

P.- 61.795

PAT/Dr. We-El 5214 BL  
BLEICHAUFSCHLUSS VON  
ZELLSTOFF

443318

29 DIC. 1975

Ex. D21C
----------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT  
VORMALS ROESSLER

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),  
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO MEJORADO DE VARIAS ETAPAS PARA EL  
BLANQUEO TOTAL, CON POCO CONSUMO DE CLORO, DE  
CELULOSA"

Es objeto de la solicitud principal N<sup>o</sup> un  
procedimiento de varias etapas para el blanqueo total de ce-  
lulosas, que se puede llevar a cabo con cantidades de cloro  
esencialmente menores que hasta ahora en los equipos técni-  
cos existentes de una instalación de blanqueo de celulosa.

En este caso se pueden blanquear totalmente celu-  
losas en varias etapas, preferiblemente sin presión, si la  
sucesión de operaciones de blanqueo, eventualmente combinada  
con una cloración parcial pequeña, comienza con un blanqueo  
y una disgregación con peróxido fuertemente alcalinos.

Esta etapa de blanqueo con peróxido fuertemente  
alcalina (P), que al mismo tiempo actúa también disgregando,  
reemplaza a la cloración ácida, hasta ahora usual, con etapa  
de extracción alcalina subsiguiente.

El resultado del blanqueo depende en este caso -  
igual que en los procedimientos de blanqueo conocidos - de  
la clase de madera, es decir maderas de pino o de árboles  
frondosos o plantas anuales, así como de la realización del  
proceso de cocción y por consiguiente del grado de disgrega-  
ción.

La eventual cloración parcial es necesaria sólo en  
el caso en que hayan de blanquearse celulosas ricas en lig-  
nina y hemicelulosa hasta grados de blancura superiores a  
90% de MgO. En este caso, o bien, antes del comienzo del  
blanqueo propiamente dicho, es decir antes de la etapa con

peróxido fuertemente alcalina, puede efectuarse una cloración parcial, o bien se hace seguir a la etapa de tratamiento con peróxido fuertemente alcalina directamente una etapa de cloración parcial y de extracción. En este caso se consume aproximadamente una quinta parte de la cantidad de cloro que hasta ahora se consumía y aproximadamente la mitad de la cantidad de álcali que hasta ahora se consumía.

Como mejora del procedimiento de la solicitud principal antes citada se ha encontrado ahora con sorpresa que mediante el mantenimiento de determinadas condiciones de reacción en la etapa de tratamiento con peróxido se puede ahorrar una considerable cantidad adicional de álcali.

Es objeto del invento un procedimiento de varias etapas para el blanqueo total, con poco consumo de cloro, de celulosa en el cual la sucesión de operaciones de blanqueo de acuerdo con la solicitud principal antes citada, eventualmente combinadas con una pequeña cloración parcial, comienza, preferiblemente sin presión, con una disgregación alcalina con peróxido, el cual procedimiento está caracterizado porque se blanquea la celulosa en la etapa de peróxido con un contenido de álcali de 0,5 a 3% en peso, calculado como sustancia al 100% y referido a celulosa absolutamente seca, y a una temperatura del baño de tratamiento de blanqueo desde por lo menos 65°C hasta el punto de ebullición.

Preferiblemente se utilizan temperaturas de 65-85°C.

La cantidad de cloro utilizada en la etapa de cloración es sólo una pequeña porción de las cantidades que pasan a emplearse en la cloración en el caso de los procedimientos hasta ahora conocidos. La etapa de tratamiento con peróxido se  
5 lleva a cabo con un exceso de álcali. La etapa de cloración parcial puede ser también evitada si se refuerzan las subsiguientes etapas de blanqueo con oxidación por ejemplo con hipoclorito, dióxido de cloro o peróxido, que siguen al blanqueo con disgregación. Evidentemente, se suprime la cloración  
10 parcial si no se exige ningún grado de blancura superior a 90%, sino que son suficientes grados de blancura entre 85 y 90% de MgO.

El blanqueo con cloro y álcali (etapa C-E), debido a la extracción por disolución de sustancias orgánicas,  
15 aporta sustancias consumidoras de oxígeno y compuestos con fuerte contenido de cloro en las aguas residuales de la fábrica de celulosa, las cuales ya no deben ser evacuadas a la alcantarilla. Tal como es sabido las aguas residuales de instalaciones de blanqueo con contenido de cloro o de iones  
20 cloruro conducen a fuertes corrosiones en los equipos de regeneración. El blanqueo con disgregación alcalino descrito permite la evaporación y concentración de las sustancias extraídas por disolución, la combustión de las mismas y la regeneración de álcalis en aparatos usuales. El tratamiento  
25 alcalino con peróxido ha mostrado además que de 85 a 90%

de las sustancias que cargan a las aguas residuales son extraídas por disolución en esta etapa y por consiguiente no son conducidas a la alcantarilla.

5 Como precompuestos entran en consideración peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio y otros peróxidos o hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos, preferiblemente peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio o hidroperóxido de ter-butilo, o bien mezclas de los componentes mencionados en soluciones acuosas. Son muy especialmente apropiados peróxido de  
10 hidrógeno y peróxido de sodio. Las cantidades empleadas pueden encontrarse entre 0,2 y 10% en peso; preferiblemente se utiliza 0,6-6% en peso, calculado como peróxido de hidrógeno al 100% y referido a celulosa absolutamente seca.

15 Los álcalis necesarios para el blanqueo con disgregación peroxídico alcalino descrito, a saber hidróxidos de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos, son preferiblemente hidróxido de sodio o también hidróxido de calcio o bien hidróxido de amonio ( $\text{NH}_3$  ó  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), y se emplea entre 0,5 y 3% en peso, preferiblemente 1 a 3% en peso, calculado  
20 como sustancia al 100% y referido a celulosa absolutamente seca.

El blanqueo con disgregación peroxídico alcalino se lleva a cabo de manera conocida a temperaturas desde 65°C hasta el punto de ebullición del baño de tratamiento de  
25 blanqueo. En sí, naturalmente, el blanqueo podría efectuarse bajo presión, pero la ventaja de emplear los precompuestos

y la sucesión mencionada estriba precisamente en la ausencia de presión en el procedimiento, es decir que no se utilizan ni presión ni aparatos adicionales.

5 El procedimiento de blanqueo se lleva a cabo, tal como se ha mencionado arriba, en instalaciones de blanqueo ya existentes, siendo usuales preferiblemente densidades de sustancias entre 10 y 20%. Como densidades de sustancia se entienden en este caso los porcentajes en peso de celulosa en la suspensión de sustancia. No obstante, también es posible llevar a cabo la etapa peroxídica alcalina con mayores contenidos de sustancia seca, a saber hasta 35%, utilizando medios auxiliares técnicos apropiados para ello, tales como por ejemplo bombas para materiales espesos, amasadoras, filtros de alta presión, etc.

10 Otra ventaja más consiste en que no se emplea nada de vidrio soluble, tal como en caso contrario se efectúa en etapas de blanqueo peroxídicas.

15 En el baño de tratamiento de blanqueo pueden emplearse agentes formadores de complejos inorgánicos o estabilizadores usuales, tales como por ejemplo sulfato de magnesio o agentes formadores de complejos orgánicos que contienen N ó P, tales como por ejemplo ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido nitrilotriacético. También es posible utilizar agentes formadores de complejos exentos de N y de P, tales como por ejemplo

poli(ácidos oxicarboxílicos) de modo correspondiente (veán-  
se las solicitudes de patente P 19 04 940.2, P 19 04 941.3  
y P 19 42 556.0).

5           Además del progreso técnico del procedimiento prin-  
cipal - es decir un blanqueo total de celulosas, incluso de  
celulosas duras, a saber en los aparatos existentes de las  
instalaciones de blanqueo de celulosa así como en la obten-  
ción de aguas residuales en las cuales las sustancias que  
cargan a las alcantarillas ya han sido extraídas por disolu-  
10           ción en la primera etapa, con lo cual resultan aguas resi-  
duales exentas de corrosión y que pueden ser regeneradas con  
facilidad - el procedimiento de acuerdo con el invento aporta  
además un shorro de álcali.

15           Para ofrecer una panorámica pueden servir los si-  
guientes ejemplos, en los cuales los datos porcentuales han  
de entenderse siempre como porcentajes en peso, referido a  
celulosa seca no blanqueada. En todos los ensayos se traba-  
jó con agua corriente de 50 hidrotimétricos en recipientes  
esmaltados, y después de cada etapa la celulosa fue lavada  
20           con agua corriente y en la última etapa fue acidificada con  
SO<sub>2</sub>. Los grados de blancura indicados (grados de remisión)  
fueron determinados de acuerdo con el método unificado ale-  
mán (Zellcheming-Merkblätter) con el medidor de grado de  
blancura Zeiss-Elrepho, Filter R 46.

25

### Ejemplo 1

5 Una celulosa para papel de madera de abeto con un índice kappa de 22, producida según el procedimiento de bisulfito y calcio, que en estado no blanqueado tiene un grado de blancura de 51% de MgO, es blanqueada en un proceso de blanqueo de 5 etapas hasta un grado de blancura superior a 92% de MgO:

10	1ª etapa	Cloración parcial con 1,7% Cl <sub>2</sub>	4% de densidad de sustancia	1 hora
	2ª etapa	1,3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 2,8% NaOH	13% de densidad de sustancia	75°C 2 horas
	3ª etapa	0,6% NaOCl	12% de densidad de sustancia	54°C 2 horas
	4ª etapa	0,30% ClO <sub>2</sub>	14% de densidad de sustancia	75°C 1,5 horas
15	5ª etapa	0,3% NaOCl 0,2% NaOH	12% de densidad de sustancia	50°C 2 horas

20 Tal como lo muestra este ejemplo de manera inequívoca, también en el caso de celulosas para papel de madera de abeto más duras puede ser reducido esencialmente el contenido de cloro, a saber desde 5,5-6,5% de Cl<sub>2</sub>, como hasta ahora, hasta 1,1 - 1,7% de Cl<sub>2</sub>. Las propiedades de resistencia mecánica logradas se encuentran en el orden de magnitud de las celulosas que habían sido blanqueadas de acuerdo con el método clásico.

25 Además de ello, la pureza de las celulosas era

especialmente alta y dichas celulosas poseían un menor contenido de porciones de corteza, liber y costras que hasta ahora.

5 Más de 90% de la sustancia orgánica que se encontraba en las aguas residuales procede de las dos primeras sucesiones de blanqueo, y por consiguiente puede ser conducida a un espesamiento y a una combustión.

### Ejemplo 2

10 Una celulosa para seda artificial de madera de haya, producida según el procedimiento al bisulfito y calcio con un índice kappa de 5,5 y un grado de blancura de 60,7% de MgO en el estado no blanqueado, fué blanqueada en una sucesión de tres etapas a escala industrial en las siguientes condiciones:

15

1ª etapa	1,2-1,5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2,6-3,0% NaOH	12% de densidad de sustancia	85°C	1,5 horas
2ª etapa	0,3% ClO <sub>2</sub>	14% de densidad de sustancia	65°C	4 horas
3ª etapa	0,2-0,8% NaOCl	12% de densidad de sustancia	55°C	2 horas

20

La amplitud del procedimiento en cuanto a la cantidad añadida de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NaOCl se deduce del transcurso técnico para el ajuste de los valores de viscosidad para la celulosa para seda artificial.

25 El grado de blancura logrado se encuentra en 95,8%

de MgO. De modo correspondiente al carácter del blanqueo con disgregación peroxídico alcalino disminuye el contenido de hemicelulosa desde 13% hasta 8,6%. Se alcanza el deseado contenido de  $\alpha$ -celulosa de 91-92%. La celulosa tiene un sobresaliente índice de filtración y un menor volumen de partículas de gel. La velocidad de subida con lejía y el factor de hinchamiento en espesor se encontraban dentro del marco de los valores usuales para celulosas de madera de haya.

10

### Ejemplo 3

Una celulosa para papel de madera de haya producida según el procedimiento al bisulfito y calcio, con un índice kappa de 14 y un grado de blancura de 53% de MgO en estado no blanqueado, fué blanqueada a escala industrial en un procedimiento de 4 etapas hasta un grado de blancura final de 95 - 96% de MgO.

15

20

25

1ª etapa	1 - 1,6% cloro	4% de densidad de sustancia	1 hora
2ª etapa	1,3-1,6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,3-1,5% NaOH	12% de densidad de sustancia	65°C 2 horas
3ª etapa	0,2% de ClO <sub>2</sub>	14% de densidad de sustancia	70°C 4 horas
4ª etapa	0,1% de ClO <sub>2</sub>	12% de densidad de sustancia	65°C 2 horas

Las propiedades de resistencia mecánica de las celulosas para papel de madera de haya blanqueadas de acuerdo con esta sucesión se encontraban en valores mayores que los alcanzados en el blanqueo industrial usual. Esto ha de ser atribuído a que se había renunciado a la etapa de tratamiento con hipoclorito. Además de ello, naturalmente, un procedimiento de 4 etapas aporta una ventaja económica en comparación con el blanqueo clásico en 5 etapas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el día 30 de Agosto de 1975, bajo el Nº P 25 38 673.6, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento mejorado de varias etapas para el blanqueo total, con poco consumo de cloro, de celulosa, en el cual las sucesiones de blanqueo, combinadas eventualmente con una pequeña cloración parcial, comienzan con una disgregación con peróxido alcalina, preferiblemente sin pre-

5 sión, caracterizadas porque se blanquea la celulosa en la etapa de tratamiento con peróxido con un contenido de álcali de 0,5 a 3% en peso, calculado sobre sustancia al 100% y referido a celulosa absolutamente seca y a una temperatura del baño de tratamiento de blanqueo de por lo menos 65°C.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se blanquea con cantidades de álcali de 1 a 3% en peso, calculado como sustancia al 100% y referido a celulosa absolutamente seca y a temperaturas de 65-85°C.

10 3ª.- Procedimiento mejorado de varias etapas para el blanqueo total, con poco consumo de cloro, de celulosa.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus cares.

- 9 DIC. 1975

Madrid.

P.A.

Fernando de Eizaburu  
Por Poder.

