

223089

223089



JUL 1955

21 JUL 1955

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de SOCIETE POUR L'AMELIORATION ET LE DEVELOPPEMENT DES
PROCEDES INDUSTRIELS "SADEPI", entidad tangerina, establecida en
29, rue Grotius, Tanger, por:

"PROCEDIMIENTO DE DELIGNIFICACION Y BLANQUEO DE FIBRAS
CELULOSICAS"



1951

- 2 -

223089

La presente invención tiene por objeto la delignificación y blanqueo de fibras celulósicas, caracterizados por el hecho de que se trata estas fibras en suspensión acuosa por cloratos metálicos en presencia de un catalizador.

Este procedimiento se aplica a las fibras celulósicas tales como se encuentran en los vegetales de toda naturaleza, o bien a las fibras que ya han sufrido un primer tratamiento parcial de delignificación con otros medios. Tiene por objeto obtener por el mismo medio un simple blanqueo de estas mismas fibras celulósicas. Estos resultados pueden obtenerse simultáneamente o sucesivamente, o bien intercalando otros tratamientos en las fibras celulósicas.

Se entiende aquí por delignificación toda alteración causada a la lignina contenida en las fibras vegetales celulósicas por los cloratos activados, con objeto de que esta lignina sea soluble u obtener con ellos productos de oxidación solubles en medio alcalino, neutro o ácido.

Por blanqueo, se entiende aquí toda variación de color realizada directa o indirectamente en las fibras celulósicas por el mismo medio. El procedimiento objeto de la presente invención puede pues ser empleado para aislar las fibras celulósicas de los vegetales de no importa que naturaleza, o formar parte de no importa que proceso de blanqueo.

En la realización del procedimiento conforme a la presente invención, se puede añadir al clorato activado por el catalizador un iniciador que favorece provocar



la reacción. Se puede utilizar como iniciador, ya sea un ácido, ya sea cloro disuelto en agua, ya sea incluso una pequeña cantidad de hipoclorito.

35 Se puede suponer que la acción de los cloratos activados, tal como se practica en los procesos conforme a la invención, tiene por efecto engendrar bixido de cloro ClO_2 en estado nascente, agente bien conocido de delignificación y blanqueo. Pero esta explicación no limita en absoluto el alcance de la invención. No obstante, dada
40 la simplicidad de la exposición será la que se adopte en lo que sigue.

Este procedimiento, mientras que asegura la delignificación, sirve a la obtención de celulosa semi-química, es decir de fibras celulósicas que provienen de una primera materia vegetal cualquiera y parcialmente delignificada y separadas sucesivamente por medios mecánicos. De
45 preferencia, se emplea para el blanqueo de fibras celulósicas aún fuertemente lignificadas, tales como las celulosas semi-químicas, o las celulosas llamadas "kraft" o de no importa que tipo de fibras celulósicas. En estas
50 operaciones de delignificación o blanqueo, el procedimiento puede emplearse, ya sea como fase intermedia, ya sea como fase final, ya sea en combinaciones con otros tratamientos a los que las fibras celulósicas pueden someterse al efecto de obtener una pasta blanqueada.
55

Se ha propuesto ya emplear bixido de cloro como agente de delignificación o blanqueo. Este ClO_2 se obtiene :

60 - ya sea en un lugar distinto de donde se efectúa el tratamiento de las fibras celulósicas y, de este hecho



223089

no en estado naciente ;

- ya sea directamente en presencia de las fibras
celulosicas y en estado naciente.

65 No obstante, en este último caso, el ClO₂ se ob-
tiene a partir de cloritos.

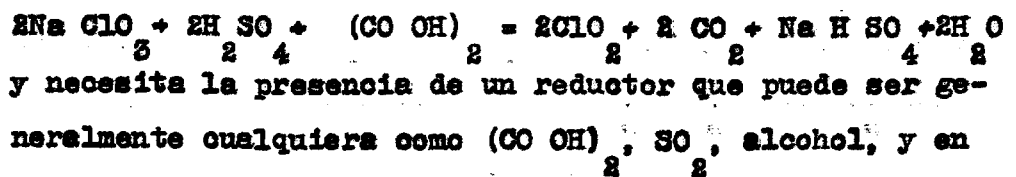
Ahora bien, estas sales como por ejemplo el NaClO₂,
se fabrican a su vez industrialmente a partir del bio-
xido de cloro, producto que es necesario preparar previa-
mente.

70 Estos cloritos tan solo representan así que un me-
dio práctico pero caro para transportar y emplear el
ClO₂ que, en estado gaseoso, es muy explosivo y de una
aplicación difícil.

75 En el procedimiento objeto de la presente invención
el bioxido de cloro por el contrario se obtiene directa-
mente, en presencia de fibras celulosicas a partir de
cloratos alcalinos o alcalino-terrosos, como por ejemplo
el Na ClO₃, primeras materias mucho menos caras que los
cloritos.

80 La obtención del ClO₂ a partir de un clorato metá-
lico alcalino o alcalino-terroso, por ejemplo del Na ClO₃
tiene lugar por desplazamiento del ácido clorico H ClO₃
del Na ClO₃ por un ácido cualquiera capaz de efectuar
este desplazamiento, seguido de la reducción de este áci-
do clorico por un reductor como el ácido oxálico, SO₂ o
85 neutros.

La reacción típica puede ser descrita así :





determinados casos incluso H Cl.

95 La presente invención se diferencia de los procedimientos anteriores primero por el hecho de que los cloratos se emplean directamente en contacto con las fibras en tratamiento. Este impone concentraciones de reactivos muy diferentes de las de los procedimientos anteriores.

100 La presente invención se diferencia igualmente de los procedimientos anteriores por el hecho de que permite el no emplear reductores especiales, ya que el clorato activado opera en presencia de las fibras celulósicas en tratamiento, las que hacen función de reductor por el simple hecho de que constituyen el producto que se desea oxidar. Bien entendido, se puede aplicar el procedimiento
105 objeto de la invención añadiendo un reductor, pero esta adición no es necesaria.

Las concentraciones de clorato y de reductor empleadas en los procedimientos anteriores para liberar el ClO₂ son muy importantes. Alcanzan por ejemplo, de 400
110 a 600 gramos de clorato de sosa por litro y concentraciones de ácido del mismo orden de grandezza.

115 Estas concentraciones son incompatibles, ya sea por razones económicas como por razones que conciernen a la estabilidad de las fibras en tratamiento, con el empleo directo de los cloratos.

Las cantidades de ClO₂ utilizadas en la práctica para las operaciones de delignificación según el invento son en efecto como máximo de 6 a 9%, es decir corresponden a 10-15% de Na ClO₂ con relación al peso seco de la
120 materia tratada. Tendremos cuando esta materia esté repre-



JUL

223089

125 sentada por una suspensión acuosa a 5% de densidad por ejemplo, soluciones que contienen inicialmente un máximo de 5 a 7% grs./litro por clorato. (En las industrias que tratan las pastas celulósicas se llama densidad o consistencia (consisteney) la relación del peso total de la suspensión con el peso de la materia en tratamiento considerada seca). El clorato al consumirse en la reacción, su concentración va disminuyendo en el transcurso del tratamiento. Es no obstante esencial, para obtener un buen rendimiento, que las soluciones puedan aún actuar cuando la concentración en clorato tan solo sea del orden de 0,5 gr/litro por ejemplo. Ahora bien, esto es lo que la presente invención permite precisamente obtener.

135 En el caso de operaciones limitadas al blanqueo, las cantidades de clorato empleadas pueden valorarse hasta aproximadamente una quinta parte de las indicadas mas arriba y, de este hecho, las concentraciones quedan reducidas aproximadamente 1 gr./litro inicialmente y a menos de 0,1 gr./litro al final de la reacción.

145 Además, es necesario cuando el procedimiento objeto de la invención se aplica a fibras celulósicas, que las reacciones puedan desarrollarse en condiciones de acidez temperatura y tiempo, de naturaleza a no comprometer la estabilidad de estas fibras. Estas condiciones quedan definidas por la experiencia práctica : acidez correspondiente a un pH no inferior a 1,5, temperatura inferior a 150°, tiempo no superior a 12 horas. Tiempos comprendidos entre 12 y 24 horas tan solo son admisibles para vegetales no delignificados.

150



165 Las condiciones de acidez citadas corresponden a la presencia como máximo de 2-3 gramos de ácido por litro de suspensión por ejemplo de ácido sulfurico, cuando las suspensiones de las fibras celulosicas tienen la densidad de 10% mientras que concentraciones inferiores son suficientes para densidades inferiores.

Según el procedimiento de la invención estas condiciones pueden respetarse gracias al empleo de catalizadores determinados.

160 En la realización de la presente invención, se añade a la suspensión de fibras celulosicas la cantidad necesaria de clorato, por ejemplo Na ClO_3 y se añade igualmente a la suspensión celulosica acuosa el o los catalizadores. Los catalizadores utilizados o utilizables están de preferencia formados por iones, con frecuencia metálicos, que tengan la capacidad de formar compuestos de distintos grados de oxidación. Estos elementos pueden ser por ejemplo, Mn, Fe, Sn, Co, Cr, Ce, V, B, Cu, W, U, Mo, Ag, Ni, y otros, es decir elementos que tengan la facultad de formar óxidos en detrimento del oxígeno sustraído al clorato. Estos óxidos pueden tener una acción en las fibras celulosicas en cuyo contacto se encuentran, reconstituyendo así un compuesto menos oxidado.

165

170

175 Según una forma preferente del invento, se utiliza un catalizador que contenga vanadium. Un catalizador a base de vanadium y estaño, dá excelentes resultados.

Todo ocurre como si la reacción se realizara directamente entre el clorato y los elementos lignificados contenidos en las fibras celulosicas.

180 La cantidad de clorato empleada depende de la canti-



JUL 1907

223089

dad de lignina contenida en la materia tratada y de los
 tratamientos ulteriores envisajeados, según los datos re-
 velados por la experiencia. En efecto, la operación cuyo
 objeto final es el blanqueo, se completa normalmente por
 un tratamiento posterior al realizado con el clorato, por
 ejemplo con hipocloritos o peróxidos, Se puede igualmente
 empezar el blanqueo por tratamientos corrientes y termi-
 narlo con la ayuda de clorato según el invento. El empleo
 de una mayor cantidad de clorato permite reducir las can-
 tidades de reactivos empleadas en los tratamientos ulte-
 riores y vice-versa.

El procedimiento según la invención permite obtener,
 para el mismo grado de blanco, un rendimiento en peso
 mas elevado en pasta blanqueada y viscosidades superiores
 a las que se obtenian con los procedimientos de blanqueo
 en los que no se utilizaba el clorato.

Los ejemplos que a continuación se describen, que
 no tienen ningún caracter limitativo, indican modos de
 realización de la presente invención.

EJEMPLO 1.

100 gramos de paja convenientemente cortada en pe-
 dazos de una longitud de 3-4 cm. aproximadamente, se po-
 nen en suspensión en 500 grs. de agua conteniendo 12 gr.
 de clorato de sodium al que se añade 1 g. de H₂SO₄ y un
 catalizador compuesto de una mezcla de sal de vanadium y
 estaño, por ejemplo : 0,06 gr. de V₂O₅ y 0,025 gr. de
 SnCl₄. La suspensión se mantiene a una temperatura que
 no sea superior a 100° hasta la disipación del clorato,
 agitando , lo que puede realizarse en 8-10 horas a la
 temperatura de 90°C., y el producto obtenido extraido con



223089

Na OH se lava y puede separarse en fibras mediante el empleo de aparatos conocidos. La pasta obtenida tiene un indice de blanqueo (Tappi T 219 - M 48) de 6-8 y puede blanquearse seguidamente por medios conocidos.

215

EJEMPLO 2.-

100 gramos de celulosa semi-quimica de conifero con un indice de blanqueo de 12,5 se ponen en suspension acuosa en dos litros de agua fria. Se ha añadido 1 gr. de HCl y 5 grs. de Na ClO₃ y 0,02 gr. de NH₄ VO₃ + 0,01 g. de Sn O₂, siempre agitando. La suspension se ha calentado despacio y mantenido, agitando, a una temperatura de 65^o durante 6 horas. La celulosa se ha lavado luego con agua a 40^oC, ligeramente alcalina con Na OH, dando una pasta cuyo indice de blanqueo es de 1,00. Esta pasta puede luego blanquearse por medios conocidos.

220

225

EJEMPLO 3.

100 gramos de celulosa kraft con un indice de blanqueo 12,5 se han tratado de manera idéntica a la del ejemplo 2. Se ha obtenido una pasta con un indice de blanqueo de 1,50.

230

EJEMPLO 4.

100 gramos de celulosa al bisulfito procedente de femillus con un indice de blanqueo de 7,00 se han tratado de manera idéntica a la indicada en el ejemplo 2, con 2,5 gr. de Na ClO₃, 0,01 de NH₄ VO₃, 0,005 de SnO₂ y 0,5 gr. de HCl. Se ha obtenido una pasta con un indice de blanqueo de 0,5.

235

EJEMPLO 5.

100 gramos de celulosa al bisulfito procedente de coniferos con un indice de blanqueo de 8 se han tratado

240



223089

como en el ejemplo 2, con 2,2 g. de Na ClO₃, 0,45 g. de HCl, 0,009 g. de NH₄VO₃ y 0,0045 g. de SnO₂. Se ha obtenido una pasta con un indice de blanqueo de 1.

EJEMPLO 6.

245

100 gr. de la misma celulosa al bisulfito que en la indicada en el ejemplo 4 precedente de fuillus con un indice de blanqueo de 7 se han puesto en suspensión en 1 litro de agua fria.

250

Se les han añadido 1 g. de H₂SO₄ y 2,5 g. de Na ClO₃. Se ha añadido a la suspensión 0,03 gr. de acetato de cobalto y 0,01 gr. de óxido de plata. Se ha calentado la suspensión a 70° y mantenida a esta temperatura agitando durante 6 horas. La celulosa se ha lavado luego con agua alcalina (ligeramente) por Na OH. La pasta obtenida presentaba un indice de blanqueo de 2,00.

255

EJEMPLO 7.

260

100 gr. de celulosa al bisulfite con un indice de blanqueo de 8, se han tratado como en el ejemplo 2, con 2,2 gr. de Na ClO₃, 0,70 gr. de H₂SO₄ y 0,09 gr. de NH₄VO₃. Se ha obtenido una pasta con un indice de blanqueo de 1,00.

EJEMPLO 8.

265

100 gramos de celulosa al bisulfite, se han blanqueado por medios conocidos de blanqueo sin recurrir a cloritos o a ClO₂ hasta una blancura de 76 GE conservando al propio tiempo una viscosidad satisfactoria. La pasta blanqueada se pone en suspensión en 1 litro de agua y se añade 1 gr. de Na ClO₃, 0,01 gr. de VO₂ y 0,5 gramos de H₂SO₄. Se calienta la pasta a 70° y esta temperatura se mantiene 6 horas con ligera agi-

270



223089

tación. Se obtiene una pasta con una blancura de 87 GE y con una viscosidad de alrededor 90% de la viscosidad inicial.

EJEMPLO 9.

275

Una pasta Kraft cuyo indice originario de blanqueo era de 15,5 tan solo fué posible blanquear por un simple tratamiento con 10% de cloro activo en estado de hipoclorito por falta de aparejado. La pasta tan solo ha alcanzado por este medio una blancura de 62 GE ya

280

que el empleo de mayores cantidades de hipoclorito habria ulteriormente reducido la viscosidad, de la pasta en cuestión, lo que se consideraba como indeseable.

285

100 gramos de la misma pasta se han tratado como en el ejemplo 8 y se ha obtenido una blancura de 78 conservando al propio tiempo a la viscosidad un valor que alcanza el 90% del valor de origen.

290

En los ejemplos precedentes la suspensión de pasta conteniendo una cantidad determinada de clorato en presencia de un catalizador se ha convertido ácida por adición de cantidades determinadas de ácido. La presente invención puede no obstante utilizarse como iniciador del cloro en solución acuosa.

EJEMPLO 10.

295

100 gr. de celulosa Kraft con un indice de blanqueo de 12,75 se han puesto en suspensión en 0,5 litros de agua fria a la que se añade 3 gr. de clorato de sosa y 0,020 gr. de V O .

2 5

300

Se añade entonces a la suspensión 0,5 litros de agua que contiene en solución 3 gr. de cloro. La suspensión mantenida siempre en agitación se calienta a



223089

305 70^a y se mantiene a esta temperatura hasta desaparición del clorato empleado lo que exige alrededor de 3 a 5 horas. Se obtiene una pasta que, después de un lavado alcalino con 2 % de Na OH, posee un índice de blanqueo de 0,3.

En lugar de emplear agua de cloro, se puede emplear cloro gaseoso inyectado en la suspensión acuosa.

EJEMPLO 11.

310 100 gr. de pasta al bisulfito con un índice de blanqueo de 15,00, se ponen en suspensión en 0,5 litros de agua y tratados de igual manera que en el ejemplo 10. Se obtiene una pasta que, después tratamiento, con 1% de cloro activo en estado de hipoclorito de sosa, llega a un grado de blancura de 87,00 GE.

EJEMPLO 12.

315 100 gramos de pasta de bisulfito previamente blanqueada como en el ejemplo 8 se tratan de igual manera que en el ejemplo 10, salvo que la cantidad de clorato a emplear es de 0,75 gr., la del catalizador de 0,005 g. y la del cloro elemental de 0,5 gr. Se obtiene una pasta que tiene una blancura comprendida entre 85 y 90 GE conservando al propio tiempo una viscosidad satisfactoria.

325 Se puede realizar la presente invención añadiendo como iniciador a la suspensión de pasta que contiene clorato y catalizador, una cierta cantidad de hipoclorito de sosa comercial, como lo demuestra el ejemplo siguiente.

EJEMPLO 13.

330 100 gramos de pasta de Kraft, teniendo un índice



223089

335 de blanqueo de 12,75, se ponen en suspensión en 1 litro de agua a la que se añade 3 gr. de clorato de sosa y 0,02 gr. de $V O$. Se añade entonces 3 gr. de cloro activo en estado de hipoclorito de sosa comercial. La suspensión se calienta a 70^o agitando y esta temperatura se mantiene durante 3-4 horas. Se obtiene una vez efectuado el lavado con agua fría, una pasta con un índice de blanqueo de 2,00.

340 Diversos tratamientos pueden realizarse en estas mismas fibras celulósicas, intercalando lavados u otros tratamientos.

345 Es evidente además, que las condiciones prácticas de aplicación del procedimiento dependen de la naturaleza de la materia celulósica sometida al tratamiento, como de los tratamientos que esta primera materia haya sufrido antes del preconizado por la presente invención. Por lo tanto, el escoger este o aquel catalizador o reductor entre los indicados mas arriba, debe determinarse por la experiencia. Todos los reactivos utilizados para la aplicación de la presente invención pueden añadirse separadamente y en el momento del empleo en las suspensiones acuosas de fibras celulósicas a tratar. No obstante, se puede mezclar previamente el clorato y los catalizadores.

355 La presente invención según queda indicada en la presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia con fecha 24 de Julio 1954 a nombre de la Sociedad Francaise du Xylon, 68 avenue des Champs Elysées en Paris, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre la Propiedad Industrial.

360



223089

N O T A

En resumen : la PATENTE DE INVENCION, cuyo registro se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes :

365

1ª.- Procedimiento de delignificación y blanqueo de fibras celulósicas, caracterizado por el hecho de que se tratan estas fibras en suspensión acuosa por cloratos metálicos en presencia de un catalizador.

370

2ª.- Procedimiento de delignificación y blanqueo de fibras celulósicas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el clorato utilizado es un clorato alcalino o alcalino-terroso, de preferencia clorato de sodium Na ClO .

375

3ª.- Procedimiento de delignificación y blanqueo de fibras celulósicas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las suspensiones celulósicas tratadas tienen un pH superior a 1,5 de las densidades (consistency) inferiores o iguales a 20% y la duración del tratamiento no excede a 24 horas a una temperatura no superior a 150ª.

380

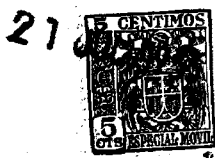
4ª.- Procedimiento de delignificación y blanqueo de fibras celulósicas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se utiliza un catalizador conteniendo por lo menos un elemento que tenga la capacidad de formar compuestos a distintos grados de oxidación.

385

390

5ª.- Procedimiento de delignificación y blanqueo de fibras celulósicas, según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene vanadium.

223089



395 62.- Procedimiento de delignificación y blanqueo de fibras celulosicas, según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene vanadium y estaño.

72.- Procedimiento de delignificación y blanqueo de fibras celulosicas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se añade igualmente a la suspensión acuosa de fibras celulosicas, un iniciador que favoreza el comienzo de la reacción.

400 82.- Procedimiento de delignificación y blanqueo de fibras celulosicas, según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el iniciador es cloro disuelto en agua.

405 92.- Procedimiento de delignificación y blanqueo de fibras celulosicas, según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el iniciador es un ácido por ejemplo el ácido sulfurico o el ácido clorhidrico.

410 102.- Procedimiento de delignificación y blanqueo de fibras celulosicas, según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el iniciador es una pequeña cantidad de hipoclorito.

415 112.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita, " PROCEDIMIENTO DE DELIGNIFICACION Y BLANQUEO DE FIBRAS CELULOSICAS.

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

21 JUL 1955

Alberto de Elzaburr
Per. P. de