

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19	ES	NUMERO	4680971	10	A1
22		FECHA DE PRESENTACION			

## PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			D21H		

64	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PAPEL CELULOSICO.	

71	SOLICITANTE (ES)
AMERICAN CYANAMID COMPANY.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Wayne, State of New Jersey, EE.UU. de A.	

72	INVENTOR (ES)
Richard Barkman Wasser; John Andrew Sedlak.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.	

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar papel celulósico de una resistencia en seco mejorada, y para mejorar el régimen de drenaje de una suspensión acuosa de fibras de celulosa para hacer papel, en el procedimiento de la elaboración de papel. Mas particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento en donde se agrega una solución de celulosa en un solvente seleccionado, a la suspensión acuosa de fibras de celulosa para hacer papel, se precipita en dicha suspensión, se asocia con las fibras para la elaboración de papel en dicha suspensión y se lleva en el papel resultante en donde efectúa mejoras en la resistencia en seco.

Las fibras celulósicas para hacer papel en un ambiente acuoso apropiado, son de naturaleza aniónica. Los polímeros solubles en agua de naturaleza catiónica son esenciales para la celulosa aniónica y pueden unirse a la misma para impartir una resistencia en seco mejorada al papel hecho a partir de la misma. El alumbre, que es fuertemente catiónico, es esencial para la celulosa aniónica y puede impartir una carga catiónica a la celulosa, de manera que los polímeros aniónicos se unirán también a las fibras celulósicas y efectuarán mejoras en la resistencia en seco. En ambientes en donde están presentes los licores formadores de pulpa agotados, la naturaleza aniónica de dichos licores interfiere con la unión de los polímeros catiónicos y aniónicos a las fibras celulósicas para la elaboración de papel suspendidos con el resultado de que es difícil de lograr la resistencia en seco mejorada en el papel formado y las mejoras en la resistencia en seco disminuyen a medida que se incrementa el contenido de licor de formación de pulpa agotado. Para muchas aplicaciones

de papel, es deseable utilizar suspensiones acuosas de fibras  
celulósicas, en donde están presentes licores de formación de  
pulpa agotados para hacer el papel utilizado. Debido a la pre  
5 sencia de licor para formación de pulpa agotado en la suspen  
sión acuosa de las fibras celulósicas para hacer papel, y las  
dificultades para impartir una resistencia en seco mejorada  
bajo tales condiciones, continúa existiendo la necesidad de  
procedimientos para mejorar la resistencia en seco de papel  
celulósico que permanezcan inafectados en presencia o ausen  
10 cia de licores de formación de pulpa agotados en la suspen  
sión acuosa de las fibras celulósicas para hacer papel, a par  
tir de las cuales se hace el papel. La provisión de dicho pro  
cedimiento satisfacería una vieja necesidad y constituiría un  
avance notable en la técnica.

15 De conformidad con la presente invención, se  
proporciona un procedimiento para proporcionar un papel celu  
lósico de una resistencia en seco mejorada que comprende for  
mar una suspensión acuosa de fibras celulósicas para hacer pa  
pel. Agregar a la suspensión bajo agitación una cantidad efec  
20 tiva de una celulosa disuelta en un solvente seleccionado del  
grupo que consiste de paraformaldehído-sulfóxido de dimetilo,  
dióxido de nitrógeno-dimetilformamida, y cadoxen a manera de  
proporcionar una celulosa precipitada; mantener la suspensión  
bajo agitación hasta que ocurra la asociación de la celulosa  
25 precipitada y dichas fibras celulósicas para la elaboración  
de papel; formar una banda de dichas fibras para la elabora  
ción de papel y la celulosa precipitada asociada; y secar la  
banda resultante.

30 El procedimiento de la presente invención pro  
porciona un papel celulósico de una resistencia en seco mejo-

rada sobre el papel similar preparado sin aditivo y en los casos preferidos también proporciona un drenaje mejorado de las fibras durante la formación de papel. El procedimiento es efectivo sobre una amplia escala de valores de pH y los contenidos de licor de formación de pulpa agotados. La cantidad efectiva de celulosa disuelta es pequeña y de esta manera económica, debido a la pequeña adición de celulosa disuelta, la cantidad de solvente de celulosa presente en la suspensión es insuficiente para disolver o hinchar las fibras celulósicas elaboradoras de papel. Ya que la celulosa disuelta precipita y se asocia con la celulosa para la elaboración de papel por medios físicos, el procedimiento no depende de la sustantividad iónica o del empleo de alumbre.

Para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención, se prepara primero una suspensión acuosa de fibras celulósicas para la elaboración de papel, de conformidad con procedimientos convencionales. Las fibras celulósicas para la elaboración de papel, útiles en el procedimiento de la presente invención, incluyen por ejemplo pulpa kraft blanqueada y sin blanquear, pulpa química, pulpa semiquímica, pulpa de madera molida, así como también mezclas de las mismas. Incluye un empleo preferido las fibras kraft no blanqueadas, las pulpas semiquímicas y sus mezclas. Las diversas pulpas útiles, pueden tener licores de formación de pulpa agotados, asociados con las mismas, ya que el procedimiento de la presente invención, es efectivo en tal presencia.

Después de que se ha preparado una suspensión acuosa adecuada de fibras celulósicas para la elaboración de papel, como se indicó, el procedimiento de la presente invención, requiere de la adición de una cantidad efectiva de una

celulosa disuelta, a las mismas, disolviéndose la celulosa en un solvente seleccionado de paraformaldehído-sulfóxido de dimetilo, dióxido de nitrógeno-dimetilformamida y cadoxen.

5 En términos generales, una cantidad efectiva de celulosa disuelta que va a agregarse, será aquella cantidad que proporciona de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5,0 por ciento en peso de celulosa precipitada, con base en el peso en seco de las fibras celulósicas para la elaboración de papel. Los aditivos de celulosa disueltos particulares que son útiles, se describen mas completamente en la presente a 10 continuación. La celulosa disuelta se agrega a la suspensión con agitación, a manera de proporcionar celulosa precipitada a través de toda la suspensión. La celulosa disuelta puede agregarse en cualquier momento conveniente en el procedimiento para la elaboración de papel en donde se agregan convencionalmente otros agentes de reforzamiento. En las modalidades 15 preferidas, la celulosa disuelta se agrega entre el cofre de la máquina y la caja de cabeza.

20 Pueden utilizarse diversos tipos de celulosa para preparar la solución de celulosa en los solventes especificados. Incluyen celulosas adecuadas por ejemplo, madera molida, madera blanda, madera dura, algodón, lino, yute, alfa-celulosa, y celulosa regenerada. Son útiles los tipos tanto blanqueados como no blanqueados. Incluyen tipos preferidos el 25 algodón, la alfa-celulosa, el kraft de madera blanda blanqueado y el kraft de madera dura blanqueado. Típicamente, dichos tipos de celulosa tienen pesos moleculares de 10.000 a 1.000.000. En términos generales, el peso molecular de la celulosa empleada para preparar la solución de celulosa, variará de aproximadamente 25.000 a 500.000, prefiriéndose los va- 30

lores mas regulados.

Se obtiene una celulosa disuelta particularmente efectiva, disolviendo celulosa de algodón o alfa-celulosa en una mezcla de sulfóxido de dimetilo y paraformaldehído, como se describe en Sulfóxido de Dimetilo (Paraformaldehído):  
5 Un Solvente de no Degradación para la Celulosa, D. Johnson y otros, Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposia, No. 2, parte III, 1976. Otros solventes incluyen una solución de dióxido de nitrógeno en dimetilformamida y  
10 óxido de cadmio en etilendiamina acuosa, la última siendo comúnmente conocida como cadoxen.

En términos generales, la celulosa disuelta estará presente en solución en un solvente adecuado a una concentración de aproximadamente 1 por ciento en peso. Generalmente, las concentraciones mas elevadas son demasiado viscosas para utilizarse convencionalmente mientras las concentraciones inferiores no necesariamente involucran mas solvente.  
15 La concentración útil es aquella que proporciona una viscosidad conveniente para utilizarse y variará con el peso molecular de la celulosa disuelta. Se proporcionan en los ejemplos que siguen los procedimientos específicos para preparar soluciones útiles de celulosa natural disuelta.  
20

La cantidad particular de la celulosa disuelta que va a agregarse a la suspensión acuosa, como se indicó anteriormente, es de aproximadamente 0,01 a 5,0 por ciento en peso, con base en el peso en seco de las fibras en suspensión.  
25 Las cantidades preferidas están generalmente en la escala de aproximadamente 0,05 y 1 por ciento en peso, en la misma base. La cantidad de celulosa disuelta que va a agregarse, variará  
30 dependiendo de la pulpa empleada en la elaboración de papel,

del grado de mejoras asociadas, de la naturaleza de los agentes adicionales empleados y similares. En cualquier caso, la cantidad de celulosa disuelta que va a agregarse es una cantidad que es efectiva para proporcionar las mejoras deseadas.

5                    Después de que se agrega la celulosa disuelta a la suspensión acuosa de las fibras celulósicas para la elaboración de papel, la suspensión resultante se mantiene bajo agitación, a una temperatura en la escala de aproximadamente 10° C. a aproximadamente 60° C., hasta que la celulosa disuelta agregada se precipita y se asocia con las fibras celulósicas para elaborar papel. En términos generales, la precipitación y la asociación de la celulosa disuelta agregada tendrá lugar rápidamente, aunque no instantáneamente. Por lo tanto, debe dejarse pasar suficiente tiempo para la precipitación y la asociación de la celulosa disuelta agregada. Cuando la celulosa disuelta se agrega preferiblemente en forma lenta, tal como durante un período de tiempo de dos minutos, generalmente la suspensión necesita únicamente agitarse durante un minuto adicional o menos. Si se hacen adiciones más rápidas de la celulosa disuelta, son generalmente deseables tiempos más prolongados para mantener la suspensión bajo agitación, tales como hasta varios minutos. En los casos, cuando se utiliza para formaldehído:sulfóxido de dimetilo como el solvente para la celulosa disuelta, el pH de la suspensión debe estar a un valor de 5,5 a más elevada para asegurar la precipitación y asociación rápidas, pero cuando se utilizan los otros solventes para la celulosa disuelta, dicha provisión no es necesaria. Sin la provisión de pH en el caso de paraformaldehído:sulfóxido de dimetilo, la precipitación ocurrirá pero requerirá de períodos excesivos de tiempo a valores de pH inferiores a apro

10

15

20

25

30

aproximadamente 5,5.

Después de que la suspensión se ha mantenido bajo agitación durante un tiempo suficiente para precipitar y asociar la celulosa precipitada con las fibras celulósicas para hacer papel, la suspensión resultante se conforma a una banda mediante procedimientos convencionales, y la banda así formada se seca mediante procedimientos convencionales, esto es, a 115° C., durante aproximadamente 1,5 minutos.

El procedimiento de la presente invención es particularmente efectivo para hacer papel que involucra pulpas que contienen niveles variables de licores de formación de pulpa agotados, residuales. Por ejemplo, el procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo en forma efectiva con licor negro agotado del procedimiento de formación de pulpa kraft, o de los licores de formación de pulpa semiquímicos agotados de los procedimientos de formación de pulpa con licor crudo o semiquímico, de sulfito, neutro. Estos licores agotados que contienen ligninas degradadas aniónicas, interfieren con los agentes aniónicos a catiónicos para el drenaje o la resistencia en seco. El procedimiento de la invención da resultados mejorados con fibras celulósicas en suspensión acuosa, independientemente del contenido de sólidos de licor de formación de pulpa agotado normalmente encontrado. Se ha logrado una mejora en la resistencia en seco y en el drenaje sobre una escala de concentración de sólidos de licor de formación de pulpa agotado, de 0 a 25 por ciento en peso, con base en el peso en seco de las fibras celulósicas para elaborar papel.

Aunque el procedimiento de la presente invención es efectivo para proporcionar mejoras de drenaje y de resis-

tencia en seco, sin la necesidad de alumbre u otros aditivos, tales aditivos convencionales pueden agregarse si se desea.

La invención se ilustra mas completamente mediante los ejemplos siguientes en donde todas las partes y porcentajes están en peso a menos que se especifique de otra manera.

#### EJEMPLO 1

Lo siguiente ilustra el procedimiento para preparar una celulosa disuelta mediante el empleo de sulfóxido de dimetilo y paraformaldehído.

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml. equipado con un agitador mecánico, se coloca 1,0 g. de celulosa de algodón (papel filtro Cualitativo Whatman No. 1) contornada a piezas cuadradas de aproximadamente 1,25 cm., 100 ml. de sulfóxido de dimetilo y 2,5 - 5,0 g. de paraformaldehído. La mezcla, abierta a la atmósfera, se sumerge en un baño de aceite a 130 - 135° C., y se agita durante 5 - 15 minutos para efectuar la disolución de la celulosa. La solución se diluye entonces con sulfóxido de dimetilo para llevar la concentración a 0,1 %, con base en el peso en seco de la celulosa de algodón.

#### EJEMPLO 2

Lo siguiente ilustra el procedimiento para preparar una celulosa disuelta mediante el empleo de dióxido de nitrógeno y dimetilformamida.

El gas dióxido de nitrógeno se hace pasar lentamente a 100 g. de dimetilformamida a temperatura ambiente, de manera que la solución gana 3,0 g. de peso durante un período de media hora. La solución verde oscura se coloca entonces en

un matraz Erlenmeyer de 125 ml. equipado con agitación mecánica y se agregan 1,04 g. de celulosa de algodón (papel filtro cualitativo No. 1 Whatman) contorneado a cuadros de aproximadamente 1,25 cm. La mezcla, abierta a la atmósfera, se agita a temperatura ambiente durante aproximadamente dos horas para efectuar la disolución de la celulosa. Antes de empleo, la solución se diluye a 0,1 %, con base en el peso en seco de la celulosa de algodón, con dimetilformamida.

### EJEMPLO 3

Lo siguiente ilustra el procedimiento para preparar una celulosa disuelta en una mezcla de óxido de cadmio y etilendiamina. La mezcla se conoce generalmente como cadoxen.

En un matraz de fondo redondo estriado, de un litro, equipado con agitador mecánico y termómetro de inmersión, se colocan 252 g. de etilendiamina (previamente destilada a 116,0 - 116,7° C.) y 648 g. de agua desionizada. La solución se agita vigorosamente en un baño de hielo - agua, y se agregan 90,0 g. de óxido de cadmio pulverizado durante 90 minutos, y mientras se mantiene la temperatura a 1 - 4° C. La agitación se continúa durante 24 horas a aproximadamente 1° C. La mezcla se deja calentar a temperatura ambiente y los sólidos se separan mediante centrifugación. Durante el almacenamiento en el refrigerador y a temperatura ambiente durante varios días, se forma y se sedimenta un precipitado en el fondo; éste se separa mediante decantación. El análisis de la solución mediante absorción atómica muestra que la concentración de cadmio es de 5,6 % en volumen.

A 729 g. de la solución, se agregan 91 g. de

hidróxido de sodio 327 normal en 28 % de etilendiamina para dar cadoxen que contiene 5,0 % de cadmio y 28 % de etilendiamina, y 0,35 molar en hidróxido de sodio.

5 En un matraz Erlenmeyer de 250 ml. equipado con agitador magnético, se colocan 100 g. de cadoxen y 0,20 g. de celulosa de algodón (papel filtro cualitativo Whatman No. 1) torneado en piezas cuadradas de aproximadamente 125 cm. El matraz se tapa y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 7 horas y cuarto para efectuar una disolución casi completa de la celulosa. Antes de empleo, la solución se diluye con cadoxen al 0,1 % con base en el peso en seco de la celulosa de algodón.

10

#### EJEMPLO 4

15 Lo siguiente ilustra el efecto en la resistencia en seco y en el drenaje de pulpa de papel kraft sin blanquear, utilizando concentraciones diferentes de una celulosa no disuelta, cuando se agrega a la pulpa a una consistencia de 25 %.

20 La pulpa kraft no blanqueada se refina en un batidor Valley a 510 ml. de Liberación Normal Canadiense, a una consistencia de 2,5 %. A esta pulpa se agregan 200 partes por millón de  $SO_4^{2-}$ , utilizando sulfato de sodio, con base en el volumen total y 4,0 % de sólidos de licor negro, con base en el peso en seco de la fibra, obtenida como una solución al

25 12,9 % de los lavadores de pulpa, de un molino de pulpa kraft. El pH se disminuye a 9 utilizando ácido sulfúrico diluido, y después se agrega 0,75 % de alumbre con base en el peso en seco de la fibra, y el pH se ajusta a 6,5.

Para simular el agua recirculada, se prepara

agua de dilución agregando 200 ppm de  $\text{SO}_4^{=}$ , utilizando sulfato de sodio, y suficiente licor negro para llevar la concentración de sólidos de licor negro a 1,33 g/l. El pH se ajusta entonces a 6,5 con ácido sulfúrico diluido.

5 A una carga de 800 g. de 2,5 % de pulpa, se agrega mientras se agita una solución de celulosa disuelta preparada mediante el procedimiento del Ejemplo 1, durante un período de dos minutos, y las cantidades indicadas en el cuadro que sigue. La agitación se continúa durante 1 minuto después  
10 de que la adición de celulosa disuelta se completa. Durante la adición de la celulosa disuelta y la agitación subsecuente, la celulosa disuelta precipita y se asocia con las fibras celulósicas suspendidas. La pulpa se diluye entonces a una consistencia de 0,5 % utilizando el agua de dilución preparada,  
15 llevando la concentración de sólidos de licor negro total a 25 %, con base en el peso en seco de la fibra celulósica. La pulpa se agita entonces un minuto adicional.

La pulpa se divide entonces en alícuotas. Se hace una determinación de liberación y tres hojas de prueba  
20 de 5,5 g. utilizando una máquina de lámina de prueba Noble & Wood. Se hace una medición de liberación con 1 litro de pulpa de 0,5 % de consistencia, utilizando un Probador de Liberación Normal Canadiense. Esta medida es idéntica a la norma TAPPI T227, excepto que se utiliza una pulpa de 0,5 % de consistencia en lugar de una de 0,3 %. El agua de dilución para  
25 el molde laminado de la máquina de lámina de prueba, contiene 200 ppm de  $\text{SO}_4^{=}$ , utilizando sulfato de sodio. Las láminas de prueba se prensan en húmedo utilizando pesos de uno y medio, y secados al tambor a 115,5° C. durante 1,5 minutos. Las lámi  
30 nas de prueba se acondicionan entonces a 22,7° C. y a una hume

dad relativa de 50 %.

Los resultados son los siguientes:

Muestra	Celulosa disuelta agregada <sup>1</sup>	Liberación <sup>2</sup>	Unión interna Scott <sup>3</sup>	Resistencia al estallido <sup>4</sup>
1a	Modelo <sup>5</sup>	530	1,6	4,81
b	Modelo <sup>6</sup>	470	1,2	5,00
2	0,1	490	1,7	5,18
3	0,2	555	2,3	5,24
4	0,3	575	2,9	5,01
5	0,5	615	4,1	4,85

1) %, con base en el peso en seco de la fibra.

2) ml. Norma TAPPI T227 excepto una consistencia de 0,5 % en lugar de 0,3 %

3) m-g/cm<sup>2</sup>

4) kg/cm<sup>2</sup>, Norma TAPPI T403

5) El modelo de muestra 1a se refiere a las Muestras 4 y 5.

6) El modelo de muestra 1b se refiere a las muestras 2 y 3.

#### EJEMPLO 5

El siguiente ejemplo ilustra el empleo de una celulosa disuelta cuando se agrega a una pulpa a una consistencia de 0,5 %. Esta es típica de la consistencia encontrada en un molino de papel después de la bomba de abanico y antes de la formación de la lámina. Se utilizó una concentración de sólidos de licor negro de 25 %, con base en el peso de la fibra seca, la cual es representativa de un molino que tiene una pulpa pobremente lavada.

Se repite el procedimiento del ejemplo 4, excepto que se agrega la celulosa disuelta a la pulpa después de que se diluya a una consistencia de 0,5 %. El agua de dilución

contiene 1,33 g/l de sólidos de licor negro y 200 ppm de  $SO_4^{=}$ . El licor negro adicional lleva a la concentración de licor negro total con relación al peso de la fibra en seco a 25 %.

Los resultados son los siguientes:

5	Muestra	Celulosa disuelta agregada <sup>1</sup>	Liberación <sup>2</sup>	Unión interna Scott <sup>3</sup>	Estallido <sup>4</sup>
	1	Modelo	495	1,51	5,2
	2	0,1	510	2,37	5,6
	3	0,2	520	2,64	6,3
	4	0,3	535	2,66	6,0
10	5	0,5	575	3,52	6,0

1) %, con base en el peso en seco de la fibra

2) ml., Norma TAPPI T227, excepto una consistencia de 0,5 % en lugar de una de 0,3 %

3) m-g/cm<sup>2</sup>

4) kg/cm<sup>2</sup>, Norma TAPPI T403

15

#### EJEMPLO 6

Lo siguiente ilustra el efecto sobre el drenaje y la resistencia en seco del empleo de concentraciones diferentes de sólidos de licor negro.

20

Se repite el procedimiento del ejemplo 4, excepto que se agrega celulosa disuelta a la pulpa, después de que se diluya una consistencia de 0,5 %.. Se agrega el licor negro y el alumbre, y el pH se ajusta para cada carga individual, justamente antes de la adición de la celulosa disuelta.

Los resultados son los siguientes:

Muestra	Sólidos de licor negro agregados <sup>1</sup>	Celulosa disuelta agregada	Libera <sup>2</sup> ción	Unión interna Scott <sup>3</sup>	Resistencia al estallido <sup>4</sup>
1a	0	0	465	1,53	5,49
b	0	0,25	535	2,41	6,54
2a	5	0	500	1,32	5,29
b	5	0,25	540	2,52	6,53
3a	10	0	485	1,34	5,16
b	10	0,25	550	3,12	6,58
4a	15	0	495	1,65	5,32
b	15	0,25	555	2,35	6,62
5a	20	0	495	1,55	5,27
b	20	0,25	555	3,42	6,28
6a	25	0	480	1,89	5,37
b	25	0,25	525	2,87	6,41

- 1) %, con base en el peso en seco de la fibra
- 2) ml., Norma TAPPI T227 excepto una consistencia de 0,5 % en lugar de uno de 0,3 %
- 3) m-g/cm<sup>2</sup>
- 4) kg/cm<sup>2</sup>, NORMA TAPPI T403

#### EJEMPLO 7

Lo siguiente ilustra el efecto de utilizar alfa-celulosa como la fuente de una solución de celulosa disuelta.

Se repite el procedimiento del ejemplo 4, excepto que se prepara la celulosa disuelta a partir de alfa-celulosa.

Los resultados son los siguientes:

Muestra	Cantidad de celulosa disuelta aguada <sup>1</sup>	Liberación <sup>2</sup>	Unión interna Scott <sup>3</sup>	Resistencia al estallido <sup>4</sup>
1	Modelo	470	1,28	5,09
2	0,1	475	1,32	5,22
3	0,2	520	1,80	5,71
5 4	0,3	540	2,14	5,76

1) %, con base en el peso en seco de la fibra.

2) ml., Norma TAPPI T227, excepto una consistencia de 0,5 %, en lugar de una de 0,3 %.

3) m-g/cm<sup>2</sup>.

4) kg/cm<sup>2</sup>, Norma TAPPI T403.

10

#### EJEMPLO 8

Lo siguiente ilustra el empleo de una solución de celulosa disuelta para mejorar el drenaje y la resistencia a la trituración en plano del medio de corrugación.

15

El medio de corrugación comercial hecho de un suministro kraft no blanqueado y semiquímico, se vuelve a transformar en pulpa en un batidor Valley y se refina a una consistencia de 2,9 %, a 180 ml. de Liberación de Norma Canadiense. Se agrega suficiente licor de formación de pulpa agotado del procedimiento de transformación en pulpa semiquímico, a la pulpa, para llevar la concentración de sólidos de licor agotado a 3 g. por litro, que es equivalente a 12 % de sólidos de licor agotado con base en el peso en seco de la fibra. El pH se ajusta entonces a 8,5.

20

25

Las cargas de esta pulpa se diluyen entonces a una consistencia de 0,5 % con agua desmineralizada que contie

ne 200 ppm de  $SO_4^{=}$ , utilizando sulfato de sodio. El sulfato de sodio se agrega para simular los electrolitos disueltos normalmente encontrados en el agua del procesado del molino del medio de corrugación.

5 El pH de cada carga se ajusta entonces como se describe en el cuadro siguiente. Se agrega entonces una solución de celulosa disuelta preparada mediante el procedimiento del ejemplo 1, como una solución al 0,1 % a la pulpa, y se mezcla durante un minuto.

10 Se hacen medidas de liberación y de las láminas de prueba, de conformidad con el procedimiento descrito en el ejemplo 4. Las láminas de prueba se acondicionan y se prueban para una base en peso y una prueba de medio corrugado (CMT) de conformidad con el Procedimiento de Norma TAPPI T809su-66.

15 Los resultados son los siguientes:

Muestra	Celulosa disuelta agregada <sup>1</sup>	pH de la pulpa	Liberación <sup>2</sup>	Prueba de medio corrugado <sup>3</sup>
1	Modelo	4,0	310	21,33
2	0,3	4,0	315	25,10
3	0,3	5,0	290	25,69
20 4	0,3	6,0	260	26,92
5	0,3	7,0	510	29,87
6	0,3	8,0	475	20,79
7	0,3	8,5	480	22,29
8	Modelo	8,5	250	20,83

25 1) %, con base en el peso en seco de la fibra.

2) ml.

3) kg., Procedimiento Normal TAPPI T809su-66.

#### EJEMPLO 9

Lo siguiente ilustra el efecto en el drenaje y la resistencia en seco, utilizando pulpa de madera como la fuente de la celulosa disuelta.

Se repite el procedimiento del ejemplo 4, excepto que la celulosa disuelta se prepara a partir de las pulpas de madera enlistadas a continuación.

Los resultados son los siguientes:

Tipo de celulosa disuelta	Celulosa disuelta agregada <sup>1</sup>	Liberación <sup>2</sup>	Unión interna Scott <sup>3</sup>	Resistencia al estallido <sup>4</sup>
Modelo	0	465	1,40	4,93
kraft del pi no del sur blanqueado	0,1 0,2 0,3	486 500 525	1,51 1,72 1,74	5,48 5,20 5,70
kraft de madera dura del sur blanqueado	0,1 0,2 0,3	465 485 500	1,19 1,26 1,68	5,14 5,16 5,28
Toalla de papel blanqueado	0,1 0,2 0,3	480 515 540	1,57 1,78 1,82	5,04 5,46 5,60

1) %, con base en el peso en seco de la fibra.

2) ml., Norma TAPPI T227 excepto una consistencia de 0,5 % en lugar de uno de 0,3 %.

3) m-g/cm<sup>2</sup>.

4) kg/cm<sup>2</sup> Norma TAPPI T403.

5) Marathon Kompact<sup>(R)</sup> No. 836, Marathon Paper Co.

EJEMPLO 10

Lo siguiente ilustra el efecto en la resistencia en seco y el drenaje de una celulosa disuelta obtenida di solviendo celulosa de algodón en una mezcla de dimetilformamida y dióxido de nitrógeno.

El procedimiento del ejemplo 4 se repite excepto que se prepara celulosa disuelta mediante el procedimiento del ejemplo 2. Se agrega suficiente licor negro a la pulpa para llevar la concentración de sólidos de licor negro total a 17 % con base en el peso en seco de las fibras de celulosa. El pH se reajusta a 6,5 después de la adición de la celulosa disuelta.

Los resultados son los siguientes:

Muestra	Celulosa <u>di</u> suelta agre gada <sup>1</sup>	Liberación <sup>2</sup>	Unión interna Scott <sup>3</sup>	Resistencia al estalli- do <sup>4</sup>
1	0	450	1,70	4,50
2	0,3	520	2,77	4,93

1) %, con base en el peso en seco de la fibra.

2) ml., Norma TAPPI T227 excepto 0,5 % de consistencia en lugar de 0,3 %.

3) m-g/cm<sup>2</sup>.

4) kg/cm<sup>2</sup> Norma TAPPI T403.

EJEMPLO 11

Lo siguiente ilustra el efecto en la resistencia en seco y en el drenaje de una celulosa disuelta obtenida disolviendo celulosa de algodón en una mezcla de óxido de cad

mio y etilendiamina. Esta mezcla se conoce generalmente en la técnica como cadoxen.

5 Se repite el procedimiento del ejemplo 4, excepto que se prepara la celulosa disuelta mediante los procedimientos del ejemplo 3. Coincidiendo con la adición de la celulosa disuelta, se agrega una solución al 50 % de  $H_2SO_4$ , para mantener el pH en 6,5.

Los resultados son los siguientes:

Muestra	Celulosa disuelta agregada <sup>1</sup>	Liberación <sup>2</sup>	Unión interna Scott <sup>3</sup>	Resistencia al estallido <sup>4</sup>
10 1	Modelo	465	1,80	5,64
2	0,2	460	2,52	5,84
3	0,3	420	2,18	6,26

1) %, con base en el peso en seco de la fibra.

2) ml. Norma TAPPI T227 excepto una consistencia de 0,5 % en lugar de una de 0,3 %.

15 3) m-g/cm<sup>2</sup>.

4) kg/cm<sup>2</sup>, Norma TAPPI T403.

#### EJEMPLO 12

20 Lo siguiente ilustra las viscosidades de los diversos tipos de celulosa disuelta en una mezcla de sulfóxido de dimetilo y formaldehído.

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, La solución se diluye entonces con sulfóxido de dimetilo a 0,1 % de celulosa en peso. Se mide en cuanto a su viscosidad una muestra de 20 ml., a 25° C. Se utiliza un viscosímetro Brook-

field Modelo LVT con un adaptador ultrabajo a 30 rpm.

Los resultados son los siguientes:

	<u>Tipo de celulosa disuelta</u>	<u>Viscosidad, cp</u>
	celulosa de algodón	12,7
5	alfa celulosa	6,1
	kraft de pino del sur blanqueado	4,2
	kraft de madera dura del sur blanqueado	3,0
	Toalla de papel blanqueado <sup>1</sup>	

1) Marathon Kompact<sup>(R)</sup> No. 836, Marathon Paper Co.

10

### EJEMPLO 13

Lo siguiente ilustra el efecto de la celulosa disuelta sobre las fibras de papel celulósicas blanqueadas.

15

Las fibras de papel celulósicas blanqueadas se preparan a partir de una mezcla de 50/50 de kraft de pino del sur de madera blanda y un kraft del sur de madera dura, batiendo las puntas separadamente en un batidor Valley, aproximadamente a 500 ML. de Liberación Normal Canadiense y mezclándolas después entre sí. La mezcla de la pulpa se diluye con agua desmineralizada a una consistencia de 0,5 %. Se toman

20 alícuotas, y se ajusta el pH mostrado en el cuadro siguiente y después se agrega 0,3 % de celulosa disuelta, con base en peso de la fibra en seco, como una solución al 0,1 %. La celulosa disuelta se prepara de conformidad con el ejemplo 1. Se preparan hojas de prueba, una libre y tres de 5,5 g. de conformidad con el ejemplo 4.

25

Los resultados son los siguientes:

Muestra	Celulosa disuelta agregada <sup>1</sup>	pH de la pulpa	Libera <sup>2</sup> ción	Unión interna <sup>3</sup> Scott	Resistencia al estallido <sup>4</sup>
1	Modelo	4	440	1,13	4,66
2	0,3	4	420	1,15	4,58
3	0,3	5	365	1,32	5,08
4	0,3	6	365	1,34	4,80
5	0,3	7	540	2,49	5,01
6	0,3	8	545	2,10	4,94
7	Modelo	8	390	1,15	4,90

1) %, con base en el peso en seco de la fibra.

2) ml., Norma TAPPI T227 excepto una consistencia de 0,5 % en lugar de una de 0,3 %.

3) m-g/cm<sup>2</sup>.

4) kg/cm<sup>2</sup>, Norma TAPPI T403.

#### EJEMPLO COMPARATIVO A

Para verificar el hecho de que el agente efectivo del procedimiento de la presente invención es celulosa precipitada de la celulosa disuelta agregada y no el solvente de celulosa, se llevaron a cabo los siguientes experimentos.

Se preparó como sigue una gran cantidad del solvente utilizado para preparar la celulosa disuelta utilizada en el ejemplo 5: a un matraz equipado con un agitador mecánico, se agregan 1.000 g. de sulfóxido de dimetilo y 5 g. de paraformaldehído. La mezcla, abierta a la atmósfera, se sumergió en un baño de aceite a 130 - 135° C. y se agitó durante 15 minutos. Resultó una solución que contiene únicamente una cantidad muy pequeña de sólidos no disueltos. Se siguió enton

ces el procedimiento del ejemplo 5, excepto que en lugar de la cantidad de solución de celulosa disuelta agregada en cada muestra del ejemplo 5 a la suspensión de pulpa, se agregó una cantidad similar del solvente sólo, como se preparó anteriormente.

5

Los resultados fueron los siguientes:

Muestra	Sulfóxido de dimetilo: Paraformaldehído agre- gado <sup>1</sup>	Libera- ción <sup>2</sup>	Unión in- terna <sup>3</sup> Scott	Estalli- do <sup>4</sup>
1	Modelo	500	1,59	5,22
2	22	485	1,74	5,57
3	44	505	1,80	5,42
4	66	505	1,63	5,44
5	110	505	1,57	5,22

10

1) ml., el volumen es igual a aquel agregado para el mismo número de muestra que en el ejemplo 5.

2) ml. Norma TAPPI T227, excepto una consistencia de 0,5 % en lugar de 0,3 %.

15

3) m-g/cm<sup>2</sup>.

4) kg/cm<sup>2</sup>, Norma TAPPI T403.

20

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1a.- Procedimiento para la obtención de un papel celulósico, con resistencia en seco mejorada, caracterizado porque comprende formar una suspensión acuosa de fibras celulósicas para elaborar papel; agregar a dicha suspensión, una cantidad efectiva de una celulosa disuelta en un solvente seleccionado del grupo que consiste de paraformaldehído-sulfóxido de dimetilo, dióxido de nitrógeno-dimetilformamida y cadoxen, a manera de proporcionar una celulosa precipitada; mantener la suspensión bajo agitación hasta que ocurra la asociación de la celulosa precipitada y dichas fibras celulósicas para la elaboración de papel; formar una banda de dichas fibras para elaborar papel, y la celulosa precipitada asociada; y secar la banda resultante.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la celulosa se disuelve en una solución de paraformaldehído-sulfóxido de dimetilo.

3a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la celulosa disuelta es algodón.

4a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la celulosa disuelta es algodón.

5a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la celulosa disuelta se agrega en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,01 a 5,0 % en peso de celulosa disuelta, con base en el peso en seco de dichas fibras de celulosa para la elaboración de papel.

6a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque están presentes sólidos de licor de procesamiento agotados en dicha suspensión acuosa de las fibras celulósicas para elaborar papel.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas fibras celulósicas para elaborar papel son pulpa kraft no blanqueada.

5 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque están presentes sólidos de licor negro en dicha suspensión acuosa de las fibras celulósicas para elaborar papel.

10 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas fibras celulósicas para elaborar papel son un suministro de medio de corrugación.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas fibras celulósicas para la elaboración de papel son fibras celulósicas blanqueadas de una mezcla de kraft de madera blanda/madera dura.

15 11ª.- Procedimiento para la obtención de un papel celulósico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid 14 FEB. 1979

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. M. GONZÁLEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmador J. Suarez Diaz

