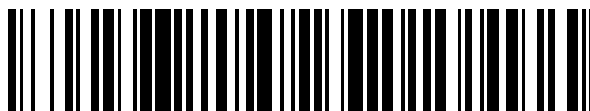


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 579**

51 Int. Cl.:

D21H 11/18 (2006.01)

D21H 21/36 (2006.01)

D21H 21/52 (2006.01)

C08B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2014 PCT/EP2014/060958**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14202354**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2014 E 14726612 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3011104**

54 Título: **Procedimiento de producción de una composición de celulosa microfibrilada**

30 Prioridad:

20.06.2013 EP 13173027

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

05.11.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**KRÖNER, HUBERTUS;
ACHATZ, PAUL y
KLOKE, PHILIPP**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 688 579 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 de producción de una composición de celulosa microfibrilada

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de composición de celulosa microfibrilada, en el que la celulosa microfibrilada tiene una longitud media de fibra en el intervalo de 500 a 1300 μm y un porcentaje de longitud de fibra en la categoría $\leq 200 \mu\text{m}$ de al menos 15 % obtenido sometiendo una mezcla acuosa que comprende del 30 al 70 % en peso de fibras que contienen celulosa al cizallamiento mecánico a una temperatura en el intervalo de $\geq 40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $\leq 120 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de al menos una biocida termoestable y especificaciones adicionales como se define en la reivindicación 1, es decir en el que las fibras que contienen celulosas son cizalladas mecánicamente en un extrusor de un solo husillo, doble husillo o cónico o con un refinador, en el que la longitud promedio de fibra es la longitud L_W promedio ponderada de fibra determinada de acuerdo con el estándar Tappi T 271 y el porcentaje de longitud en la categoría $< 200 \mu\text{m}$ se determina como se describe en el estándar Tappi T 271. Se refiere además a un procedimiento de producción de papel, cartulina y cartón que comprende el drenaje de una pasta de papel que comprende la composición de celulosa microfibrilada con formación de hoja en el alambre.

15 En el procedimiento de fabricación de papel, especialmente debido a que es un procedimiento con agua circulante, la biodegradación y la contaminación por microorganismos son un problema bien conocido. En general, se resuelven mediante la adición de una biocida en algún punto de la circulación interna del agua. Además de agentes de encolado, agentes de resistencia en húmedo, adyuvantes de retención, adyuvantes de drenaje, abrillantadores ópticos, antiespumantes y colorantes de papel, los biocidas son aditivos típicos utilizados en el procedimiento de fabricación de papel.

20 El desarrollo de nuevos procedimientos de producción de papel tiene lugar en varios puntos del procedimiento. Los papeles mejorados se obtienen a través de nuevas materias primas o procedimientos de dosificación modificados. Un nuevo desarrollo es el uso de celulosa microfibrilada como aditivo de papel para la resistencia. Se entiende una amplia variedad de materiales en expresiones como celulosa microfibrilada, nanocelulosa o celulosa desfibrilada.

25 Un entendimiento común es que la celulosa microfibrilada es una celulosa que se desfibrila, lo que significa que las microfibras individuales de una fibra que contiene celulosa se han separado parcial o totalmente la una de la otra.

Un procedimiento para producir fibras de celulosa desfibriladas es un tratamiento mecánico de celulosa en una extrusora de doble husillo como se describe en el documento WO 2010/149711. La celulosa microfibrilada de este procedimiento se usa para producir objetos tridimensionales que tienen una alta densidad de al menos 850 kg/m^3 . Además de este aspecto principal, se mencionan los documentos.

30 El documento WO 2011/051882 describe el procedimiento de fabricación de celulosa microfibrilada con la ayuda de un extrusor. En este procedimiento se agregan productos químicos modificadores, que modifican la superficie de las fibras y ayudan al procedimiento de desfibrilación. Otros compuestos químicos modificadores son los compuestos oxidantes como el peróxido de hidrógeno, el hipoclorito de sodio o el persulfato de amonio. Dado que estos compuestos oxidantes también reaccionan muy rápido con la celulosa microfibrilada y se consumen rápidamente en el procedimiento, no son adecuados en términos de estabilización a largo plazo de la celulosa microfibrilada.

35 También se conocen otros procedimientos de pretratamiento químico, como un pretratamiento por oxidación de las fibras de pulpa descrito por Saito et al. en Biomacromolecules, vol. 8, No. 8, 2007, pp. 2485-2491. Las fibras de pulpa se oxidan con un sistema mediado por radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) seguido de tratamiento mecánico. Este pretratamiento de oxidación convierte los grupos hidroxilo primarios de las celulosas en grupos carboxilato. Las nanofibras producidas típicamente tienen un ancho de aproximadamente 3-4 nm y una longitud de unas pocas micras.

40 El documento WO 2006048280 describe fibras mediante las cuales los aditivos se recubren o unen sobre la superficie de fibras de celulosa. Debido a que los aditivos están unidos a la fibra de celulosa, permanecen adheridos a las fibras en un grado sustancial incluso en suspensiones acuosas. Estas fibras tratadas sirven como sustrato para los aditivos tradicionales de fabricación de papel, a fin de mejorar la efectividad de los aditivos, reducir su consumo y disminuir la carga de CSB en las aguas residuales. Entre otros, los biocidas se mencionan como aditivos sin ninguna enseñanza adicional.

45 El documento WO 2001066600 (Hercules) describe una celulosa microfibrilar derivada que comprende un sustituyente que tiene carga catiónica, como por ejemplo mediante la presencia de grupos amina. Preferiblemente, la etapa de derivación implica la derivación de la celulosa con un reactivo de amina cuaternaria, de modo que la celulosa microfibrilar derivada incluye celulosa funcionalizada con amina cuaternaria. Esta derivación es el resultado del procedimiento de dos pasos. En una primera etapa, las fibras de una suspensión de pulpa con una longitud de fibra de 400 μm se modifican con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio. En la etapa posterior, la celulosa funcionalizada con amina se diluye a una concentración por debajo del 1 % y luego se procesa en un homogeneizador en presencia de una biocida.

55 El documento WO 2000047628 muestra un polisacárido microfibrilar que se deriva con sustituyentes que proporcionan funcionalidad electrostática y/o estérica, particularmente carga aniónica. En una primera etapa, un

polisacárido se modifica químicamente y en la segunda etapa del procedimiento, el producto recibido se diluye y se procesa en un homogeneizador en presencia de una biocida.

Debido a la gran cantidad de desfibrilación, la celulosa microfibrilada presenta una superficie significativamente mayor que la pulpa estándar y es significativamente más susceptible a la degradación por microorganismos (como bacterias y hongos). Este procedimiento de degradación conduce a una menor usabilidad y eficiencia de la celulosa microfibrilada en el procedimiento de fabricación del papel, ya que la celulosa microfibrilada contaminada es más difícil de dispersar y tiende a obstruir los filtros y tamices. Por lo tanto, es un objeto de la presente invención mejorar la estabilidad de la celulosa microfibrilada. Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar celulosa microfibrilada estabilizada capaz de almacenamiento en forma húmeda durante períodos de tiempo prolongados sin experimentar degradación microbiológica. Los documentos producidos con esto deben tener propiedades de resistencia. Estas propiedades de resistencia incluyen, en particular, la longitud de ruptura en seco, la fuerza de unión interna y la rigidez del papel.

Hemos encontrado que este objetivo se logra mediante un procedimiento de producción de composición de celulosa microfibrilada, en la cual la celulosa microfibrilada tiene una longitud promedio de fibra en el rango de 500 a 1300 μm y un porcentaje de longitud de fibra en la categoría $\leq 200 \mu\text{m}$ de al menos 15 %, obtenido sometiendo una mezcla acuosa que comprende de 30 a 70 % en peso de fibras que contienen celulosa a cizallamiento mecánico a una temperatura en el intervalo de desde $\geq 40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $\leq 120 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de al menos una biocida termoestable y otras especificaciones como se define en la reivindicación 1, es decir, donde las fibras que contienen celulosa se cizallan mecánicamente en un extrusor de un solo husillo, de doble husillo o cónico o con un refinador, en el que la longitud promedio de fibra es la longitud de fibra media ponderada en peso L_w determinada según el estándar Tappi T 271 y el porcentaje de longitud en la categoría $< 200 \text{ mm}$ se determina como se describe en el estándar Tappi T 271. La presente invención es además sobre la composición de celulosa microfibrilada obtenida en este procedimiento.

La presente invención se refiere además a un procedimiento de producción de papel, cartulina y cartón que comprende añadir la composición de celulosa microfibrilada a la pasta de papel.

Se prefiere un procedimiento de producción de composición de celulosa microfibrilada, en el que la celulosa microfibrilada tiene una longitud de fibra promedio en el intervalo de 500 a 1300 μm y al menos 15 % en peso de las fibras tiene una longitud de fibra $\leq 200 \mu\text{m}$, obtenida por someter una mezcla acuosa que comprende del 30 al 70 % en peso de fibras que contienen celulosa al cizallamiento mecánico a una temperatura en el intervalo de $\geq 40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $\leq 120 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de al menos una biocida termoestable.

La pasta de papel en el presente documento debe entenderse que se refiere a una mezcla de agua y material fibroso y que comprende, además, dependiendo de la etapa en el papel, el procedimiento de producción de cartón o cartón, la composición de celulosa microfibrilada, cargas opcionales y opcionalmente auxiliares de papel.

El contenido de materia seca del papel debe entenderse como el contenido de sólidos del papel, cartón y material fibroso según se determina utilizando el procedimiento de secado en horno de DIN EN ISO 638 DE.

En este documento, celulosa microfibrilada (MFC) se entiende que significa formas de celulosa en las que la celulosa microfibrilada tiene una longitud de fibra promedio en el rango de 500 a 1300 μm y el porcentaje de longitud en la categoría $< 200 \mu\text{m}$ es al menos 15 %.

En este documento, se entiende que la longitud promedio de la fibra es la longitud promedio de fibra ponderada en peso (L_w) determinada de acuerdo con el estándar T 271 de Tappi. El porcentaje de longitud en la categoría $< 200 \mu\text{m}$ se determina como se describe en el estándar Tappi T 271.

El material de partida para la celulosa microfibrilada es celulosa que contiene fibras que pueden ser fibras vírgenes y/o recuperadas. Las fuentes de fibra para uso en esta invención incluyen las siguientes: Se puede usar cualquier fibra de madera blanda o madera dura típicamente utilizada en la industria papelera, por ejemplo, pulpa mecánica, pasta química blanqueada y sin blanquear y también materiales fibrosos de plantas anuales. La pulpa mecánica incluye, por ejemplo, madera triturada, pulpa termomecánica (TMP), pulpa quimiotermomecánica (CTMP), madera triturada a presión, pulpa semiquímica, pulpa de alto rendimiento y pulpa mecánica refinada (RMP). Por ejemplo, se pueden usar pastas químicas de sulfato, sulfito y sosa. Las plantas anuales adecuadas para la producción de materiales fibrosos incluyen, por ejemplo, arroz, trigo, caña de azúcar y kenaf. Además, los materiales de desecho agrícola se pueden usar como material de partida, por ejemplo, cáscaras de avena o paja de trigo. Las pulpas también se pueden producir usando papel usado, usado solo o en mezcla con otros materiales fibrosos. El papel usado puede provenir de un procedimiento de destintado, por ejemplo, pulpa de contenedor corrugado viejo (OCC). Sin embargo, no es necesario someter el papel usado a un procedimiento de este tipo. Además, también es posible proceder de mezclas fibrosas formadas a partir de un material primario y reciclado.

Las fibras que contienen celulosa preferidas como material de partida son pasta química blanqueada, preferiblemente pasta kraft blanqueada, preferiblemente pasta kraft de madera blanda, y/o papel usado.

De acuerdo con una realización de la invención, la celulosa microfibrilada recibida se usa en un procedimiento de producción de papel. Para este uso de la celulosa microfibrilada, dichas fibras se prefieren como material de partida que son de la misma composición que la composición de pasta del papel.

5 Las fibras que contienen celulosa como material de partida pueden pretratarse antes de someterse al procedimiento de acuerdo con la invención. Tal pretratamiento puede incluir la eliminación de materiales tóxicos o no deseados, picado, molido de martillos o fijación del material, lavado, ya sea individualmente o en combinaciones de los mismos.

10 De acuerdo con la invención, las fibras que contienen celulosa como material de partida se cizallan mecánicamente como una mezcla en agua. Debido a la alta concentración de fibra, esta mezcla tiene la apariencia de una pulpa hidratada. El contenido sólido de la mezcla fibrosa es de 30 a 70 % en peso de la mezcla, preferiblemente de 40 a 60 % en peso, lo más preferiblemente de 50 a 60 % en peso.

La cizalla mecánica puede ocurrir con un extrusor de un solo husillo, cónico o de doble husillo o con un refinador. Se prefiere usar una extrusora de husillo doble.

Se prefiere una extrusora de husillo doble como se describe en el documento WO 2010/149711.

15 Un procedimiento preferido para el tratamiento de fibras que contienen celulosa en una composición que comprende celulosa microfibrilada se caracteriza porque el procedimiento comprende las etapas de

a) proporcionar fibras que contienen celulosa;

b) triturar dichas fibras que contienen celulosa hasta un tamaño de partícula adecuado;

c) mezclar solución/disolvente acuoso con dichas fibras que contienen celulosa para proporcionar una mezcla de fibras que comprende fibras que contienen celulosa;

20 d) alimentar dicha suspensión de fibras que comprende fibras que contienen celulosa en una etapa de cizallamiento que comprende un procedimiento de desfibrilación mecánica ejecutado usando una extrusora de husillo doble;

e) cizallar dicha suspensión de fibra con al menos el uso de dicho husillo doble de refinado, para proporcionar una composición que comprende microfibras de celulosa.

Etapas a) Se mencionan fibras que contienen celulosa adecuadas como materiales de partida anteriores.

25 Etapas b) Las fibras que contienen celulosa, por ejemplo, láminas de pasta de papel kraft de madera blanda, se muelen hasta un tamaño de partícula adecuado para alimentar la etapa de cizallamiento. La molienda se puede hacer, por ejemplo, con un molino de corte, una trituradora o un granulador. El tamaño de partícula preferido después de la etapa de molienda está en el intervalo de 2 a 40 mm.

30 Etapas c) Las fibras que contienen celulosa se mezclan (preferiblemente mientras se someten a la trituración gruesa) con una solución/disolvente acuoso, tal como agua corriente o agua desionizada. También es posible usar agua extraída del circuito de la máquina de papel. Dicha mezcla se puede realizar, por ejemplo, alimentando en seco las fibras que contienen celulosa en una máquina de husillo doble y añadiendo agua a través de puntos de dosificación a lo largo de la máquina de husillo doble. En una realización, el tratamiento del material a medida que pasa a lo largo de la máquina de husillo doble se varía en diferentes etapas. En una realización, las etapas incluyen el amasado del material y se proporciona otra etapa para restringir el flujo del material. La mezcla con la solución acuosa/disolvente/líquido puede realizarse por cualquier medio conocido por la persona experta, sin embargo, preferiblemente, la preparación de la mezcla de fibra se logra alimentando las fibras que contienen celulosa a un primer husillo doble que está equipado con agua (o vapor) sistema de alimentación, preferiblemente un sistema de alimentación del medidor. En el husillo doble, el líquido y las fibras que contienen celulosa se procesan en una pulpa. Preferiblemente, se aplica un husillo doble que gira en sentido contrario en esta etapa. En general, para el tratamiento de fibra se puede usar una máquina de procesamiento de husillo doble co-rotatorio a una velocidad de, por ejemplo, 250 RPM y en el rango de 400-600 RPM y una temperatura establecida de aproximadamente 50°, pero esta temperatura se puede variar de acuerdo con las fibras que se están tratando, dependiendo de la necesidad y velocidad de adición del líquido.

45 Etapas d) y e): en una siguiente etapa del procedimiento según la invención, la mezcla de fibras que contiene celulosa obtenida se alimenta a una etapa de cizallamiento que comprende un procedimiento de desfibrilación mecánica ejecutado usando una extrusora de husillo doble y refinado de dicha mezcla que comprende fibras que contienen celulosa con al menos el uso de dicha extrusora de husillo doble, para proporcionar una composición que comprende celulosa microfibrilada.

50 De acuerdo con la invención, la mezcla que comprende fibras que contienen celulosa se cizalla mecánicamente en presencia de al menos una biocida termoestable. La adición del biocida puede ser antes o durante la etapa de corte e). Si se agrega antes de la etapa de cizallamiento e), se agrega preferiblemente a la solución/disolvente acuoso que se usa para humectar el material de partida para el MFC. Cuando se agrega el biocida termoestable durante la etapa

e), se dosifica a través de una bomba de desplazamiento a una entrada en la primera zona de mezclado del extrusor de husillo. Preferiblemente, el biocida termoestable se agrega durante la etapa c).

5 El cizallamiento de las fibras que contienen celulosa se procesa a una celulosa microfibrilada que tiene una pureza de ≥ 60 SR. Se da preferencia a una celulosa microfibrilada que tiene un grado de refinado de ≥ 75 SR, especialmente de ≥ 80 SR. No existe un límite superior para la franqueza de la celulosa microfibrilada en términos de idoneidad, pero en general no es superior a 90 SR.

El cizallamiento de las fibras que contienen celulosa se realiza hasta que la celulosa microfibrilada tiene un área superficial BET de 20 a 100 m²/g. Se da preferencia al uso de material fibroso que tiene un área superficial BET de 30 a 60 m²/g.

10 El cizallamiento mecánico se realiza con una entrada de energía de 0,3 a 10 MWh/t, preferiblemente de 2 a 5 MWh/t de fibra seca.

En general, la temperatura durante el procedimiento de cizallamiento está en el intervalo de $\geq 40^{\circ}\text{C}$ a $\leq 120^{\circ}\text{C}$.

De acuerdo con la presente invención, el cizallamiento está en presencia de una biocida termoestable. Termoestable significa que más del 50 % del biocida permanece activo después del tratamiento mecánico.

15 Los biocidas son sustancias que controlan, es decir, matan o impiden el crecimiento de microorganismos tales como bacterias, hongos o algas. Los tipos de microorganismos encontrados en el procedimiento de fabricación de papel son bacterias aeróbicas y anaeróbicas, hongos (por ejemplo, levaduras y mohos) y sus esporas, así como algas.

20 Ejemplos de bacterias aeróbicas son *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus mycoides*, *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Beggiatoa*, *Citrobacter*, *Corynebacterium*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Flavobacterium*, *Gallionella*, *Kebsiella*, *Lepthotrix*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Sphaerotilus*, *Staphylococcus* y *Thiobacillus*. En particular, las especies bacterianas, como *pseudomonas*, se encuentran en la fuente de agua.

Ejemplos de bacterias anaeróbicas son *Clostridium*, *Desulfovibrio* y *Actinomicetos*.

Los ejemplos de levaduras incluyen *Candida*, *Geotrichum*, *Monilia*, *Thodotorula*, *Saccharomyces* y *Torula*.

25 Un ejemplo de un moho dentro de la familia *Hypomycetes* es *Aspergillus* y *Penicillium*. Otros ejemplos son *Alternaria*, *Fusarium*, *Phialophora*, *Phycomyces* y *Trichoderma*.

Los ejemplos de algas incluyen, *Asterionella*, *Navicula*, *Oscillatoria* y *Chlorococcus*.

30 Los biocidas termoestables preferidos se seleccionan del grupo que consiste en derivados de 2H-isotiazol-3-ona, glutaraldehído, piritiona y sus derivados, cloruro de benzalconio. Ejemplos de derivados de 2H-isotiazol-3-ona son metilisotiazolinona, clorometilisotiazolinona, octilisotiazolinona y benzisotiazolinona. Ejemplos de derivados de piritiona son piritiona sódica y dipiritiona.

Los biocidas termoestables preferidos se seleccionan del grupo que consiste en metilisotiazolinona, clorometilisotiazolinona, octilisotiazolinona, bencisotiazolinona, glutaraldehído, piritiona de sodio, cloruro de benzalconio.

35 La invención se refiere además al uso de la composición de celulosa microfibrilada descrita anteriormente en un procedimiento de preparación de papel, cartulina y cartón. De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento de preparación de papel, cartulina y cartón que comprende añadir a la pasta de papel la composición de celulosa microfibrilada descrita anteriormente y opcionalmente agregar a la pasta de papel uno o más aditivos para la fabricación de papel, y luego escurrir la pasta de papel en una pantalla en movimiento para formar una hoja y luego secar. La invención se refiere además al papel producido en este procedimiento.

40 La composición de celulosa microfibrilada de la presente invención se usa en la producción de papel de relleno, cartón y cartón. El procedimiento de la presente invención se usa además en la producción de papel, cartulina y cartón sin relleno. Específicamente, estos son papeles que contienen carga tal como, por ejemplo, impresión no revestida sin madera, papel para escribir o copiar y papeles sin revestir que contienen madera tales como, por ejemplo, papel de periódico reciclado o papeles SC para el sector de impresión offset o huecograbado.

45 Las fibras de la pasta de papel se tratan según la presente invención añadiendo una composición de celulosa microfibrilada de acuerdo con la invención a la pasta de papel en una concentración fibrosa de la pasta de papel en el intervalo de 20 a 40 g/l. Una concentración fibrosa de 20 a 40 g/l (que corresponde a una concentración fibrosa de 2 a 4 % en peso basado en el material fibroso) es típicamente lo que tiene la pasta gruesa en la producción de papel. La pasta gruesa se distingue de una pasta delgada, en lo sucesivo se entenderá que se trata de una concentración fibrosa en el intervalo de 5 a 15 g/l. Después del tratamiento con composición de celulosa microfibrilada, la pasta de papel se diluye con agua hasta una concentración fibrosa en el intervalo de 5 a 15 g/l.

La composición de celulosa microfibrilada se añade preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 10,00 % en peso, basado en la pasta de papel (sólidos). Se da preferencia a la adición de la celulosa microfibrilada en una cantidad de 1 a 7 % en peso, especialmente de 3 a 6 % en peso, basado en la pasta de papel (sólidos).

5 El tiempo durante el cual la composición de celulosa microfibrilada actúa sobre un material de reserva puramente fibroso/papel a partir de la adición a la formación de la hoja está por ejemplo en el intervalo de 0,5 segundos a 2 horas, preferiblemente en el intervalo de 15 segundos a 15 minutos y más preferiblemente en el rango de 30 segundos a 5 minutos.

10 Además de la composición de celulosa microfibrilada de acuerdo con la invención, se puede añadir un relleno al material fibroso. Los rellenos útiles incluyen cualquier pigmento típico de la industria papelera a base de óxidos metálicos, silicatos y/o carbonatos, especialmente pigmentos del grupo que consisten en carbonato de calcio, que puede usarse en forma de cal molida (GCC), mármol o carbonato de calcio precipitado (PCC), talco, caolín, bentonita, blanco satinado, sulfato de calcio, sulfato de bario y dióxido de titanio. También se pueden usar mezclas de dos o más rellenos.

15 La presente invención utiliza rellenos inorgánicos que tienen un tamaño medio de partícula (promedio Z) $\leq 10 \mu\text{m}$, preferiblemente en el rango de 0,3 a 5 μm y especialmente en el rango de 0,5 a 2 μm . El tamaño medio de partícula (promedio Z) generalmente se determina aquí para la carga inorgánica y también las partículas de la composición pulverulenta por el procedimiento de dispersión de luz cuasi-elástica (DIN-ISO 13320-1) usando un Mastersizer 2000 de Malvern Instruments Ltd.

20 Además de la composición de celulosa microfibrilada de acuerdo con la invención, opcionalmente se pueden añadir auxiliares de papel a la pasta de papel, generalmente a una concentración fibrosa de 5 a 15 g/l. Los auxiliares de papel convencionales incluyen, por ejemplo, agentes de encolado, agentes de resistencia en húmedo, adyuvantes de retención catiónicos o aniónicos basados en polímeros sintéticos y también sistemas duales, adyuvantes de drenaje, otros potenciadores de la resistencia en seco, abrillantadores ópticos, antiespumantes, biocidas y tintes de papel. Estos aditivos de papel convencionales se pueden usar en las cantidades habituales.

25 Los agentes de encolado útiles incluyen dímeros de alquilceteno (AKD), anhídridos alqueniilsuccínicos (ASA) y cola de colofonia.

30 Los auxiliares de retención útiles incluyen, por ejemplo, micropartículas aniónicas (sílice coloidal, bentonita), poliacrilamidas aniónicas, poliacrilamidas catiónicas, almidón catiónico, polietilenimina catiónica o polivinilamina catiónica. Además, es concebible cualquier combinación deseada de los mismos, por ejemplo, sistemas duales que consisten en un polímero catiónico con una micropartícula aniónica o un polímero aniónico con una micropartícula catiónica. Para lograr una alta retención de relleno, es aconsejable agregar los elementos de retención que se pueden agregar, por ejemplo, a la pasta delgada como a la pasta gruesa.

35 Los potenciadores de la resistencia en seco son potenciadores sintéticos de la resistencia en seco tales como polivinilamina, polietilenimina, poliacrilamida glioxilada (gPAM) o potenciadores naturales de la resistencia en seco, como el almidón.

40 La celulosa microfibrilada obtenible de acuerdo con el presente procedimiento muestra un rendimiento superior en su aplicación en un procedimiento de producción de papel, cartulina y cartón. El papel, cartulina y cartón resultante muestran buena resistencia a la tracción (ISO 1924-2), buena resistencia z-direccional (Tappi T 541) y buena resistencia al estallido (ISO 2758 e ISO 2759) incluso si la celulosa microfibrilada se almacenó durante una semana. Además, tienen un buen rendimiento en la prueba de compresión de tramo corto (SCT, ISO 9895) y la prueba de medio corrugado (CMT, ISO 7263).

Los ejemplos que siguen ilustran la invención. Los porcentajes informados en los ejemplos son en peso, a menos que se indique lo contrario.

45 El MFC se fabrica de acuerdo con el procedimiento y el equipo descritos en W02010/149711, ejemplo 3 pero con la adición del biocida.

Configuración de husillo doble

50 El procedimiento de acuerdo con la invención se ha realizado con un husillo doble de engranaje co-giratorio como sistema de refinación de husillo doble. En este ejemplo, el diámetro interior del barril fue de 24 mm, el diámetro exterior del husillo (OD) fue de 23,6 mm, el diámetro interior del husillo (DI) fue de 13,3 mm, la distancia entre las líneas centrales de los husillos fue de 18,75 mm, la inclinación es positiva con respecto a la rotación, aunque se pueden usar elementos negativos, y el diseño del husillo es de tipo bi-lobal. La configuración de este husillo doble se da en la Tabla 1 en el documento WO 2010/149711. La Tabla 1 proporciona el número y tipo de elementos de husillo de cada husillo en orden sucesivo desde el lado de entrada - lado superior de la tabla - hasta el lado de salida - lado inferior de la tabla - del husillo. De esta tabla se desprende que la relación L/D total del husillo es de
55 40:1 y que el diámetro de cada elemento de husillo es de 23,6 mm y el diámetro del cilindro es de 24 mm.

Tabla 1: Configuración del sistema de refinación de husillo doble

Los siguientes tipos de MFC fueron preparados:

Tabla 1: Tipos de MFC utilizados:

Nombre de muestra	Fuente de fibra (material de partida)	Contenido de humedad [%]	°SR - valor	Valor BET [m ² /g]	L _w [mm]	P _{1, ≤20 0µm} [%]
MFA-A	Pulpa de eucalipto blanqueada	49,5	85	65	770	16,3
MFC-B	Cartón de revestimiento de papel reciclado y de cartón corrugado viejo	48,3	90	59	800	18,8
MFC-C	Cáscaras de avena	49,7	15	72	650	22,1
MFC-D	Fibras de cáñamo	50,0	87	55	930	19,6
MFC-E	Paja de trigo	51,2	25	62	670	21,4

L_w: longitud promedio ponderada de fibra de acuerdo con la norma de Tappi T 271

P_{1, < 200µm}: porcentaje de longitud en la categoría ≤200 µm

5 Determinación del contenido de humedad: El MFC resultante se secó en un horno a 120 °C hasta peso constante.

La determinación del °SR-Valor siguió el procedimiento dado en ISO 5267-1 usando un dispositivo de medición Schopper-Riegler (Frank PTI).

Determinación del área superficial específica (valor BET):

10 El área superficial específica de la celulosa microfibrilada (valor BET) se obtiene mediante el siguiente procedimiento: se coloca una formulación acuosa de celulosa microfibrilada (suspensión, gel) sobre una frita y se lava con terc-butanol. La suspensión de terc-butanol resultante de celulosa microfibrilada se transfiere a continuación desde una frita a una placa de metal preenfriado (aprox. 0 °C) que tiene una cubierta de vidrio (liofilizador). La muestra se seca al vacío mientras se enfría durante la noche. El tert-butanol sublima lentamente, dejando la estructura de celulosa microfibrilada liofilizada. La celulosa microfibrilada sólida tipo esponja resultante se analiza por fisiorción de nitrógeno (medición en un analizador BET de superficie específica (Micromeritics ASAP 2420), la carga de N₂ en la superficie se traza frente a la presión parcial de N₂ y se evalúa mediante la teoría BET), liderando al área de la superficie de la muestra.

Descripción del procedimiento de prueba para la contaminación biológica:

20 Las muestras de MFC preparadas de acuerdo con la tabla 1 se almacenaron a temperatura ambiente en bolsas de plástico. Las muestras se analizaron por su bio contaminación según el siguiente procedimiento después de una, dos, cuatro y ocho semanas.

25 La muestra de MFC se dispersó en agua desionizada para dar una dispersión de fibra al 4 % en peso usando un dispersor de alto cizallamiento (Ultraturrax RW28 con agitador de disolventes R1302, Fa. IKA, 6000 rpm, 5 min, temperatura ambiente). 7,8 ml de la suspensión de fibra se distribuyeron uniformemente en un disco de Petri redondo (100 mm de diámetro), se llenó a 5 mm de altura con medio de cultivo basado en agar. Mediante el uso de diferentes medios, bacterias aeróbicas, bacterias reductoras anaerobias y de sulfato, mohos y levaduras pueden detectarse por separado.

Los agares enriquecidos se almacenan en una incubadora durante un tiempo determinado. Luego, el número de colonias en el medio de cultivo se evalúa visualmente con la ayuda de una balanza.

30 Tasa de crecimiento de bacterias

0= sin crecimiento

1= crecimiento mínimo; 1 a 10 colonias en todo el cultivo

2= crecimiento ligero; max. 100 colonias

ES 2 688 579 T3

3= crecimiento medio; max. 300-400 colonias

4= crecimiento parejo; colonias individuales aún visibles, >400 colonias

5= crecimiento fuerte; a muchas colonias para recuento, pero aún áreas descubiertas visibles

6= toda la superficie cubierta

5 Tasa de crecimiento de hongos:

0= sin crecimiento visible

X = crecimiento mínimo

XX = crecimiento ligero

XXX = crecimiento mediano

10 XXXX = crecimiento fuerte

Los resultados se dan en la tabla 2

Tabla 2: Prueba microbiológica de MFC inestabilizado

Duración	Muestra	MFC-A	MFC-B	MFC-C	MFC-D	MFC-E
1 semana	bacteria	3	4	3	3	3
2 semanas	bacteria	5	6	5	5	5
4 semanas	bacteria	6	6	6	6	6
8 semanas	bacteria	6	6	6	6	6
1 semana	hongos	0	0	0	X	0
2 semanas	hongos	X	XX	XX	XX	XX
4 semanas	hongos	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX
8 semanas	hongos	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX

15 En la siguiente etapa, se prepararon los mismos tipos de MFC, pero se agregó una biocida antes, durante o después de la etapa de extrusión. Cuando se añadió el biocida antes de la etapa de extrusión, se añadió al agua que se usó para humectar el material de base para el MFC. Cuando se añadió el biocida durante la etapa de extrusión, se dosificó mediante una bomba de desplazamiento a una entrada en la primera zona de mezclado del extrusor de husillo. Cuando se añadió el biocida después de la etapa de extrusión (estos ejemplos son para comparación), una muestra del MFC que se obtuvo después de la etapa de extrusión se colocó en un mezclador de laboratorio y el

20 biocida se añadió al material MFC, seguido por mezcla mecánica de los materiales por 5 min.

El material que contiene el biocida se almacenó luego a temperatura ambiente en una bolsa de plástico y se analizó para determinar el crecimiento antimicrobiano de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente después de 1, 4 y 8 semanas.

Se usaron los siguientes biocidas: Todos los componentes fueron formulaciones acuosas:

25 Octilisotiazolinona (OIT)

Glutaraldehído (GA)

Piritiona de sodio (NaP)

Cloruro de benzalconio (BAC)

30 Se hicieron las siguientes preparaciones. Las cantidades de componentes antimicrobianos se dan como partes por millón en peso por peso. La posición de dosificación muestra si la dosificación de la adición de biocida fue antes o

durante la etapa de cizallamiento e) (ambas de acuerdo con la invención) o después de la etapa de cizallamiento (no según la invención).

Tabla 3 Preparaciones de formulaciones MFC estabilizadas

ID de muestra	Tipo MFC	Adición de biocida ppm	Posición de dosificación
MFC-B-TB1	MFC-B	62 OIT + 1150 GA	Antes
MFC-B-TB2	MFC-B	225 OIT + 460 GA	Antes
MFC-B-TB3	MFC-B	185 OIT + 460 GA + 200 NaP	Antes
MFC-B-TB4	MFC-B	160 OIT + 200 NaP + 2000 BAC	Antes
MFC-A-TB1	MFC-A	62 OIT + 1150 GA	Antes
MFC-C-TB1	MFC-C	62 OIT + 1150 GA	Antes
MFC-D-TB1	MFC-D	62 OIT + 1150 GA	Antes
MFC-E-TB1	MFC-E	62 OIT + 1150 GA	Antes
MFC-B-TD1	MFC-B	62 OIT + 1150 GA	Durante
MFC-B-TD2	MFC-B	185 OIT + 460 GA + 200 NaP	Durante
MFC-B-TA1	MFC-B	62 OIT + 1150 GA	Después
MFC-B-TA2	MFC-B	225 OIT + 460 GA	Después
MFC-B-TA3	MFC-B	185 OIT + 460 GA +	Después
		200 NaP	Después
MFC-B-TA4	MFC-B	160 OIT + 200 NaP + 2000 BAC	Después

5 Los siguientes resultados se obtuvieron después del análisis de la actividad microbiana.

Tabla 4: Resultados de las pruebas microbiológicas de MFC estabilizado

ID de muestra	1 semana - bacterias	1 semana - hongos	4 semana - bacterias	4 semana - hongos	8 semana - bacterias	8 semana - hongos
MFC-BTB1	0	0	0	0	3	X
MFC-BTB2	0	0	1	X	3	XX
MFC-BTB3	0	0	2	X	4	XX
MFC-BTB4	0	0	1	0	3	X
MFC-ATB1	0	0	1	0	3	X
MFC-CTB1	0	0	1	0	3	X
MFC-DTB1	0	0	2	X	4	XX
MFC-ETB1	0	0	1	0	3	X
MFC-BTD1	0	0	1	0	3	X
MFC-BTD2	0	0	1	0	3	X
MFC-BTA1	0	0	2	X	4	XX
MFC-BTA2	0	0	3	XX	6	XXX

MFC-BTA3	0	0	2	XX	5	XXX
MFC-BTA4	0	0	2	X	4	XX

Como puede verse en la Tabla 4, la adición de las formulaciones de biocidas antes y durante la etapa de extrusión conduce a mejores resultados que la adición posterior.

Los resultados muestran que MFC puede estabilizarse eficazmente contra la degradación biológica con las formulaciones propuestas. Los productos combinados (bactericida + fungicida) son más adecuados que los sistemas de un solo componente.

Para ver el efecto en el procedimiento de fabricación de papel, se utilizó una prueba de dispersión y filtración. El material MFC se almacenó durante un tiempo definido a temperatura ambiente. Luego se añadió agua al material de MFC para dar una concentración de fibra seca del 1 % (por ejemplo, 20 g de MFC con un contenido de humedad del 50 % +980 g de agua). Esta mezcla se agitó durante 5 min usando un agitador de laboratorio de dispersión estándar. A continuación, la suspensión de MFC resultante se vertió a través de un tamiz pesado con un tamaño de malla de 1 mm. Se vertió 1,0 litro de suspensión MFC a través del tamiz. A continuación, el tamiz se secó a 120 °C durante 30 minutos y el material restante de MFC en el tamiz se midió pesando el tamiz después del secado y determinando el MFC depositado en el tamiz. El resultado de la prueba del tamiz se expresa entonces como porcentaje del MFC restante en el tamiz con respecto al material de fibra original presente en la muestra (= residuo del tamiz [%])

Tabla 5: Resultados de la prueba de filtración

Muestra	Tiempo de almacenamiento	Residuo de tamiz [%]
MFC-B	1 día	< 0,1
MFC-B	1 semana	0,2
MFC-B	4 semanas	2,7
MFC-B	8 semanas	12,3
MFC-B-TB1	1 día	< 0,1
MFC-B-TB1	1 semana	< 0,1
MFC-B-TB1	4 semanas	0,1
MFC-B-TB1	8 semanas	1,3

La Tabla 5 muestra que la estabilización microbiológica está realmente afectando a los resultados de filtración y, por lo tanto, tiene una influencia sobre la capacidad de funcionamiento en una máquina de papel.

Producción de papel

La composición de celulosa microfibrilada (estabilizada) se usó en la fabricación de papel (hoja de mano). Las hojas de mano que contienen MFC fueron hechas de papel reciclado por el siguiente procedimiento. Una mezcla de 95 % en peso de cartón reciclado y 5 % MFC fabricado con el mismo cartón se suspendió en agua con un contenido de sólidos del 4 % y se transformó en pulpa de laboratorio durante 20 minutos, después de lo cual la suspensión se diluyó al 0,3 % de sólidos. Se añadió polivinilformamida con un grado de hidrólisis del 20 % a la suspensión. La cantidad medida para la adición de polivinilformamida fue del 0,2 %, en base al contenido de sólidos de la suspensión de pasta de papel. Luego, se agregó 1 % de bentonita, basado en el contenido de sólidos de la suspensión de pasta de papel.

Las láminas se formaron según el procedimiento Rapid-Kothen (ISO 5269-2) con un peso de lámina de 100 g/m². Se midieron la resistencia a la tracción en seco (como longitud de rotura, procedimiento Tappi T 494 (ISO 1924-2) e índice de rotura (resistencia al estallido según ISO 2758 dividido por el gramaje).

Tabla 6: Prueba de las hojas de papel

Muestra de papel	Material base	Muestra MFC	Tiempo de almacenamiento MFC	Tracción [m]	Explosión [kPam ² /g]
P1	Cartón de revestimiento	MFC-B	1 semana	4590	3,31
P2	Cartón de revestimiento	MFC-B	8 semanas	3881	2,67
P3	Cartón de revestimiento	MFC-B-TB1	1 semana	4578	3,32
P4	Cartón de revestimiento	MFC-B-TB1	8 semanas	4467	3,15

La Tabla 6 muestra que la estabilización microbiológica también afecta las propiedades de resistencia del papel del papel fabricado con MFC estabilizado. Resultados de MFC estabilizado en papel con mayor fuerza de papel.

- 5 Se prepararon muestras de MFC-B en la extrusora de husillo doble usando diferentes biocidas añadidos antes de la etapa de extrusión. Octilisotizolinona y glutaraldehído se agregaron en combinación durante la misma ejecución. La temperatura del barril del extrusor enfriado con agua se controló en diez zonas durante el procedimiento de extrusión usando termoelementos incrustados en los bloques de barril de metal. El material se pasó a través del extrusor dos veces con una absorción de energía de 1,1 MWh/t por paso. Las muestras se tomaron antes del extrusor y después de cada pasada. La cantidad de biocida activo restante se midió en cada muestra. La Tabla 7 muestra las temperaturas medidas en los bloques del barril durante la extrusión y la cantidad de biocida encontrada en el material.
- 10

Tabla 7: Termoestabilidad de biocidas

Biocida	BAC		OIT		G		NaP	
Biocida después de extrusor [ppm]	970		60		790		43	
Pass	1	2	1	2	1	2	1	2
T2 [°C]	36	41	36	42	36	42	35	41
T3 [°C]	37	41	36	42	36	42	32	41
T4 [°C]	66	70	65	69	65	69	60	69
T5 [°C]	60	63	60	63	60	63	56	63
T6 [°C]	48	52	46	55	46	55	42	53
T7 [°C]	48	52	48	54	48	54	43	68
T8 [°C]	63	68	64	68	64	68	56	68
T9 [°C]	37	42	38	42	38	42	27	42
T10 [°C]	31	34	35	33	35	33	23	34
T11 [°C]	26	30	27	30	27	30	21	31
Biocida después de extrusión [ppm]	870	850	60	50	720	650	31	23

ES 2 688 579 T3

% biocida no degradado	90 %	88 %	100 %	83 %	91 %	82 %	72 %	53 %
------------------------	------	------	-------	------	------	------	------	------

Se puede ver que todos los biocidas mantienen más del 50 % de actividad después de dos pases.

La temperatura en los bloques de barril enfriados alcanza hasta 70 °C, pero se puede suponer que el material extruido tiene una temperatura incluso mayor, ya que no hay contacto directo con los elementos térmicos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de producción de composición de celulosa microfibrilada, en el que la celulosa microfibrilada tiene una longitud de fibra promedio en el intervalo de 500 a 1300 μm y un porcentaje de longitud de fibra en la categoría $\leq 200 \mu\text{m}$ de al menos 15 %, obtenida sometiendo una mezcla acuosa que comprende del 30 al 70 % en peso de fibras que contienen celulosa para cizallamiento mecánico a una temperatura en el intervalo de $\geq 40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $\leq 120 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de al menos una biocida termoestable,
- en el que las fibras que contienen celulosa se cizallan mecánicamente en un extrusor de un solo husillo, de doble husillo o cónico o con un refinador,
- 10 en el que la longitud promedio de la fibra es la longitud L_w de la fibra promedio ponderada en peso determinada de acuerdo con el estándar T 271 de Tappi y el porcentaje de longitud en la categoría $< 200 \mu\text{m}$ se determina como se describe en el estándar T 271 de Tappi.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las fibras que contienen celulosa son pulpa química blanqueada y/o papel usado.
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que las fibras que contienen celulosa se cizallan mecánicamente en un extrusor de doble husillo.
4. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que la celulosa microfibrilada tiene un grado de refinado de $\geq 60 \text{ SR}$.
5. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que la celulosa microfibrilada tiene un área superficial BET de 20 a 100 m^2/g .
- 20 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el cizallamiento mecánico se realiza con una entrada de energía de 0,3 a 10 MWh/t de fibra seca.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el que el biocida se selecciona del grupo que consiste en derivados de 2H-isotiazol-3-ona, glutaraldehído, piritiona y sus derivados, cloruro de benzalconio o combinaciones de los mismos.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que el biocida se selecciona del grupo que consiste en metilisotiazolinona, clorometilisotiazolinona, octilisotiazolinona, bencisotiazolinona, glutaraldehído, piritiona de sodio, cloruro de benzalconio.
9. Composición de celulosa microfibrilada obtenida en un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8.
- 30 10. Procedimiento de producción de papel, cartulina y cartón que comprende añadir a una pasta de papel la composición de celulosa microfibrilada de acuerdo con la reivindicación 9, y opcionalmente añadir a la pasta de papel uno o más aditivos para la fabricación de papel, y luego escurrir la pasta de papel en un tamiz móvil para formar una hoja y luego secar.