



PATENTE DE INVENCIÓN

B.A. Number 12611

Memoria Descriptiva 334922
sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA BLANQUEAR PULPA
CELULOSICA".

Solicitante: INTERNATIONAL PAPER COMPANY, entidad
norteamericana, residente en: 220 East
42nd Street, NEW YORK, N.Y. 10017,
EE. UU. de A.



a fin de producir pulpas con alta brillantez sin indebida degradación de la celulosa. Esta clorinación directa reacciona con la lignina en la pulpa sin blanquear haciéndola soluble en cáustico y por lo tanto la etapa de clorinación es generalmente seguida por una etapa de extracción cáustica para disolver las ligninas cloradas. De este modo, por ejemplo, en donde el contenido de lignina de las pulpas disolventes sin blanquear hechas de maderas blandas tales como pino del sud, es aproximadamente de 3 a 4%, cuando se usa el proceso kraft de prehidrolización, y donde las pulpas disolventes cocidas en la misma manera de las maderas duras tales como goma dulce o roble, también como de hierbas tales como bambú, o bagazo de caña de azúcar, tienen un contenido de lignina de alrededor de 1 a 2% antes del blanqueado, (la combinación de clorinación y extracción cáustica normalmente remueve aproximadamente 80% de la lignina presente de la pulpa sin blanquear). A continuación de la etapa de la clorinación y extracción cáustica, etapas adicionales de blanqueado son necesarias para remover el residuo de lignina y materia de color de la pulpa para producir alta brillantez y pureza.

Tan recientemente como en 1953, los productos químicos de blanqueo disponibles para terminar el blanqueado y purificación de las pulpas degradaba la celulosa bastante severamente al mismo tiempo que estos productos



químicos removían la lignina y materia de color de la pulpa. Generalmente eran usados hipoclorito o dióxido de cloro bajo condiciones alcalinas. Sin embargo, en años recientes, el uso de dióxido de cloro bajo condiciones

5 ácidas se ha desarrollado al punto en que las fibras celulósicas pueden ser blanqueadas a una alta brillantez y pureza con muy poca degradación de la celulosa. El desarrollo de materiales resistentes a la corrosión y procesos para generar dióxido de cloro económicamente han hecho el uso de este producto químico en grandes cantidades posible y práctico económicamente.

10

Se ha encontrado ahora que los materiales celulósicos tales como pulpas de maderas duras o hierbas, que tienen más bien poco contenido de lignina antes del blanqueado, pueden ser blanqueadas bastante económicamente por

15 una secuencia que omite la etapa de clorinación y en cambio usa dióxido de cloro o un tratamiento leve de hipoclorito como primera etapa de blanqueamiento. No solo es tal secuencia económicamente práctica, sino que también

20 produce pulpas que tienen una fuerza estabilidad y fatiga de rayón mejor que las pulpas blanqueadas por una secuencia normal que incluye una etapa de clorinación. Este fenómeno inesperado ha sido probado repetidamente en pruebas de laboratorio y de molino.

25 Se ha encontrado también ahora que, cuando la

26 DIC. 1944

etapa de la clorinación es omitida, se hace necesario
tratar a la pulpa en la primera etapa con algún tipo de
ácido para reducir los minerales que de otra manera in-
terfieren con el blanqueado y dá como resultado una pul-
5 pa de poca brillantez. Supuestamente, las condiciones
ácidas que existen en una etapa normal de clorinación
son suficientes para remover estos minerales que son pri-
meramente hierro y magnesio, y por lo tanto no se necesi-
ta un pretratamiento de ácido para este tipo de blanquea-
10 miento.

El hecho de que las pulpas disolventes kraft de
madera blanda tienen una demanda de casi el doble de lig-
nina o productos químicos de blanqueo que las pulpas si-
milares provenientes de maderas duras o hierbas y el
15 hecho de que el dióxido de cloro cuesta dos veces más que
la cantidad equivalente de cloro da por resultado una
penalidad por el gran costo del blanqueo de pulpa kraft
de madera blanda sin clorinación. No obstante, las pulpas
de madera blanda pueden ser blanqueadas de esta manera
20 con vistas a lograr un rayón mejorado en fuerza, estabili-
dad y resistencia a la fatiga comparado con pulpas simi-
lares blanqueadas con la secuencia normal que consiste en
la etapa de clorinación.

Nuevamente, disolviendo pulpas cocidas por otros
25 procesos, tales como el proceso de sulfito y que tienen



5 contenidos relativamente bajos de lignina antes del blanqueado pueden ser blanqueadas fácilmente sin la etapa de clorinación para producir rayón con mejor fuerza y propiedades de fatiga que una pulpa similar blanqueada con clorinación.

10 Para una comprensión más clara de la presente invención, debe hacerse referencia a las Tablas de la 1 a la 4 adjuntas que resumen el trabajo hecho para proveer los requisitos mostrados para permitir a cualquier persona experta en el arte usar tal invención y proveer los medios de comparar los resultados de tal trabajo con los resultados de otros trabajos basados en la utilización de gas de cloro como agente blanqueador. La Tabla 2 muestra por ejemplo, que el rayón textil de pulpa de bambú blanqueado sin clorinación tenía alrededor de la misma fuerza tensora secada al aire, pero significativamente mejor fuerza tensora después de sobresecada a 41°C. por 16 horas que el rayón de la misma clase de pulpa, que fué blanqueado por clorinación. Nuevamente, la Tabla 3 y la 4 muestran que, dentro de su ámbito, el blanqueado sin clorinación mejora significativamente la fuerza tensora secada al aire, como también la fuerza tensora después de calentado y las propiedades de fatiga del hilado y del cordón del rayón resultante para fabricar hilado y llantas.



TABLA 1

PULPA DISOLVENTE DE BAMBU

Material Crudo		Bambú	
		Sin Clorinación	Con Clorinación
	Tipo de blanqueamiento		
	Numero de Permanganato	8.4	8.4
5	Viscosidad no blanqueada, ATPIP T-230, 1% CED, cp.		
	Secuencia de blanqueado	130 1 AHDEDH	130 CEHEDH ¹
	Número compuesto	224	223
	I. <u>Clorinación o Acido Sulfúrico</u> (3.0% de consistencia, 60 minutos)		
10	Cl ₂ , %	--	2.45
	H ₂ SO ₄ , %	0.80	--
	Temperatura, °C.	28°C.	27°C.
	Residual, g.p.l. disponible Cl ₂	--	0.10
	II. <u>Extracción Cáustica o Hipoclorito de Sodio</u> (120 minutos de retención)		
15	NaOH, %	1.39	1.25
	NaOCl, % disponible de cloro	3.72	--
	Temperatura, °C.	43°C.	71°C.
	Consistencia, %	12.0	10.0
	pH fuera	10.3	10.3
	Residual, g.p.l. disponible Cl ₂	0.20	--
	Residual NaOH, g.p.l.	--	0.37
	Viscosidad, ATPIP T-230, 1% CED, cp.	28	50
	III. <u>Hipoclorito de Sodio de Dióxido de Cloro</u>		
	NaOCl, % disponible de cloro	--	1.10
	NaOH, %	--	0.43
	ClO ₂ , %	0.62	--
	Temperatura, °C.	71°C.	52°C.
	Consistencia, %	10.0	12.0
25	Retención, minutos	180	120



TABLA I (CONTINUACION)

PULPA DISOLVENTE DE BAMBU			
5	pH fuera	4.2	10.2
	Residual, g.p.l. disponible Cl ₂	0.10	0.14
5	Viscosidad, ATIPP T-230, 1% CED, cp.	27.5	27
IV. <u>Extracción Cáustica</u> (10.0% consistencia, 120 minutos, 71°C.)			
	NaOH, %	0.50	0.25
	pH fuera	11.2	11.4
	Residual NaOH, g.p.l.	0.33	0.21
10	Viscosidad, ATIPP T-230, 1% CED, cp.	26.5	25.0
V. <u>Dióxido de Cloro o Hipoclorito de Sodio</u> (10.0% consistencia)			
	ClO ₂ , %	0.20	0.25
	NaOCl, % disponible de Cloro	--	----
15	NaOH, %	--	----
	Temperatura, °C.	71°C.	71°C.
	Retención, minutos	180	180
	pH fuera	5.1	4.3
	Residual, g.p.l. disponible Cl ₂	0.13	0.10
	Viscosidad, ATIPP T-230, 1% CED, cp.	26.2	24.8
20	<u>Hipoclorito² de Sodio</u> (una o más etapas a 6.5% de consistencia por 3 horas a temperatura y concentración química necesaria para la viscosidad deseada)		
	Brillantez final (G.E.), ATIPP	91.1	91.0
25	Viscosidad final, ATIPP T-230, 1% CED, cp.	16.8	17.8

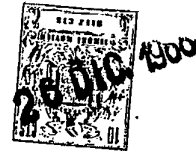


TABLA 1 (CONTINUACION)

Químicos Totales (corregido por exceso residual de cloro e hipoclorito de sodio)

	Cl ₂ , %	4.05	3.63
	NaOH, %	7.21	3.40
5	ClO ₂ , %	0.82	0.25
	H ₂ SO ₄ , %	0.80	--
	SO ₂ , %	1.89	1.50

10 ¹A--pretratamiento de ácido sulfúrico, C--clorinación, E--extracción cáustica, D--dióxido de cloro, H--hipoclorito de sodio.

²Después de las etapas de hipoclorito, estas pulpas fueron centri-limpiadas y se les dió dos tratamientos de dióxido de azufre por 30 minutos cada uno, 5.0% de consistencia, 2.5 a 3.0 pH, y de 52°C. a 54°C. antes de hacer hojas de prueba viscosas.



TABLA 2

PULPA DISOLVENTE DE BAMBU

	Material Crudo	Bambú	
		Sin Clorinación	Con Clorinación
5	Tipo de Blanqueamiento	CO-224	CO-223
	Número Compuesto	AHDED ¹	CEHED ¹
10	Secuencia de Blanqueamiento		
		Calidad de la Solución Viscosa	
	Temperatura de Añejamiento, °C.	25.0	25.0
	Tiempo de Añejamiento, hr. (40 visc.)	25	25
	Temperatura requerida (40 visc.)	23.0	23.2
	Viscosidad del giro (36 Hr.)	35.8	35.7
	Filtrabilidad, Canton, %	86	74
	Filtrabilidad, nilón, %	75	Obturación
	Filtrabilidad, volumen de obturación del nilón	86	34
15		Calidad del Rayón	
	Denier, g.	173.0	174.6
	Extensible, g./denier cond. SECADO AL AIRE	2.41	2.41
	Prolongación, % cond.	17.7	18.0
	Extensible, g./denier húmedo	1.09	1.07
	Prolongación, % húmedo	34.5	34.6
	Extensible, g./denier cond.	2.32	0.99
20	Prolongación, % cond. SECADO AL HORNO	16.2	3.2
	Extensible, g./denier húmedo REACONDICIONADO	1.03	0.22
	Prolongación, % húmedo	31.3	7.5
	Pérdida del calor, %	5.0	69.1
	Brillantez del Rayón, desazufrado	71.6	69.6
	Color del Rayón, desazufrado	38.2	43.0

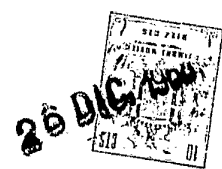


TABLA 2 (CONTINUACION)

		Sin Clorinación	Con Clorinación
		Propiedades Físicas	
	Peso Base, g./1000 cm. ²	70	70
	Densidad aparente, g./cc.	0.72	0.72
5	Brillantez, % (G.E.)	91.1	91.0
	Finas, % (100 malla)	21.3	20.3
	Basura, impurezas 1000/cm. ²	189	166
		Análisis Químicos	
	Visc. de la Pulpa, ATIPP T-230, 1% CED, cp.	16.8	17.8
10	Celulosa Alfa, %	93.3	93.0
	Celulosa Beta, %	5.4	5.7
	Celulosa Gama, %	1.3	1.3
	Ceniza, %	0.044	0.038
	Pentosanos, %	3.7	3.8
	Resinas, %	0.082	0.106
	Fe, p.p.m.	20	22
	Si, p.p.m.	46	28
	Cu, p.p.m.	7.1	4.4
	Mn, p.p.m.	0.4	0.2
15	Solubilidad de 7.14% NaOH	10.6	10.4
	Número de Cobre	0.60	0.68

LA--pretratamiento de ácido sulfúrico, C--clorinación, E-- extracción cáustica, D--dióxido de cloro, H-- hipoclorito de sodio.



TABLA 3

PULPAS DISOLVENTES DE MADERA DURA

BLANQUEADO

5	Secuencia del Blanqueado	C _D EHDED ¹		A _D EHDED ¹	
		Maderas Duras Mezcladas	Goma Dulce	Maderas Duras Mezcladas	Goma Dulce
	Tipo de Pulpa				
	Número de Per- manganato	5.6	4.3	5.6	4.3
10	Viscosidad, ATIPP T-230, 1% CED, cp.	187	158	187	158
	Número compuesto de blanqueo	245	248	247	246
	I. Acido Sulfúrico o Clorinación (3.0% consistencia, 60 minutos)				
	Cl ₂ , %	1.30	0.75	--	--
	ClO ₂ , %	0.10	0.10	0.40	0.40
15	H ₂ SO ₄ , %	--	--	0.85	0.79
	pH ajustado a	--	--	2.8	2.8
	Temperatura, °C.	27°C.	26°C.	37°C.	37°C.
	pH fuera	--	--	2.7	2.7
	Residual, 30 min./ 60 min., g.p.l. disponible Cl ₂	0.09/0.06	0.03/0.01	0.03/0.01	0.02/0.01
	II. Extracción Cáustica (10.0% consistencia, 120 min.)				
20	NaOH, %	0.54	0.40	0.42	0.32
	Temperatura, °C.	71°C.	54°C.	71°C.	54°C.
	pH durante	11.4	11.2	11.4	11.3
	pH fuera	9.8	10.2	10.6	10.4
	Residual, g.p.l. NaOH	0.17	0.08	0.18	0.09
	Viscosidad, ATIPP T-230, 1% CED, cp.	141	122	163	140

TABLA 3 (CONTINUACION)

PULPAS DISOLVENTES DE MADERA DURA



<u>III. Hipoclorito de Sodio</u>				
(10.0% consistencia, 120 minutos)				
5	NaOCl, % disponible			
	Cl ₂	0.20	--	0.30
	NaOH, %	0.08	--	0.09
	Temperatura, °C.	32°C.	--	32°C.
	pH fuera	10.6	--	10.6
	Residual, g.p.l. disponible Cl ₂	0.06	--	0.12
	Brillantez (G.E.), secado al calor	74	--	72
10	Viscosidad, ATIPP T-230, 1% CED, cp	134	--	149
<u>IV. Dióxido de Cloro</u>				
(10.0% consistencia, 180 minutos, 60°C.)				
	ClO ₂ , %	0.26	0.40	0.42
	NaOH, %	--	0.05	--
	pH fuera	3.6	3.0	3.0
	Residual, g.p.l. disponible Cl ₂	0.16	0.13	0.18
15	NaOH para neutrali- zación, %	0.09	0.16	0.15
	pH después de la neutralización	8.7	7.7	7.6
	Brillantez (G.E.) secado al calor	84	82	83
	Viscosidad, ATIPP T-230, 1% CED, cp.	126	111	131
20	V. <u>Extracción Cáustica</u> (10.0% consistencia, 120 min., 60°C.)			
	NaOH, %	0.22	0.18	0.20
	pH fuera	10.9	10.8	11.0
	Residual, g.p.l. NaOH	0.16	0.14	0.16
	Viscosidad, ATIPP T-230, 1% CED, cp.	120	108	121

26 Dic. 1964

TABLA 3 (CONTINUACION)

PULPAS DISOLVENTES DE MADERA DURA

IV. Dióxido de Cloro (10.0% consistencia, 180 min., 60°C.)					
5	ClO ₂ , %	0.20	0.20	0.21	0.20
	pH fuera	4.4	4.3	4.3	4.2
	Residual, g.p.l. disponible Cl ₂	0.19	0.15	0.18	0.16
	NaOH para neutra- lización, %	0.06	0.05	0.06	0.05
	pH después de neu- tralización	8.4	8.2	8.0	8.1
10	Brillantez (G.E.) secado al calor	89	87	88	88
	Viscosidad, ATIPP T-230, 1% CED, cp.	111	103	116	112
	VII. Hipoclorito de Sodio (una o más etapas a 6.5% de consistencia por 3 hrs. a temperaturas y concentra- ciones químicas necesarias para la viscosidad deseada)				
15	Brillantez final (G.E.) ATIPP ²	89.4	88.4	88.7	87.4
	Viscosidad final ATIPP T-230, 1% CED, cp.	100	100	101	102
	<u>Químicos Totales (corregido por exceso de cloro y residuo de hipoclorito de sodio)</u>				
20	Cl ₂ , %	1.42	0.75	0.23	--
	NaOH, %	1.21	0.84	1.22	0.82
	ClO ₂ , %	0.56	0.70	1.02	1.09
	H ₂ SO ₄ , %	--	--	0.85	0.79
	SO ₂ , %	0.75	0.68	0.64	1.00

¹C_D--clorinación con dióxido de cloro añadido,
A_D--ácido sulfúrico con dióxido de cloro añadido,
H-- hipoclorito de sodio, D--dióxido de cloro,
E-- extracción cáustica

25 ²Esta pulpa fué centri-limpiada y se le dió dos trata-
mientos de dióxido de azufre por 30 min. cada uno a
5.0% de consistencia, 2.0 a 2.5 pH, y de 52°C. a 54°C.
antes de hacer hojas de prueba viscosas.



TABLA 4

PULPAS DISOLVENTES DE MADERA DURA

	Tipo de Pulpa	Maderas Duras Mezcladas	100% Goma Dulce	Maderas Duras Mezcladas	100% Goma Dulce
5	Muestra Número	CO-245	CO-248	CO-247	CO-246
	Blanqueamiento de Laboratorio	C _D EHDED ¹	C _D EHDED ¹	A _D EHDED ¹	A _D EHDED ¹
		Calidad de Solución Viscosa			
	Temperatura de afeijamiento, °C.	26.2	27	27.8	26.2
	Tiempo de afeijamiento, hr. (40 visc.)	73	73	73	73
10	Temperatura requerida (40 visc.)	25.6	25.8	28.2	26.0
	Viscosidad de giro (36 hr.)	35.3	32.6	43.4	38.3
	Filtrabilidad, Canton, %	84	87	84	90
	Filtrabilidad, nilón, %	78	86	75	84
		Fuerza del Rayón			
	Denier, g.	173.6	175.2	174.2	173.8
15	Extensible, g./denier cond.				
	SECADO AL AIRE	4.00	4.34	4.32	4.47
	Prolongación, % cond.	9.2	10.2	10.0	10.7
	Extensible, g./denier húmedo	2.52	2.80	2.77	2.84
	Prolongación, % húmedo	16.6	18.0	17.2	18.4
	B. D. FATIGA, 2.86 g./denier - hilo	5.3	7.6	13.1	13.5
	Cord., 12/12	10.6	22.8	29.4	32.1
20	Exten. g./denier cond.	3.43	3.90	4.27	4.36
	Prolongación, % cond. SECADO AL HORNO	8.4	10.0	10.6	11.2
	Extensible, g./denier húmedo REACONDICIONADO	2.29	2.56	2.72	2.82
	Prolongación, % húmedo	14.7	16.5	16.8	18.2
25	Pérdida del calor (-) o ganancia (+), %	-12.3	-9.5	-1.4	-1.8



TABLA 4 (CONTINUACION)

PULPAS DISOLVENTES DE MADERA DURA

	Extensible, lazo, g./denier SECADO AL AIRE	2.38	2.49	2.48	2.51
5	Extensible, nudo, g./denier	2.07	2.09	2.07	2.08
	Prolongación, lazo, %	5.7	6.0	5.8	5.5
	Prolongación, nudo, %	4.9	5.1	4.6	4.4
	Propiedades Físicas				
	Peso Base grs./1000 cm. ²	67	68	67	67
	Densidad aparente, g./cc.	0.73	0.73	0.73	0.73
10	Brillantez, (G.E.) %	89.4	88.4	88.7	87.4
	Finas, %(100 malla)	21.1	11.4	21.8	12.0
	Basura, impurezas/1000 cm. ²	108	125	103	89
	Análisis Químicos				
	Viscosidad, ATIPP T-230, 1% CED, cp.	100	100	101	102
	Celulosa Alfa, %	95.0	95.4	95.2	95.3
	Ceniza, %	0.03	0.02	0.03	0.03
	Pentosanos, %	3.6	3.3	3.5	3.2
15	Resinas, %	0.076	0.047	0.064	0.044
	Solubilidad de 7.14% NaOH	6.03	5.39	5.97	5.09
	Número de Cobre	0.32	0.24	0.18	0.16

¹CD-- clorinación con dióxido de cloro añadido,
 Ad-- ácido sulfúrico con dióxido de cloro añadido,
 H-- hipoclorito de sodio, D--dióxido de cloro,
 E--extracción cáustica

20 El proceso de esta invención es particularmente adecuado para usar sobre pulpa celulósica disolvente preparada o "post tratada" de acuerdo a nuestro proceso de manufactura de pulpa celulósica, purificación y preparación para blanqueado en el cual el material fibroso celu-
 25 lósico es cocido continuamente con un licor alcalino para



- producir pulpa celulósica y licor gastado en la cocción adecuada para recuperación y en el cual todo el licor alcalino es traído junto con el material fibroso celulósico después de haber sido primero desplazado por agua
5. de la pulpa celulósica previamente producida, lista para ser blanqueada, habiendo sido usado en segundo lugar para macerar la pulpa celulósica producida previamente antes de estar lista para el blanqueado por medio de tal desplazamiento de agua, y habiendo sido usado en tercer lugar para desplazar por recuperación el licor de cocción
10. gastado, producido previamente de la pulpa celulósica producida previamente.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
15. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
20. que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA BLANQUEAR PULPA CELULOSICA"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para blanquear pulpa celulósica, caracterizado porque comprende blanquear primeramente la pulpa con dióxido de cloro en condiciones
- 25.



ácidas, omitiendo la etapa de cloración directa.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la pulpa se blanquea también con, por lo menos, un hipoclorito.

5. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque comprende realizar, por lo menos, un blanqueo de la pulpa celulósica con dióxido de cloro, y por lo menos, una extracción cáustica de la pulpa celulósica, no permitiéndose que un blanqueo con dióxido de cloro siga a otro blanqueo con dióxido de cloro y no permitiéndose tampoco que una extracción cáustica, siga al último blanqueo.
- 10.

- 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primer blanqueo con dióxido de cloro va precedido por un tratamiento previo de la pulpa con dióxido de cloro o un ácido soluble en agua incapaz de producir cloro elemental en agua o una mezcla del mismo; hallándose presente el ácido o dióxido de cloro o la mezcla del mismo, en una cantidad suficiente para reducir el contenido mineral de la pulpa celulósica.
- 15.
- 20.

5ª.-"Procedimiento para blanquear pulpa celulósica"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.



26 DIC 1938

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

Madrid,

26 DIC 1938

INTERNATIONAL PAPER COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
P. Firmador F. Hernández Rolo