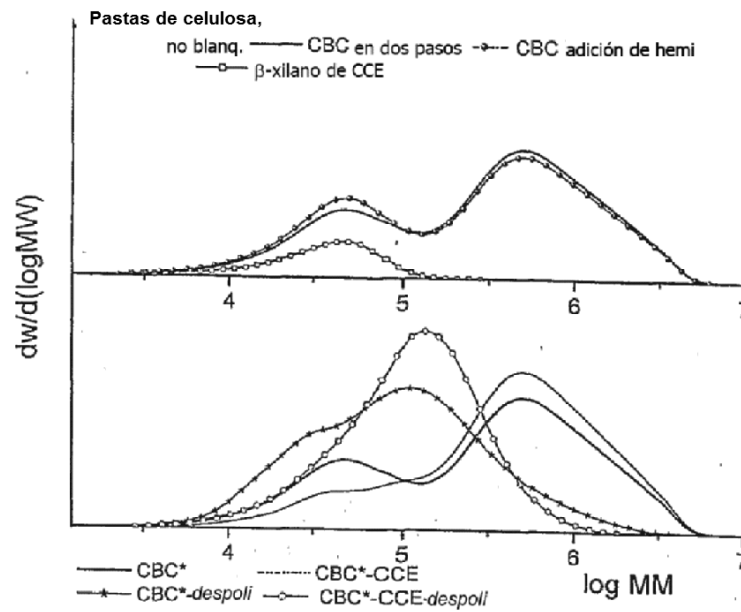


FIG. 7

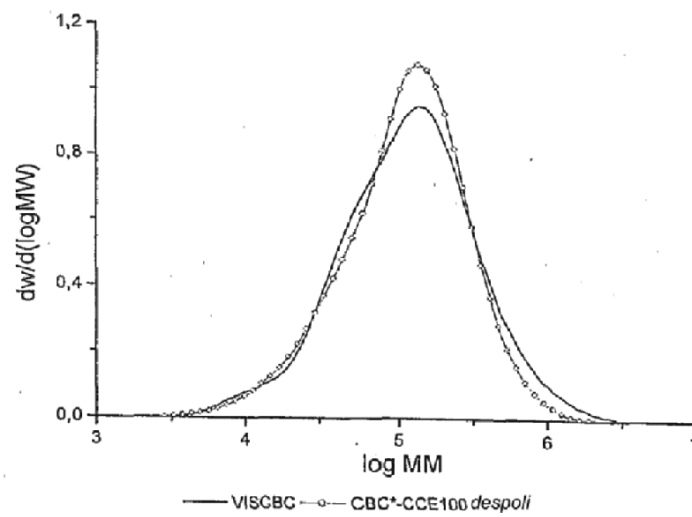


FIG. 8

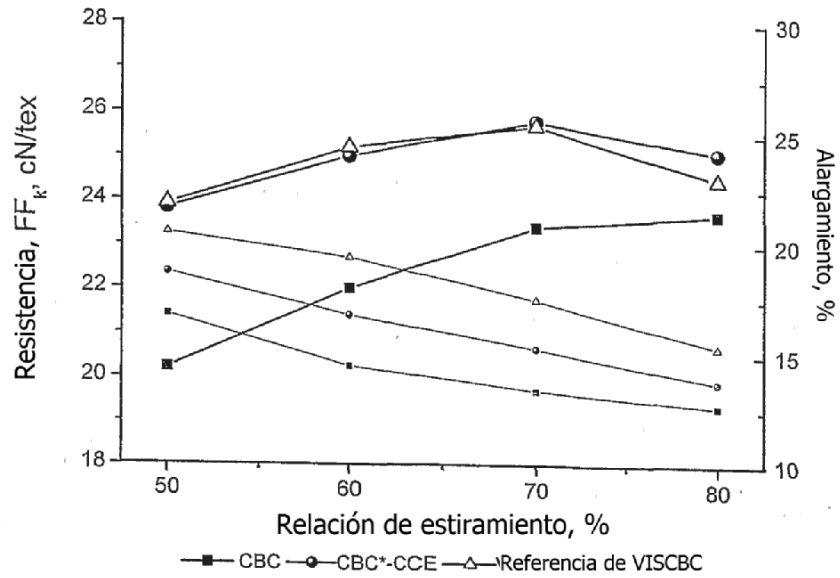


FIG. 9

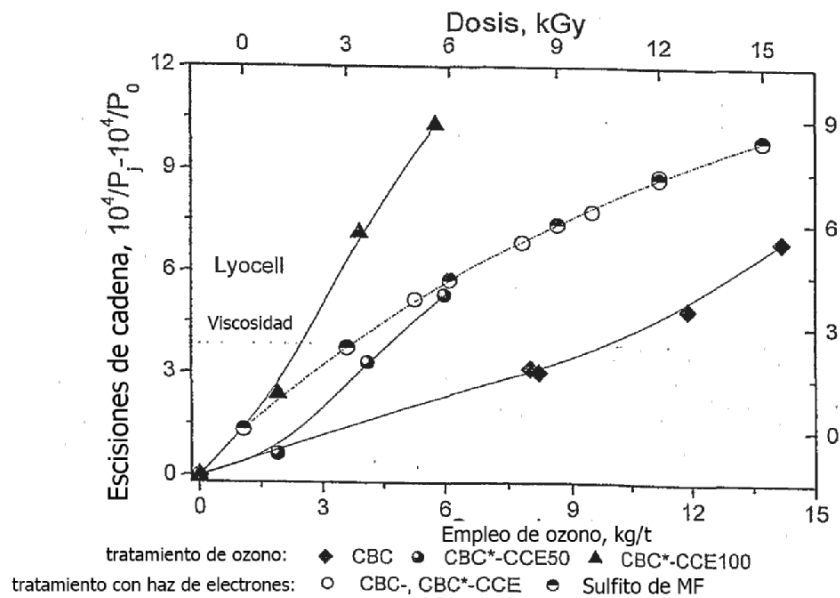


FIG. 10

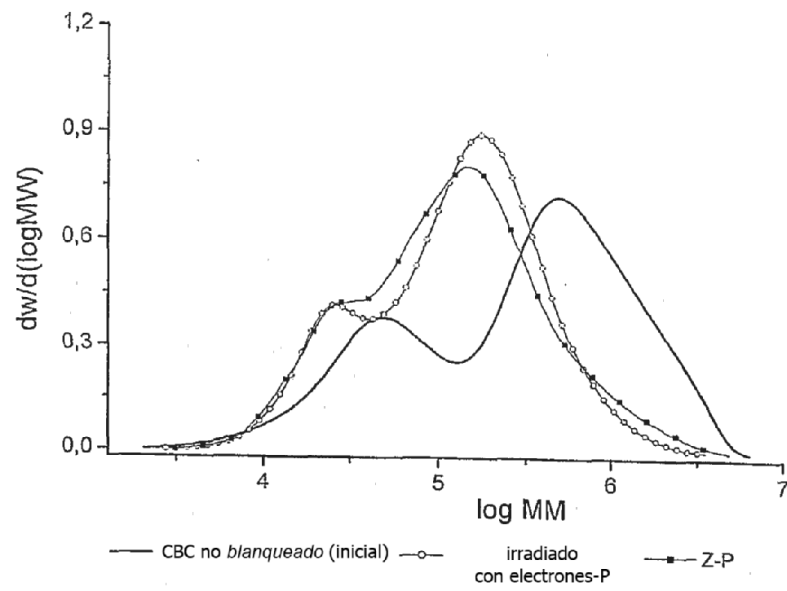


FIG. 11

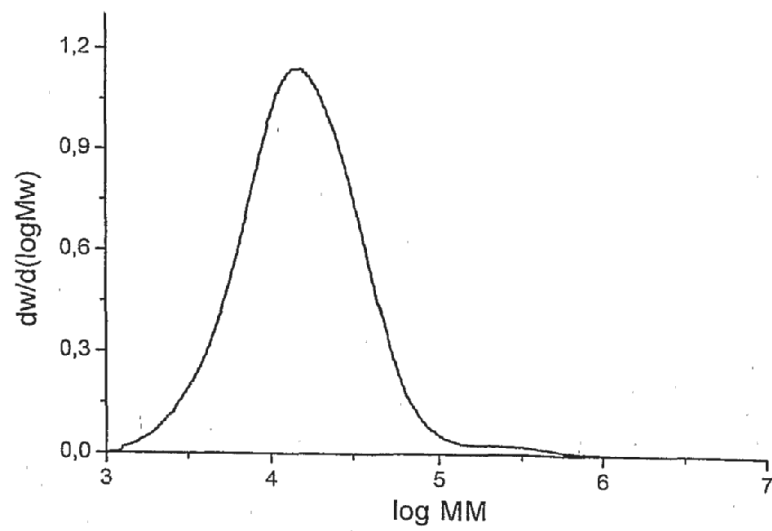


FIG. 12

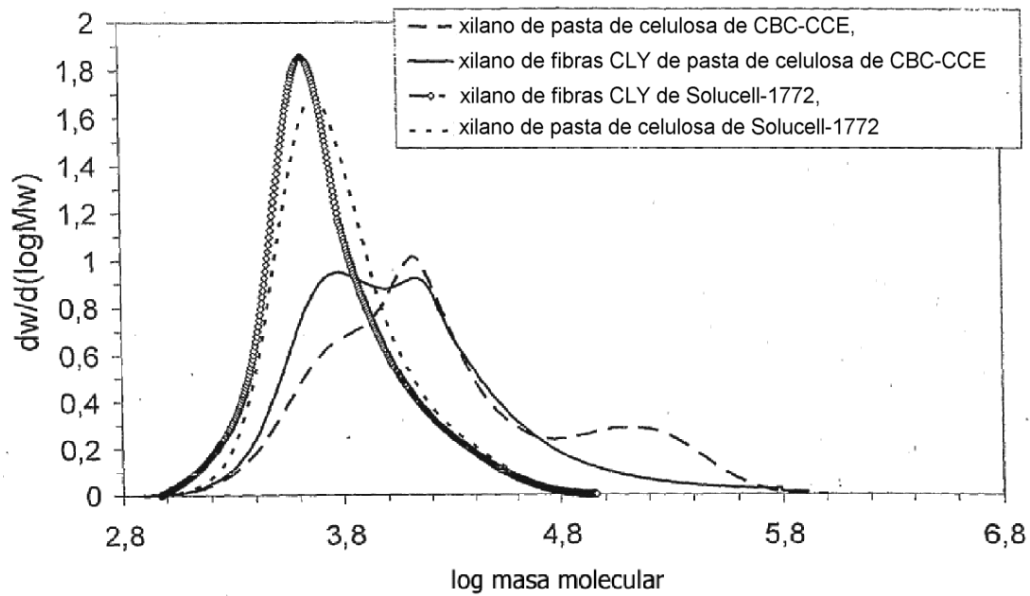


FIG. 13

