



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 398**

51 Int. Cl.:

D21C 9/00 (2006.01)

D21C 9/16 (2006.01)

D06L 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08718488 .3**

96 Fecha de presentación : **31.01.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2118363**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54

Título: **Nueva composición y procedimiento para el tratamiento de material de fibra.**

30

Prioridad: **02.02.2007 FI 20070096**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.12.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.12.2010

73

Titular/es: **KEMIRA Oyj**
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI

72

Inventor/es: **Rautiainen, Jukka;**
Ilomaki, Anna;
Sankari, Minna;
Koskinen, Heli;
Jakara, Jukka;
Paren, Aarto;
Renvall, Ilkka;
Sundquist, Anna;
Hamalainen, Hannu y
Aksela, Reijo

74

Agente: **Pons Ariño, Ángel**

ES 2 349 398 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).

NUEVA COMPOSICIÓN Y PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE MATERIAL DE FIBRA

Descripción

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende al menos dos polímeros y un agente quelante y a un procedimiento para el tratamiento de un material de fibra, especialmente un material de fibra celulósica en presencia de al menos dos polímeros y un agente quelante. La composición puede usarse como tratamiento en el blanqueo con un compuesto de peróxigeno de pastas químicas, mecánicas, quimiomecánicas y destintadas y como tratamiento en el destintado de fibras recicladas y en el blanqueo con peróxido alcalino de pastas mecánicas, químicas, quimiomecánicas y destintadas. La composición también puede usarse en el destintado de fibras recicladas. La composición sustituye parcial o totalmente silicato como estabilizador, especialmente en el tratamiento de pastas mecánicas y destintadas. La presente invención también se refiere a un procedimiento para blanquear un material de fibra celulósica con un compuesto de peróxido en un medio alcalino acuoso usando dicha composición.

Descripción de la técnica relacionada

20 Es muy conocido que los agentes quelantes pueden usarse como pretratamiento para eliminar iones metálicos perjudiciales, es decir, generalmente iones de metales de transición tales como hierro y manganeso antes de que la pasta se blanquee con un compuesto de peróxigeno, tal como peróxido de hidrógeno, ácido peracético o ácido de Caro. En el blanqueo con peróxido alcalino de pastas mecánicas, en el blanqueo de pasta destintada (DIP) preparada a partir de papel de desecho recuperado y en el destintado de papel de desecho recuperado puede añadirse vidrio soluble (silicato alcalino) y un agente quelante.

30 Como los agentes quelantes comunes tales como poliaminopolicarboxilatos, por ejemplo EDTA y DTPA, y los derivados de ácido metilénfosfónico correspondiente de las poliaminas son no biodegradables o muestran una baja biodegradación, hay un objetivo para disminuir el uso de

los agentes quelantes comunes como pretratamiento o como agentes de tratamiento.

Las disoluciones de silicato alcalino normalmente llamadas vidrio soluble se han usado en la estabilización de disoluciones de peróxido de hidrógeno que se usan en el blanqueo con peróxido alcalino de pastas mecánicas.

El vidrio soluble se usa solo o junto con peróxido en el destintado de papeles recuperados. Algunas veces, la pasta destintada también se blanquea con peróxido alcalino.

Se ha publicado el uso de vidrio soluble en el blanqueo con peróxido alcalino de pastas químicas, pero el procedimiento no puede utilizarse a gran escala ya que el silicato puede producir problemas de precipitación muy graves. Otra desventaja con el vidrio soluble es que cuando las aguas de blanqueo se recirculan y al final se alimentan a la caldera de recuperación, en la que se calcinan las llamadas aguas negras del procedimiento de cocción después de la concentración, el silicato producirá una grave incrustación y, por tanto, disminuirá la transferencia de calor en la caldera de recuperación, que en el peor caso puede producir una explosión de la caldera de recuperación. También se sabe que los silicatos perturban la operación en el horno de cal. Lo mismo aplica para el caso en el que una planta mecánica o quimiomecánica esté integrada con un molino de pasta química de tal forma que el efluente que contiene silicatos se dirige al ciclo de recuperación del molino de pasta química. Por tanto, si un molino de CTMP tiene una propia planta de evaporación, los precipitados de silicato son problemáticos ya que precipitan en unidades de evaporación, disminuyendo la capacidad de transferencia de calor.

Si los silicatos, por ejemplo en forma del remanente de agua, entran en el procedimiento de fabricación de papel, perturbarán el procedimiento de fabricación de papel, por ejemplo, precipitando sobre la superficie caliente, produciendo orificios en la bobina de papel, etc.

Se sabe que el peróxido de hidrógeno se descompondrá muy rápidamente en un medio alcalino en presencia de iones de metales de transición. Los más abundantes de estos iones en pastas son hierro y manganeso. El ión cobre también es muy perjudicial para el peróxido de

hidrógeno alcalino, pero normalmente sólo puede entrar en el procedimiento mediante las aguas de procedimiento usadas.

Se sabe que el hierro ya empezará a precipitar por debajo de pH 7, primero en forma coloidal. Los hidróxidos de hierro formados, oxihidróxidos, etc., son mucho más catalíticamente activos que los iones hierro. El 5 manganeso también puede estar, al menos en parte, en forma precipitada, pero se ha reivindicado que en presencia de peróxido de hidrógeno el manganeso debe estar en forma disuelta.

La teoría de la función del vidrio soluble varía, pero una teoría es que el 10 vidrio soluble desactivará la superficie catalítica del hierro y otros "precipitados" de iones de metales pesados. Con el fin de evitar el efecto perjudicial de los iones manganeso, un agente quelante se introduce frecuentemente en el procedimiento de blanqueo o la pasta se pretrata con un agente quelante. Los 15 agentes quelantes más comunes son EDTA y DTPA, que pertenecen al grupo de los poliaminopolicarboxilatos. También pueden usarse los fosfonatos correspondientes, EDTMPA y DTPMPA, pero son mucho más caros que los poliaminopolicarboxilatos. También tienen la desventaja que contienen fósforo, que no es un componente querido, ya que las reglamentaciones medioambientales están siendo cada vez más estrictas.

20 En el destintado de papel de desecho, el vidrio soluble también tiene otras funciones, por ejemplo, el vidrio soluble mejora el desprendimiento de tinta, dispersará la tinta y actuará de tampón manteniendo el pH constante. Por tanto, también sería ventajosa una sustitución parcial del vidrio soluble y al mismo tiempo disminuyen los problemas de precipitación conectados al uso de 25 vidrio soluble.

Según lo anterior, existe la necesidad de sustituir parcial o totalmente el vidrio soluble (silicatos) en los procedimientos de blanqueo con peróxido alcalino y en los procedimientos de producción de pasta que usan vidrio soluble, por ejemplo, en el blanqueo con peróxido alcalino de pastas mecánicas 30 y destintadas y en el destintado de papel recuperado. Ha habido indicios de uso de fosfonatos, pero deberían usarse en dosificaciones bastante altas y todavía sigue el problema del fósforo en las aguas residuales. Como los

fosfonatos comunes no son biodegradables, hay muchos estudios sobre su efecto adverso sobre la movilización de metales pesados, por ejemplo, de sedimentos en vías fluviales. Si se usaran fosfonatos, la dosificación de estas sustancias debería disminuirse.

5 La publicación de patente japonesa JP 1266295 (publicada el 24 de octubre de 1989) describe un procedimiento de pretratamiento para blanquear pasta con peróxido de hidrógeno en condiciones alcalinas en presencia de silicato de sodio y añadiendo el 0,05-1% en peso (basado en pasta seca) de un copolímero de ácido 3-aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico (AHPS) y ácido
10 (met)acrílico en el pretratamiento.

 Según la solicitud de patente japonesa JP 1148890 (publicada el 12 de junio de 1989), el mismo tipo de polímero en una cantidad del 0,05-1% en peso (basado en pasta seca) se ha usado en lugar de, por ejemplo, DTPA en el blanqueo con peróxido alcalino. En el documento JP 1148890, el rendimiento
15 del blanqueo de varios copolímeros diferentes de AHPS-ácido acrílico se muestra y se compara, por ejemplo, con el rendimiento de DTPA.

 En ambas solicitudes de patente JP, las cantidades probadas son muy grandes, ya que normalmente los agentes quelantes se usan en una cantidad de 0,5 a 2 kg por tonelada de pasta como sal de sodio al 100%.

20 El documento EP 0 814 193 desvela un agente estabilizante libre de silicato para los procedimientos de blanqueo con peróxido que comprende a) un primer componente seleccionado de homopolímeros de ácido alfa-hidroxiacrílico y copolímeros de ácido alfa-hidroxiacrílico con otros comonómeros, y sales solubles en agua y polilactonas de los homo o
25 copolímeros mencionados en combinación con b) un segundo componente seleccionado de homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico, copolímeros de al menos uno de los ácidos anteriormente mencionados con otros comonómeros y sales de homopolímeros y copolímeros anteriormente mencionados, y c) un tercer componente
30 seleccionado de los agentes quelantes comunes DTPA y TTHA y sales de los mismos, y opcionalmente d) un cuarto componente seleccionado de sales de magnesio solubles en agua. El ácido poli-alfa-hidroxiacrílico (PHAA) se usa

como su sal de sodio.

El documento WO 2005080673 (denominado WO 1 posteriormente) desvela un procedimiento para blanquear un material de fibra con una disolución de peróxido alcalino en presencia de un agente quelante y un copolímero de ácido 3-aliloxi-2-hidroxipropanosulfónico (AHPS) con ácido (met)acrílico, ácido maleico o ácido itacónico. Esta solicitud de patente también desvela una composición que comprende dicho copolímero y el agente quelante para uso como estabilizador en el blanqueo con peróxido alcalino para sustituir el vidrio soluble parcial o totalmente y en el blanqueo de material de fibra.

El documento WO 2005108673 (WO 2) desvela la misma composición que adicionalmente comprende una sal de metal alcalinotérreo y el uso de la misma.

El documento WO 2004063461 (WO 3) desvela una composición de sal alcalina poli-alfa-hidroxiacrilica (PHAA) y un polímero de policarboxilato y el uso de la composición en el blanqueo con peróxido alcalino de pastas mecánicas y en aplicaciones de destintado en la que la composición se prepara a partir de la sal alcalina de PHAA y un polímero de policarboxilato ácido bruto.

El documento WO 2004063276 (WO 4) desvela una composición de la polilactona correspondiente de PHAA y una sal de policarboxilato y el uso de la composición en el blanqueo con peróxido alcalino de pastas mecánicas y en aplicaciones de destintado en la que la composición se prepara añadiendo la polilactona correspondiente de PHAA al policarboxilato ácido bruto.

Aunque estas composiciones funcionan bien en muchas aplicaciones, parece que fracasan especialmente cuando se usan maderas blandas (coníferas) y/o cuando el contenido de manganeso y hierro en la pasta de madera es alto.

Resumen de la presente invención

Según la presente invención, ahora se ha encontrado sorprendentemente que usando un copolímero de AHPS y un ácido carboxílico insaturado, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o ácido itacónico, junto con un agente quelante y con una composición de polímero

preparada a partir de la sal alcalina de PHAA y un polímero de policarboxilato o preparada a partir de la polilactona correspondiente de PHAA y un polímero de policarboxilato, bien mezclados juntos o añadidos por separado, puede lograrse un rendimiento de blanqueado muy bueno y una sustitución total de vidrio soluble, si fuera necesario, desde el punto de vista de la producción de pasta y la fabricación de papel. Sorprendentemente, la combinación de dichos polímeros, el agente quelante mostró un efecto mejorado con respecto al efecto de una combinación de un copolímero que contiene AHPS y un agente quelante o una combinación de una sal alcalina de PHAA y un polímero o copolímero de policarboxilato o una combinación de la polilactona correspondiente de PHAA con un polímero o copolímero de policarboxilato. Los resultados de la prueba mostraron inesperadamente un claro efecto sinérgico.

La combinación de al menos dos polímeros, es decir, el copolímero que contiene AHPS y la sal alcalina de PHAA o su polilactona correspondiente, y un agente quelante y opcionalmente un tercer polímero, es decir, un polímero o copolímero de policarboxilato, puede usarse muy eficazmente como estabilizador en el blanqueo de una pasta mecánica o destintada con un compuesto de peróxigeno tal como peróxido de hidrógeno, ácido peracético o ácido de Caro. La presente invención hace posible sustituir parcial o totalmente el vidrio soluble en los procedimientos de blanqueo y destintado usando la combinación de al menos los dos polímeros y un agente quelante.

La presente invención proporciona un procedimiento para el tratamiento de un material de fibra que comprende la etapa de poner en contacto el material de fibra en un medio acuoso con un copolímero que contiene AHPS, un agente quelante, un ácido poli-alfa-hidroxiacrílico o una sal o la polilactona del mismo, opcionalmente un polímero o copolímero de policarboxilato. Los componentes que incluyen al menos los dos polímeros y el agente quelante pueden añadirse por separado o preferentemente como una mezcla recientemente preparada (composición).

La presente invención también se refiere a una composición que comprende el copolímero que contiene AHPS, el agente quelante, el PHAA o una sal o la polilactona del mismo, opcionalmente un polímero o copolímero de

policarboxilato.

La composición y el procedimiento según la invención pueden usarse como pretratamiento de pastas químicas, mecánicas, quimiomecánicas y pastas destintadas, que se blanquean con peróxido alcalino.

5 La composición y procedimiento según la invención también puede usarse en el blanqueo de todos los tipos de pasta químicas, mecánicas, quimiomecánicas y pastas destintadas usando peróxido de hidrógeno como agente de blanqueo.

10 La composición y el procedimiento también son adecuados en el destintado de pastas recicladas, en las que comúnmente se usa vidrio soluble y peróxido de hidrógeno.

La composición también puede usarse en el blanqueo con ditionito de sodio de pastas mecánicas y destintadas.

15 El procedimiento de blanqueo con peróxido alcalino para pastas mecánicas, quimiomecánicas y destintadas según la invención puede ejercerse como una única etapa de blanqueo o en un procedimiento de dos etapas, en el que la pasta preblanqueada entra a la segunda etapa. Puede usarse cualquier consistencia, pero es más preferible usar consistencia media en la primera etapa y consistencia alta en la segunda etapa.

20 Si se necesita, el blanqueo puede ir precedido de un pretratamiento con un agente quelante con el fin de reducir la cantidad de metales de transición que entran al procedimiento de blanqueo.

25 En el procedimiento de destintado, la composición de la presente invención puede usarse en volver a batir la pasta o en un dispersador o en una amasadora que posiblemente va seguida de una torre de humedecimiento a la que puede alimentarse peróxido de hidrógeno. En el procedimiento de destintado, la composición de la presente invención también puede usarse en una etapa de blanqueo separada o cualquier etapa de procedimiento en la que esté presente peróxido de hidrógeno.

30 La composición, tanto como mezcla recientemente preparada o como combinación de al menos dos polímeros y un agente quelante, puede usarse como sustitución total o parcial de vidrio soluble en aquellos procedimientos en

los que comúnmente se usa vidrio soluble.

La composición o componentes de la composición no se añaden preferentemente a peróxido de hidrógeno o a álcali o a aguas de blanqueo con peróxido alcalino o al vidrio soluble, si el vidrio soluble sólo está parcialmente
5 sustituido con los componentes o composición de la invención, ya que entonces disminuirá la eficacia. La composición o los componentes de las composiciones deben añadirse a la pasta antes de que se ponga en contacto con álcali o aguas de blanqueo alcalinas. El tiempo para esto puede variar de
10 menos de un segundo a minutos dependiendo de si la composición o los componentes de la invención se añaden por separado a partir de los componentes alcalinos en una mezcladora química o la composición o los componentes se añaden antes a la pasta que va a blanquearse en el procedimiento en el que puede garantizarse un buen mezclado de la
15 composición o los componentes. El motivo de esto es desconocido, pero se asume que el álcali empezará a precipitar uno o varios componentes de polímero y, por tanto, hará que sea imposible un buen mezclado de la composición o los componentes de polímero. Por tanto, el momento preferido para la adición es un momento en el que puede lograrse un buen mezclado de la composición o los componentes con la pasta que va a blanquearse.

20 No se sabe por qué es más fácil conseguir buenos resultados de blanqueo en el blanqueo con peróxido alcalino de pastas mecánicas de maderas duras (árboles de hoja caduca) sin silicato que con maderas blandas (coníferas). Se sabe que en el blanqueo con peróxido alcalino de maderas duras el pH inicial de 10,5 disminuirá muy rápidamente a por debajo de 7,
25 mientras que en el blanqueo con peróxido alcalino de maderas blandas el pH final permanecerá en general por debajo de 8. Se sabe que el peróxido es más inestable cuanto mayor sea el pH. Por tanto, el perfil de pH durante el blanqueo con peróxido alcalino sin silicato puede ser la razón de esta característica.

También se ha mostrado que la blanqueabilidad relativa de diferentes
30 pastas mecánicas preparadas a partir de las mismas especies de madera sigue el siguiente orden: GW (pasta mecánica)>PGW (pasta mecánica a presión)>CTMP (pasta quimiotermomecánica)>TMP (pasta termomecánica)>

RMP (pasta mecánica de refinador). (Presley, J.R, y Hill, R.T., sección V, sección V: The Technology of Mechanical Pulp Bleaching; capítulo 1: Peroxide Bleaching of (Chemi)mechanical Pulps in Pulp Bleaching - Principle and Practice, Dence, W.C. y Reeve, D.W. Tappi Press, Atlanta, Georgia, EE.UU. 5 pág. 463). Esta característica debería tenerse en cuenta cuando se comparan los resultados de blanqueo con diferentes tipos de pastas mecánicas. La RMP es actualmente un procedimiento de refinado obsoleto.

La teoría sobre cómo los componentes funcionarán juntos no es clara, ya que el copolímero que contiene AHPS no puede estabilizar muy bien 10 disoluciones de peróxido de hidrógeno alcalino y en general también da pocos rendimiento de blanqueo. Los agentes quelantes estabilizan bastante bien el peróxido alcalino anteriormente mencionado, pero no pueden dar un buen resultado de blanqueo. Los agentes quelantes comunes mencionados anteriormente se unirán a los iones manganeso solubles en las disoluciones de 15 peróxido alcalino pero entonces, como el hierro está en forma sólida, bien en forma coloidal o precipitada, los agentes quelantes ya no pueden unirse más a los compuestos sólidos. Lo mismo es válido para las formas sólidas de compuestos de manganeso. La sal alcalina de PHAA o la polilactona correspondiente darán buenos resultados de blanqueo, especialmente cuando 20 el contenido de manganeso y de hierro sea bajo.

La composición de polímero con un agente quelante según la invención puede unirse algo a las superficies sólidas o inactivar el efecto catalítico de las partículas sólidas. Por tanto, se obtendrá un efecto combinado. Los agentes 25 quelantes comunes no pueden dar, cuando se usan solos, buen rendimiento de blanqueo para pastas mecánicas y pastas destintadas, alto aumento de brillo y una cantidad suficiente de peróxido residual, que indica que el peróxido ha sido principalmente consumido para procedimientos de blanqueo y no de descomposición y en los que el peróxido de hidrógeno sin reaccionar puede recircularse para el blanqueo. Por tanto, debe haber algún efecto sinérgico 30 entre los componentes usados según la invención.

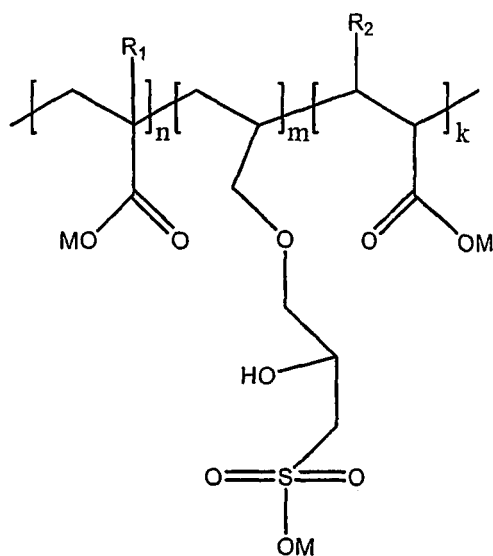
Una característica especial de la invención es que usando la composición o los componentes de la composición según invención, las

propiedades de drenaje mejorarán mucho en comparación con aquellas cuando se ha usado el vidrio soluble. Esto significará que se necesita mucha menos energía en los procedimientos de drenaje tales como en la máquina de papel y en prensas y husillos de drenaje. Al mismo tiempo puede aumentarse el rendimiento de producción. El motivo de esto es desconocido, pero al menos durante el blanqueo el vidrio soluble debe estar en forma coloidal. Los coloides pueden ser la razón por la que las propiedades de drenaje de las pastas no son las mejores. Otro motivo del efecto negativo sobre el drenaje podría ser el hecho de que el vidrio soluble perturba la función de la sílice en micropartículas en un procedimiento de fabricación de papel.

Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto de la presente invención se proporciona una composición estabilizante que comprende los siguientes componentes

(A) un polímero que tiene la siguiente fórmula



15

en la que

R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene 1 a 12 átomos de carbono,

R₂ es -COOM o -CH₂COOM,

20

M es un átomo de hidrógeno, un ión de metal alcalino, un ión de metal alcalinotérreo, un ión amonio o una mezcla de los mismos,

n, m y k son relaciones molares de monómeros correspondientes, en la que n es 0 a 0,95, m es 0,05 a 0,9 y k es 0 a 0,8, y $(n+m+k)$ es igual a 1, y

el peso molecular promedio en peso está entre 500 y 20.000.000 g/mol,

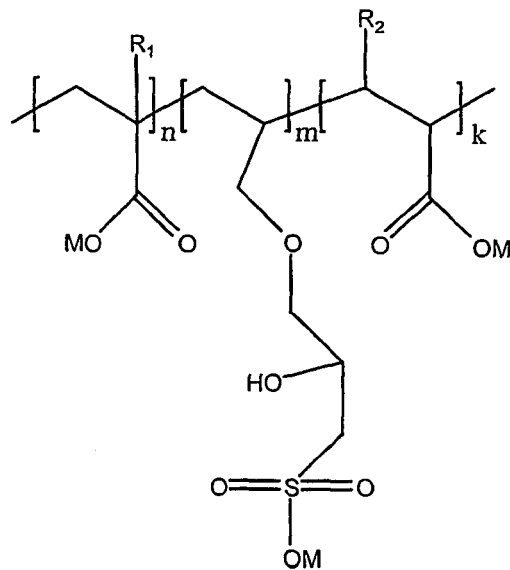
5 (B) un agente quelante

(C) un ácido poli-alfa-hidroxiacrílico o una sal alcalina del mismo o la polilactona correspondiente del mismo

(D) opcionalmente un polímero de ácido policarboxílico o una sal alcalina del mismo.

10 En un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para el tratamiento de un material de fibra que comprende la etapa de poner en contacto el material de fibra en un medio acuoso con los siguientes componentes

(A) un polímero que tiene la siguiente fórmula general



15

en la que

R_1 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene 1 a 12 átomos de carbono,

R_2 es $-COOM$ o $-CH_2COOM$,

20

M es un átomo de hidrógeno, un ión de metal alcalino, un ión de metal alcalinotérreo, un ión amonio o una mezcla de los mismos,

n, m y k son relaciones molares de monómeros correspondientes, en la que n es 0 a 0,95, m es 0,05 a 0,9 y k es 0 a 0,8, y $(n+m+k)$ es igual a 1, y

el peso molecular promedio en peso está entre 500 y 20.000.000 g/mol,

5 (B) un agente quelante

(C) un ácido poli-alfa-hidroxiacrílico o una sal alcalina del mismo o la polilactona correspondiente del mismo,

(D) opcionalmente un polímero de ácido policarboxílico o una sal alcalina del mismo.

10 La composición de la presente invención puede usarse como estabilizador en el blanqueo de un material de fibra en un medio acuoso o como estabilizador en el destintado de un material de fibra reciclado.

El ión de metal alcalino anterior es preferentemente ión sodio o potasio, y el ión de metal alcalinotérreo es preferentemente ión magnesio.

15 La sal alcalina anterior es preferentemente una sal de sodio, potasio o magnesio.

Con respecto al componente (A), un comonomero preferido con AHPS es ácido acrílico ($R_1=H$), ácido metacrílico ($R_1=CH_3$), ácido maleico ($R_2=COOM$) o ácido itacónico ($R_2=CH_2COOM$). Si k es 0 en la fórmula I, el comonomero
20 preferido es ácido acrílico o ácido metacrílico, y si n es 0, el comonomero preferido es ácido maleico o ácido itacónico. Si tanto k como n no son 0, los comonomeros preferidos con AHPS son ácido (met)acrílico y ácido maleico o ácido itacónico.

Los monómeros están aleatoriamente distribuidos a lo largo de la
25 cadena del polímero de fórmula I, y preferentemente n es 0,4 a 0,9, m es 0,1 a 0,5 y k es 0 a 0,5.

Si el sistema en el pretratamiento o en el blanqueo con peróxido alcalino contiene alta cantidad de iones calcio, como es el caso en el que la llamada
30 agua blanca del procedimiento de fabricación de papel circula a las operaciones de formación de pasta y/o blanqueo, es ventajoso usar ácido maleico o ácido itacónico ($k > 0$) como uno de los comonomeros con el fin de aumentar la capacidad de unión al calcio del polímero. En casos normales se

prefiere que el polímero sólo contenga AHPS y un monómero que contiene un ácido carboxílico, tal como ácido acrílico, ya que un copolímero que comprende múltiples monómeros es normalmente más difícil de producir.

El peso molecular promedio en peso del copolímero de fórmula I debería
5 estar entre 500 y 20.000.000 g/mol, preferentemente entre 1.000 y 1.000.000 g/mol y lo más preferentemente entre 2.000 g/mol y 500.000 g/mol.

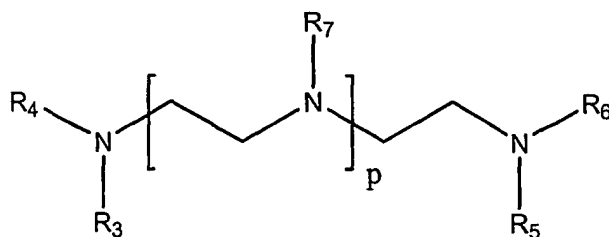
Si el peso molecular promedio en peso es inferior a aproximadamente 500 g/mol, la eficiencia del polímero llega a ser demasiado baja. Si el peso molecular promedio es superior a 20.000.000 g/mol, la manipulación y la
10 dosificación llegan a ser un problema debido a la alta viscosidad de la disolución de polímero.

Para aumentar el peso molecular del copolímero y/o para potenciar la eficiencia del copolímero puede usarse un reticulante en una cantidad del 0 al 20% en moles, preferentemente 0 al 10% en moles del contenido de monómero
15 total. Los reticulantes adecuados son, por ejemplo, metilénbisacrilamida, etilenglicoldiviniléter, di(etilenglicol)diviniléter, tri(etilenglicol)diviniléter y polímeros terminados en vinilo o alilo, pero no se limitan a estos.

Para disminuir el peso molecular del copolímero y/o para potenciar la eficiencia del copolímero puede usarse un agente de transferencia de cadenas
20 en una cantidad del 0 al 20% en moles, preferentemente 0 al 10% en moles del contenido de monómero total. Los agentes de transferencia de cadenas adecuados son, por ejemplo tioles (por ejemplo, butilmercaptano) y alcoholes (por ejemplo, isopropanol), pero no se limitan a estos.

El agente quelante (B) que va a usarse junto con el copolímero (A) de
25 fórmula I puede ser un agente quelante que tiene la siguiente fórmula II, III o IV.

Un agente quelante preferido es un compuesto que tiene la siguiente fórmula general



en la que

p es 0 o un número entero de 1 a 10,

5 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son independientemente un átomo de hidrógeno o una cadena de alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y que contiene uno o más ligandos quelantes activos tales como grupo(s) carboxílico(s), fosfónico(s) o de hidroxilo o una sal de los mismos.

La cadena de alquilo es preferentemente metileno $-\text{CH}_2-$ o etileno $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

10 En la fórmula II, R_3 , R_4 , R_6 y R_7 representan preferentemente el mismo grupo.

Ejemplos de agentes quelantes según la fórmula anterior II son ácidos poliaminopolicarboxílicos y ácidos poliaminopolimetilfosfónicos.

15 Los ácidos poliaminopolicarboxílicos pueden producirse por la ruta convencional a partir de poliamina y formaldehído y cianuro de sodio o ácido cianhídrico. La ruta más adecuada para la producción a pequeña escala es usar un ácido haloacético, especialmente ácido monocloroacético como reactivo.

Los ácidos poliaminopolicarboxílicos preferidos son:

DTPA: $p=1$, $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = -\text{CH}_2\text{COOH}$

TTHA: $p=2$, $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = -\text{CH}_2\text{COOH}$

EDTA: $p=0$, $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = -\text{CH}_2\text{COOH}$

HEDTA: $p=0$, $R_3 = R_4 = R_5 = -\text{CH}_2\text{COOH}$, $R_6 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

EDDS: $p=0$, $R_3 = R_5 = \text{H}$, $R_4 = R_6 = -\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ (ácido etilendiaminodisuccínico)

20 Los ácidos poliaminopolimetilfosfónicos se preparan convencionalmente a partir de la poliamina correspondiente, formaldehído y ácido fosfónico. Con las aminas superiores será cada vez más difícil una sustitución completa con grupos ácido acético o grupos ácido metilfosfónico. Estos agentes quelantes también rendirán bien la composición, pero una sustitución incompleta hará que los agentes quelantes sean más propensos a
25 la descomposición por peróxido de hidrógeno.

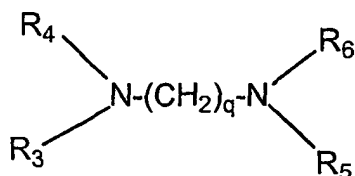
Los ácidos poliaminopolimetilfosfónicos preferidos son:

DTPMPA: $p=1, R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = -CH_2POO_2H_2$

TTHMPA: $p=2, R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = -CH_2POO_2H_2$

EDTMPA: $p=0, R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = -CH_2POO_2H_2$

Otro agente quelante preferido es un compuesto que tiene la siguiente fórmula general



III

en la que

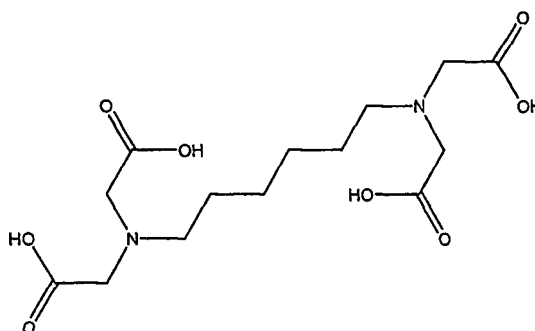
5 q es un número entero de 3 a 10,

R_3, R_4, R_5 y R_6 son independientemente un átomo de hidrógeno o una cadena de alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y que contiene uno o más ligandos quelantes activos tales como grupos carboxílico(s), fosfónico(s) o de hidroxilo o una sal de los mismos.

10 La cadena de alquilo es preferentemente metileno $-CH_2-$ o etileno $-CH_2CH_2-$.

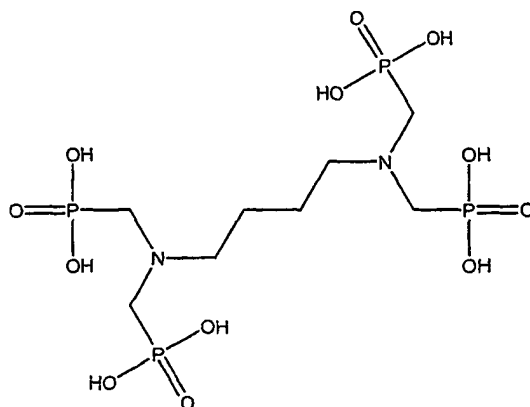
En la fórmula III, R_3, R_4 y R_6 representan preferentemente el mismo grupo.

15 Ejemplos de agentes quelantes según la fórmula III anterior son el ácido hexametilendiaminotetra(acético) ($q=6$) y el ácido tetrametilendiaminotetra(metilenfosfónico) ($q=4$) comercialmente disponibles que tienen las siguientes fórmulas:



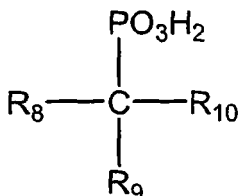
Ácido hexametilendiaminotetraacético

16



Ácido tetrametilendiaminotetra(metilenfosfónico)

Todavía otro agente quelante preferido es un compuesto que tiene la siguiente fórmula general:



IV

5

en la que

R_8 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono o una cadena de alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y que contiene un grupo carboxílico, fosfónico o de hidroxilo,

10

R_9 es un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo fosfónico, grupo carboxílico o cadena de alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y que contiene uno o dos grupos carboxílicos, y

15

R_{10} es un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo carboxílico, grupo alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono o cadena de alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y que contiene un grupo carboxílico, o una sal del mismo.

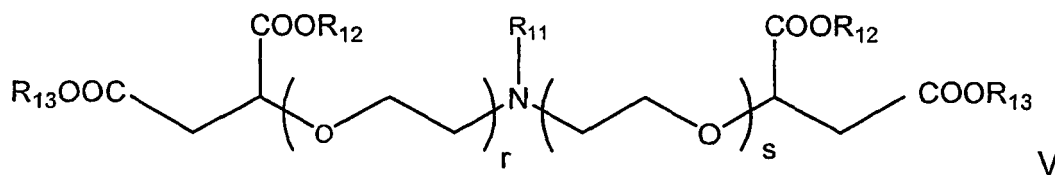
La cadena de alquilo es preferentemente metileno $-\text{CH}_2-$ o etileno $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Un ejemplo de los agentes quelantes que no contienen nitrógeno según la fórmula IV anterior es ácido 1-hidroxiethyliden-1,1-difosfónico (HEDP).

20

Un agente quelante adicionalmente preferido es un compuesto que tiene

la siguiente fórmula general



en la que R_{11} es

un átomo de hidrógeno

5 una cadena de alquilo que contiene 1-30 átomos de carbono,

una cadena de alquilo que contiene 1-30 átomos de carbono y 1-10 grupos ácido carboxílico unidos a dicha cadena, o sal de metal alcalino o alcalinotérreo de los mismos,

10 una cadena de alquilo que contiene 1-30 átomos de carbono y 1-10 ésteres de ácido carboxílico unidos a dicha cadena,

una cadena de hidrocarburo (poli)etoxilado que contiene 1-20 grupos etoxilo, o una amida de ácido carboxílico que contiene 1-30 átomos de carbono, en la que el enlace $N-R_{11}$ es un enlace amida,

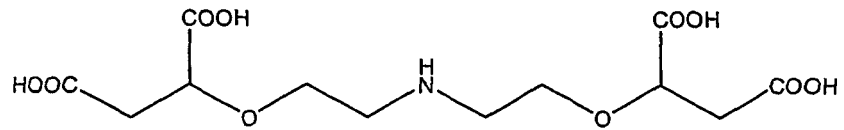
15 R_{12} y R_{13} son: hidrógeno, un ión de metal alcalino o un ión de metal alcalinotérreo o un grupo alquilo que contiene 1-30 átomos de carbono,

r es 0 ó 1, y

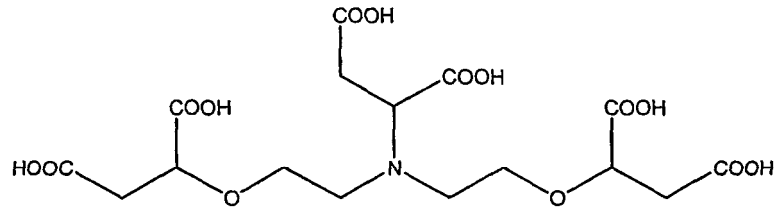
s es 0 ó 1.

Las N-bis- o tris-[(1,2-dicarboxi-etoxi)etil]aminas preferidas de fórmula V son las siguientes

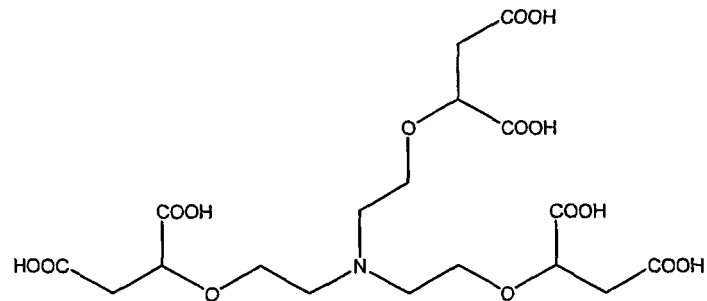
B1



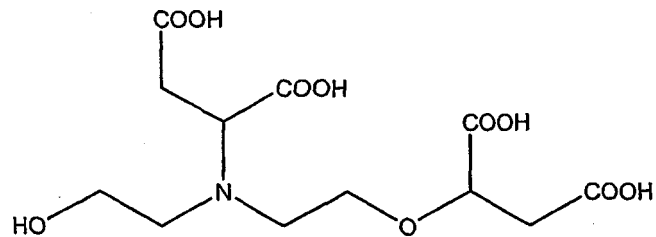
B2



B3



D



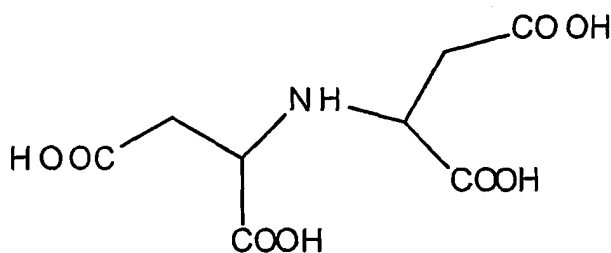
B1 = N-bis[2-(1,2-dicarboxi-etoxi)-etil]-amina

B2 = ácido N-bis[2-(1,2-dicarboxi-etoxi)-etil]-aspártico

B3 = N-tris[2-(1,2-dicarboxi-etoxi)-etil]-amina

D = ácido N-[2-(1,2-dicarboxi-etoxi)-etil]-(N-2-hidroxietil)aspártico

Una N-bis-(1,2-dicarboxi-etil)amina preferida de fórmula V es ácido iminodisuccínico (ISA) que tiene la siguiente fórmula



ISA

Aunque las fórmulas de los agentes quelantes se representan anteriormente como ácidos, normalmente se venden comercialmente como sus sales alcalinas, principalmente como sus sales de sodio, y tiene que
 5 entenderse que las fórmulas facilitadas anteriormente incluyen tanto los ácidos libres como sus sales.

El componente (C) es un ácido poli-alfa-hidroxiacrílico (PHAA) o una sal alcalina del mismo o la polilactona de PHAA (PLAC). El polímero (C) puede tener un peso molecular de al menos 5000, preferentemente al menos 10000, y
 10 más preferentemente al menos 15000. Como la polilactona es insoluble en agua, los pesos moleculares se han medido para la sal de sodio correspondiente obtenida mediante hidrólisis alcalina de la polilactona.

El componente (D) opcional es un polímero de ácido policarboxílico o una sal alcalina del mismo. Preferiblemente, el polímero de ácido
 15 policarboxílico es un homopolímero de ácido acrílico o ácido metacrílico o un copolímero de ácido (met)acrílico y otro ácido carboxílico o dicarboxílico insaturado. El polímero de ácido policarboxílico puede prepararse mediante homopolimerización de ácido acrílico o metacrílico o mediante copolimerización de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con un ácido carboxílico o ácido
 20 dicarboxílico insaturado tal como ácido maleico o itacónico. El polímero (D) puede tener un peso molecular de al menos 4000, preferentemente al menos 10000, y más preferentemente al menos 30000. El peso molecular puede ser incluso superior, aunque con pesos moleculares muy altos la viscosidad del producto aumentará considerablemente a altas concentraciones.

25 Preferentemente, el polímero (D) comprende un copolímero de ácido acrílico y/o metacrílico con ácido maleico en el que la relación molar de ácido acrílico y/o ácido metacrílico respecto a ácido maleico es de 80:20 a 20:80,

preferentemente de 70:30 a 50:50. El ácido maleico se usa comúnmente como anhídrido de ácido maleico en los procedimientos de polimerización.

Los componentes de las invenciones pueden estar en forma de sales alcalinas, especialmente si los componentes se añaden por separado, o en una
5 composición sin una sal alcalina de PHAA.

La composición según la invención puede prepararse mezclando las sales alcalinas. Con el fin de evitar la separación o precipitación de fases se prefiere que el pH esté por debajo de 9, más preferiblemente por debajo de 8 y lo más preferiblemente por debajo de 7.

10 La composición puede prepararse en cualquier orden de mezcla. Puede prepararse en la forma mostrada en WO 3 y WO 4. Esto significa que una sal alcalina de PHAA o su polilactona se añaden al polímero de policarboxilato bruto (C). Por tanto, el pH se mantendrá por debajo de 7. Entonces, la sal alcalina del polímero (A) y la sal alcalina del agente quelante (B) pueden
15 añadirse a la composición de polímero anteriormente mencionada y, por tanto, evitar un pH demasiado alto.

Si la composición comprende el componente (D), lo más preferido es mezclar primero los componentes (A) y (B) en el componente (D) y luego añadir la sal de PHAA o su polilactona (C) en la mezcla previa. Se prefiere que
20 el polímero (D) esté en una forma ácida con el fin conseguir una mejor estabilidad durante el almacenamiento de la composición. El pH ácido también garantiza la buena solubilidad de una sal de magnesio, si esta se usara en las mezclas. Los componentes (A), (B) y (D) están normalmente disponibles como productos comerciales como sales alcalinas. El componente (C), es decir,
25 PHAA, también está disponible como sales alcalinas. Por supuesto, estas sales alcalinas pueden mezclarse y hacerse reaccionar con la sal alcalina de PHAA o su polilactona. Puede seguir la separación y o precipitación de fases. Estas mezclas pueden usarse si los tanques de almacenamiento tienen un dispositivo de mezcla. Esto no es común en molinos de pasta y papel. Por tanto, se
30 prefiere que la composición tenga un pH inferior a 9, preferentemente inferior a 8 y lo más preferentemente inferior a pH 7, es decir, un pH ácido.

Los polímeros y el agente quelante pueden añadirse por separado o

como una mezcla de composición.

La relación de peso de los compuestos (A):(B):(C) puede ser 0,1 a 1 : 0,1 a 1 : 1, preferentemente 0,25 a 1 : 0,25 a 1 : 1, más preferentemente 0,5 a 1 : 0,5 a 1 : 1, calculada como sustancia activa.

5 La relación de peso de los compuestos (A):(B):(C):(D) puede ser 0,1 a 1 : 0,1 a 1 : 1 : 0,1 a 1, preferentemente 0,25 a 1 : 0,25 a 1 : 1 : 0,25 a 1, más preferentemente 0,5 a 1 : 0,5 a 1 : 1 : 0,5 a 1, calculada como sustancia activa.

Es crucial tener suficiente del polímero (A) o/y (D) con el fin de no desactivar el polímero (C). El agente quelante (componente B) también
10 ayudará a este respecto.

La cantidad total de los componentes (A), (B) y (C), y opcionalmente el componente (D) (como un producto acuoso que contiene el componente (C) como PLAC a como máximo el 10%), añadida por separado o como una mezcla, es preferentemente 2 - 10 kg por tonelada de material de fibra seca,
15 más preferentemente 2 - 6 kg por tonelada de material de fibra seca, y lo más preferentemente 2 a 5 kg por tonelada de material de fibra seca.

El material de fibra es preferentemente un material de fibra celulósica, especialmente una pasta mecánica, quimiomecánica o destintada. El material de fibra celulósica también puede ser pasta química o cualquier material de
20 celulosa regenerado tal como viscosa, o lino o algodón.

Si una mezcla de composición se prepara según la invención, el contenido normal de materiales activos en la mezcla puede ser al menos el 10%, preferentemente al menos el 15%, y más preferentemente al menos el 20% en peso, pero también pueden usarse disoluciones más diluidas en el
25 procedimiento de aplicación si se aumenta la dosificación.

En una realización del procedimiento de la presente invención, el tratamiento comprende blanquear el material de fibra con una disolución de peróxido alcalino en presencia de los polímeros y un agente quelante.

En el blanqueo de pasta química, las etapas también pueden reforzarse
30 con oxígeno, la abreviatura de etapas representada en la bibliografía profesional es EOP, Eop, PO o OP.

El blanqueo con peróxido de pastas mecánicas con el procedimiento

según la invención puede comprender todo tipo de pastas mecánicas, por ejemplo, pasta mecánica a la piedra (SGW), pasta mecánica de refinador (RMP), pasta mecánica a presión (PGW), pasta termomecánica (TMP), pero también pastas de alto rendimiento químicamente tratadas tales como pasta quimiotermomecánica (CTMP). La invención también es útil en el blanqueo de pastas destintadas. La pasta destintada puede prepararse usando residuos de oficina mezclados (MOW), papel de prensa (ONP), revistas (OMG), etc., como material de partida y la composición de la presente invención puede usarse en cualquier etapa de procedimiento en la que se use peróxido. La invención también puede ponerse en práctica en el blanqueo en refinador de pastas mecánicas y en pasta mecánica con peróxido alcalino (APMP, o P-RC APMP), en la que las virutas de madera se impregnan con disolución de peróxido alcalino antes de o durante el refinado. En estas aplicaciones, la invención es muy ventajosa ya que el mayor obstáculo para usar peróxido de hidrógeno en estas aplicaciones ha sido que el vidrio soluble no puede usarse ya que el silicato de sodio precipitará en los refinadores, prensas de drenaje o sistemas de preparación química y, por tanto, haciendo el procedimiento poco práctico.

El tiempo de residencia en el blanqueo puede variar dentro de un amplio intervalo, de 30 a 240 minutos, preferentemente de 45 a 180 minutos y lo más preferentemente de 60 a 120 minutos. El tiempo de residencia también dependerá de la temperatura usada en el blanqueo.

La composición según la invención puede usarse como una mezcla o los componentes pueden añadirse por separado.

El blanqueo de pastas mecánicas puede llevarse a cabo a una temperatura de 30°C a 95°C, preferentemente a una temperatura de 50°C a 90°C. En el caso del procedimiento de APMP, la temperatura puede ascender ocasionalmente hasta 150°C en el refinador y hasta 100°C en la torre de blanqueo. El blanqueo puede llevarse a cabo a una consistencia de elección, pero lo más preferentemente el blanqueo se lleva a cabo a una alta consistencia, es decir, aproximadamente el 30% o superior. El blanqueo también puede llevarse a cabo en dos etapas con una etapa de drenaje entre las etapas. Las etapas pueden llevarse a cabo a una consistencia de elección,

pero lo más preferentemente es usar consistencia media en la primera etapa y una consistencia alta en la segunda etapa. Esto hace posible eliminar eficazmente las sustancias perjudiciales.

5 La etapa de blanqueo puede ir precedida de una etapa con agente quelante y drenaje y, por tanto, mejorar el rendimiento del blanqueo. En la etapa con agente quelante pueden usarse cualquiera de los agentes quelantes anteriormente definidos.

10 La relación entre el álcali y el peróxido de hidrógeno puede variar en un amplio intervalo dependiendo de los materiales de partida y el grado de blanqueo. También pueden utilizarse fuentes de álcali alternativas como carbonato sódico. El uso de carbonato sódico es especialmente preferentemente, al menos como sustitución parcial del hidróxido sódico cuando el papel de desecho se destinta con la sustitución total de vidrio soluble usando la composición según la invención. De esta forma puede garantizarse
15 la capacidad de tamponamiento necesaria.

También puede usarse hidróxido de magnesio y carbonato de magnesio y/o carbonato sódico como desplazamiento completo o parcial del álcali común, hidróxido sódico.

20 En otra realización del procedimiento de la presente invención, el tratamiento comprende tratar el material de fibra química en el medio acuoso que comprende los polímeros y un agente quelante.

25 El tratamiento puede ir seguido de un blanqueo con un compuesto de peroxígeno, opcionalmente en presencia del agente quelante y los polímeros. El compuesto de peroxígeno puede ser peróxido de hidrógeno, ácido peracético o ácido de Caro.

30 La consistencia de este tratamiento es preferentemente aproximadamente el 10% con el fin de garantizar una eliminación eficiente de metales. El pH es preferentemente de 3 a 7, más preferentemente de 4 a 6,5 y lo más preferentemente de 4,5 a 6. El tratamiento puede llevarse a cabo a cualquier temperatura, pero se lleva a cabo preferentemente a la misma temperatura que la etapa de blanqueo, pero sin embargo por debajo de 100°C.

En todavía otra realización del procedimiento de la presente invención,

el tratamiento comprende material de fibra reciclado destintado en el medio acuoso que contiene el agente quelante y los polímeros.

En el procedimiento de destintado, la composición de polímero según la invención puede usarse en volver a batir la pasta de papel de desecho o en un dispersador o en una amasadora que posiblemente va seguida de una torre de humedecimiento a la que puede alimentarse peróxido de hidrógeno. En el procedimiento de destintado, la composición de polímero de la presente invención también puede usarse en una etapa de blanqueo separada o cualquier etapa de procedimiento en la que está presente peróxido de hidrógeno.

El pH en el blanqueo alcalino, que incluye el destintado en presencia de peróxido de hidrógeno, es de 7 a 13, preferentemente de 7 a 12, y más preferentemente de 7 a 11.

La presente invención se ilustra por los siguientes ejemplos, que no se limitarán al alcance de la invención.

En esta memoria descriptiva, los porcentajes son % en peso, a menos que se especifique lo contrario. En las siguientes tablas, las cantidades de productos químicos facilitadas como kg/tp se refieren a kg por tonelada de pasta seca.

20 **Parte experimental**

Blanqueo

1. CTMP (=pasta termomecánica química)

Una pasta CTMP industrial (píceo, *Picea abies*) se blanqueó en laboratorio usando diferentes mezclas de estabilizadores. La pasta contuvo Fe < 10 mg/kg, Mn 24 mg/kg, Ca 824 mg/kg y Cu < 1 mg/kg. El brillo inicial de la pasta fue 60,9% ISO. La temperatura de reacción fue 78°C, el tiempo de reacción 72 minutos, la consistencia el 12%.

Las cargas químicas fueron: H₂O₂ 22 kg/tp, NaOH 13 kg/tp, las dosificaciones de mezcla de estabilizador fueron 3 kg/tp como producto. Los blanqueos se llevaron a cabo en bolsas de plástico. La pasta se precalentó en horno microondas hasta la temperatura de reacción. Se añadió algo de agua desionizada a la temperatura de reacción a la pasta antes de la adición de los

productos químicos. Los productos químicos se añadieron en el siguiente orden: 1. estabilizador, 2. NaOH y 3. H₂O₂, y se mezclaron bien después de cada adición. El estabilizador se diluyó 1:10, y el NaOH y el H₂O₂ también se diluyeron antes de la adición con agua desionizada caliente. La consistencia se
5 ajustó al 12% con agua desionizada a la temperatura de reacción, Se midió el pH inicial y la bolsa de plástico se cerró herméticamente y se puso en un baño de agua. Después del intervalo deseado se filtró el filtrado para el análisis del peróxido residual y el NaOH y el pH final y la pasta se lavó con agua desionizada caliente, se drenó, se homogenizó y se acidificó con agua con SO₂
10 (pH 4,5, consistencia 2%, 15 minutos). Después de la acidificación, la pasta se drenó y se homogeneizó. Las hojas de prueba para las mediciones ópticas se llevaron a cabo según la norma ISO 3688, y las hojas se midieron según la norma ISO 2470.

2. TMP (=pasta termomecánica)

15 Una pasta TMP industrial (píceas, *Picea abies*) se blanqueó en laboratorio usando diferentes mezclas de estabilizadores y productos de estabilizadores. La pasta contuvo Fe < 10 mg/kg, Mn 18 mg/kg, Ca 787 mg/kg y Cu < 1 mg/kg. El brillo inicial de la pasta fue 61,1% ISO. La temperatura de reacción fue 73°C, el tiempo de reacción 80 minutos, la consistencia el 12%.
20 Las cargas químicas fueron: H₂O₂ 45 kg/tp, NaOH 37,9 kg/tp (álcali total), las dosificaciones de estabilizador o de mezcla variaron. Se llevaron a cabo 3 blanqueos en bolsas de plástico similarmente a como el blanqueo de CTMP.

Preparación de las composiciones

Ejemplo 1

25 Para preparar el copolímero A

El copolímero A se preparó según el Ejemplo 1 de WO 1.

Ejemplo 2

Para preparar el polímero D

El polímero D se preparó según el Ejemplo 2 de WO 4.

30 Ejemplo 3

Para preparar una composición según la invención

Se añadió algo de agua desionizada a un vaso de precipitados. Se

añadieron el copolímero de MA-AA (D), DTPA (B) y el copolímero de AHPS-AA (A) al agua a temperatura ambiente con agitación moderada (agitador magnético). Se pesó PLAC (polímero C) en el vaso de precipitados. La mezcla se calentó hasta 50-60°C, se mezcló con el agitador magnético al menos 5 30 min, o hasta que la mezcla pareció transparente. Se añadió agua desionizada para ajustar el peso del lote. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró con un filtro de 300 µm.

Los materiales de partida y las cantidades de los mismos se exponen en la Tabla 1.

10

Tabla 1

Materiales de partida	Concentración	Dosificación, g	Dosificación como producto		
PHAS	100 %	8,3	8,30%	Como PHAS	13,0%
MA-AA	44 %	12,509	12,50%		
DTPA	50 %	11,004	11,00%		
AHPS	50%	10,843	10,60%		
Agua	100%		57,60%		

PHAS estaba en forma de la polilactona PLAC con un peso molecular de aproximadamente 20.000.

MA-AA era un copolímero de ácido maleico:acrílico bruto sin neutralizar en la relación de 40:60 y con un peso molecular de 44.000 g/mol

15

DTPA era una disolución comercial que contenía el 50% de sal de pentasodio de ácido dietilentriaminopentaacético.

AHPS era una sal de sodio del copolímero de AHPS-AA con un peso molecular de 5.000 g/mol.

Ejemplo 4

20

Los experimentos de blanqueo se llevaron a cabo como se describe anteriormente. Se usó TMP de píceas en los blanqueos.

La composición de la mezcla S06035 es la siguiente:

Mezcla S06035	Como tal	Como sólidos	Relación con respecto a la invención
PLAC (compuesto C)		8,3 %	1,0
Copolímero de MA:AA (D)	12,5%	5,5 %	1,0

La mezcla S06015 es la misma que la mezcla A = WO 1 y el estabilizador C que la mezcla AC = invención en la Tabla 3 (descrita adicionalmente en la siguiente Tabla 3).

5 Los resultados se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2

TMP de píceas	Ref.	P	P	P	P	P	P	P	P
		2	3	4	5	6	7	8	9
T, °C		73	73	73	73	73	73	73	73
t, min		80	80	80	80	80	80	80	80
Consistencia, %		12	12	12	12	12	12	12	12
pH inicial		10,8	11,0	10,8	10,7	10,5	10,5	10,7	10,6
pH final		9,6	9,8	9,8	9,6	9,5	9,6	9,4	9,5
H ₂ O ₂ , kg/tp		45	45	45	45	45	45	45	45
NaOH, kg/tp		35	37,9	37,9	37,9	37,9	37,9	37,9	37,9
Silicato, kg/tp (prod.)		25							
Mezcla S06035, kg/tp (prod.)								4	
Mezcla S06015, kg/tp (prod.)									4
Estabilizador C, kg/tp (prod.)			2	4	6	8	10		
H ₂ O ₂ residual, kg/tp		18,7	4,2	7,3	14,9	14,2	20,4	2,7	5,7
NaOH residual, kg/tp		5,4	2,6	2,3	2,6	2,1	3,1	1,9	1,8

TMP de picea		P	P	P	P	P	P	P	P
	Ref.	2	3	4	5	6	7	8	9
Brillo, % ISO	61,1	77,0	75,4	76,4	77,3	77,2	77,3	73,9	75,4
Amarilleamiento	27,8	17,5	19,0	18,2	17,5	17,8	17,4	19,8	19,3
Blancura CIE D65/10+UV	8,4	39,8	36,6	38,0	40,3	39,6	40,7	32,0	34,7
L*	89,9	95,80	95,47	95,72	95,9	96,0	95,9	95,10	95,59
a*	1,29	-1,90	-1,73	-1,80	- 1,88	- 1,91	-1,8	-1,85	-1,80
b*	14,27	10,97	11,72	11,32	10,9	11,1	10,8	12,24	11,98
Fe, mg/kg	<10								
Mn, mg/kg	18								
Ca, mg/kg	787								
Cu, mg/kg	<1								
Acidificación: pH 4,5		*	*	*	*	*	*	*	*

Los resultados muestran que con menos de 10 kg/tp de la composición según la invención puede lograrse un resultado de blanqueo tan bueno como con silicato. También puede observarse que incluso a una baja dosificación de los diferentes estabilizadores, la composición funciona mejor que las composiciones según las invenciones WO 1 y WO 4. Esto es a pesar de que se ha añadido PLAC adicional a la mezcla según WO 4 (mezcla SO6035). Una adición de PLAC debería haber producido un aumento del rendimiento.

Ejemplo 5

Comparación del blanqueo de una muestra comercial de CTMP de picea con y sin silicato, blanqueo según WO 1, WO 2 y WO 4 y la presente invención. Las condiciones experimentales y los resultados se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3

Condiciones /propiedades	Referencia					A	B	C	AC
Número de prueba	Pasta	Nº 2	Nº 4	Nº 3	Nº 5	WO 1	WO 2	WO 4	Invencción
T, °C		78	78	78	78	78	78	78	78
t, min		72	72	72	72	72	72	72	72
Consistencia %		12	12	12	12	12	12	12	12
H ₂ O ₂ (100%) kg/tp		22	22	22	22	22	22	22	22
Silicato como producto kg/tp				18,4	18,4				
Aditivo como producto kg/tp						3	3	3	3
NaOH (100%) kg/tp		15	13	15	13	13	13	13	13
pH inicial		10,7	10,6	10,7	10,7	10,8	10,7	10,7	10,7
pH final		9,2	9,0	9,5	9,4	8,8	9,1	9,1	9,0
H ₂ O ₂ residual kg/tp		4,3	5,5	9,5	9,8	6,3	7,9	6,7	11,1
NaOH residual kg/tp		0,6	0,4	2,4	1,8	0,4	0,4	0,5	0,5
Brillo % ISO	60,9	67,2	67,2	69,9	70,1	68,5	68,6	68,2	69,8
Fe mg/kg	<10								
Mn, mg/kg	24								
Ca, mg/kg	824								
Mg, mg/kg	40								
Cu, mg/kg	<1								

AC = Invencción

Como tal

Como
sólidosRelación
básica

Polímero (A) 50%

10,60 %

5,30 %

1,00

DTPA-5Na 50% (comp. B)

11,00 %

5,50 %

1,00

PLAC (compuesto C)

8,30 %

1,00

Copolímero de MA:AA (D) 44%

12,50 %

5,5 %

1,00

A = relación de compuestos como 100% de (A):(B) = 1:1,67, contenido total como 100% = 13,4%

A = WO 1	Como tal	Como sólidos	Relación con respecto a la invención
Polímero (A) 50%	10,0 %	5,00 %	0,94
DTPA-5Na 50% (comp. B)	16,7 %	8,35 %	1,52

B relación de compuestos (A):(B):(E*) = 1:1,67:3,34, contenido total de (A)+(B) como 100% = 8%

B = WO 2	Como tal	Como sólidos	Relación con respecto a la invención
Polímero (A) 50%	12,0%	6,0 %	1,13
DTPA-5Na 50% (comp. B)	20,0%	10,0 %	1,82
MgSO ₄ *7H ₂ O	41,0%	20,0 %	como MgSO ₄
Agua	27,0%	64,0 %	
Total	100 %	100 %	

* (E) es MgSO₄·7H₂O

C = WO 4	Como tal	Como sólidos	Relación con respecto a la invención
PLAC (compuesto C)		3,245 %	0,39
Copolímero de MA:AA (D)		22,40 %	3,58

5 Puede observarse que si no se usa silicato, el brillo aumentará, pero el peróxido residual permanecerá muy bajo. Como el peróxido residual se recircula normalmente completa o parcialmente, se desea un alto contenido de peróxido residual, además de alto brillo, en la medida de lo posible.

10 Si se usa silicato, el brillo aumentará más allá del brillo que puede lograrse usando sosa cáustica sola. También aumenta el peróxido residual.

Cuando los experimentos se llevaron a cabo según las invenciones WO 1, WO 2 y WO 4, el brillo aumentó, pero el peróxido residual permaneció por

debajo del logrado usando silicato como estabilizador.

La composición según la invención dio buen brillo e incluso peróxido residual superior al blanqueo con silicato. Como el silicato contiene al menos el 10% de hidróxido sódico libre y actúa de tampón, el contenido de hidróxido residual es superior a cuando se usa la composición según la invención.

Como el peróxido residual es superior, podría haberse añadido más sosa cáustica para aumentar el contenido de hidróxido y, por tanto, consumir más peróxido y aumentar el brillo.

Ejemplo 6

10 El efecto de las dosificaciones

En estos experimentos se usó la misma composición AC (invención) que en el Ejemplo 5 a diversas dosificaciones. La prueba número 5 era la misma que en la Tabla 3. Las condiciones experimentales y los resultados se exponen en la Tabla 4.

15

Tabla 4

Condiciones/propiedades/ prueba número	Según la invención						
	Nº 19	Nº 20	Nº 6	Nº 21	Nº 22	Nº 23	Nº 5
T, °C	78	78	78				78
t, min	72	72	72				72
Consistencia, %	12	12	12				12
H ₂ O ₂ (100%) kg/tp	22	22	22				22
Silicato como producto kg/tp							18,4
Aditivo como producto kg/tp	1	2	3	4	5	6	
NaOH (100%) kg/tp	13	13	13	13	13	13	13
pH inicial	10,8	10,8	10,7	10,9	10,8	10,8	10,7
pH final	8,8	8,8	9,0	8,9	8,7	8,9	9,4
H ₂ O ₂ residual kg/tp	6,5	9,5	11,1	12,4	12,9	13,5	9,8
NaOH residual kg/tp	0,3	0,3	0,5	0,4	0,4	0,4	1,8
Brillo % ISO	68,3	69,3	69,8	70,1	70,2	70,4	70,1

Puede observarse que una dosificación de 2 kg/tp de la composición da

buenos resultados de blanqueo medidos como brillo y peróxido residual.

Si aumenta la dosificación, los resultados de blanqueo mejorarán todavía más aunque no se haya añadido sosa cáustica adicional, que podría haber mejorado los resultados de brillo.

5 Ejemplo 7

El efecto de la composición

En estos experimentos se probó el efecto de la composición de los estabilizadores. En estos experimentos se usó CTMP de píceas. Las condiciones experimentales y los resultados se exponen en la Tabla 5.

10

Tabla 5

Condiciones/ propiedades/ Mezcla número	Relación (A=AHPS):(B=DTPA):(C=PHAS):(D=MA-AA)						
	1:1:1:1 Nº 6006	1/2:1:1:1 Nº 6010	1/2:1:1:1/2 Nº 6021	1/2:1/2:1:1 Nº 6012	1:1/2:1:1/2 Nº 6019	112:1/2:1:1/2 Nº 6017	1/2:1:1:0 Nº 6013
T, °C	78	78	78	78	78	78	78
t, min	72	72	72	72	72	72	72
Consistencia, %	12	12	12	12	12	12	12
H ₂ O ₂ (100%) kg/tp	22	22	22	22	22	22	22
Aditivo como producto kg/tp	3	3	3	3	3	3	3
NaOH (100%) kg/tp	13	13	13	13	13	13	13
pH inicial	10,6	10,7	10,5	10,6	10,4	10,5	10,8
pH final	8,9	8,8	8,8	8,7	8,8	8,7	8,9
H ₂ O ₂ residual kg/tp	11,3	11,2	10,1	10,4	10,7	9,0	11,2
NaOH residual kg/tp	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4
Brillo % ISO	69,6	69,8	69,6	69,3	68,7	69,7	69,9

Debe considerarse que todos los experimentos se hacen bajo condiciones de laboratorio. Por ejemplo, los ensayos con la muestra 1 (CTMP) a escala industrial revelaron que sólo la composición según la invención funcionó bien. El mismo brillo y peróxido residual que con silicato, y una eliminación mucho más mejorada de agua. Los productos según WO 2 y WO 4 fallaron totalmente, que pudo verse en brillo y peróxido residual decrecientes cuando empezó a disminuir el contenido de silicato en el agua en circulación.

15

Ejemplo 8

Valor de retención de agua (WRV)

20

Una pasta CTMP industrial (píceas, *Picea abies*) tomada del

procedimiento real después de la torre de blanqueo con peróxido de AC (antes de la prensa de lavado) se usó en las pruebas de WRV. La forma de estabilizar el peróxido en el blanqueo con peróxido de AC fue diferente en las muestras de pasta: silicato de sodio o estabilizador C. El procedimiento de WRV se basó en

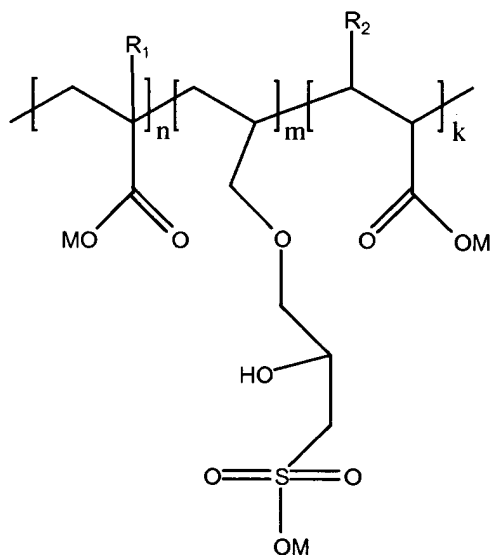
5 la norma SCAN-C 62:00. Se pesaron 6 g como pasta seca, se diluyeron hasta 2 litros con agua desionizada y se disgregaron 60 min a 500 rpm antes del análisis según la norma.

La mezcla AC libera agua mejor que el vidrio soluble. El vidrio soluble contiene 1,52 g de agua/g y la mezcla AC contiene 1,47 g de agua/g.

REIVINDICACIONES

1. Una composición estabilizante que comprende los siguientes componentes

5 (A) un polímero que tiene la siguiente fórmula



en la que

R_1 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene 1 a 12 átomos de carbono,

10 R_2 es $-COOM$ o $-CH_2COOM$,

M es un átomo de hidrógeno, un ión de metal alcalino, un ión de metal alcalinotérreo, un ión amonio o una mezcla de los mismos,

15 n , m y k son relaciones molares de monómeros correspondientes, en la que n es 0 a 0,95, preferentemente 0,4 a 0,9, m es 0,05 a 0,9, preferentemente 0,1 a 0,5, y k es 0 a 0,8, preferentemente 0 a 0,5, y $(n+m+k)$ es igual a 1, y

el peso molecular promedio en peso está entre 500 y 20.000.000 g/mol, preferentemente entre 1.000 y 1.000.000 g/mol, y más preferentemente entre 2.000 g/mol y 500.000 g/mol,

20 (B) un agente quelante,

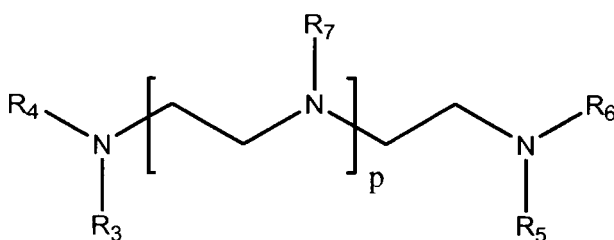
(C) un ácido poli-alfa-hidroxiacrílico o una sal alcalina del mismo o la polilactona correspondiente del mismo, y

(D) opcionalmente un polímero de ácido policarboxílico o una sal alcalina del mismo.

2. La composición según la reivindicación 1, en la que los componentes (A), (B) y (C) están presentes en las siguientes relaciones de peso 0,1 a 1 : 0,1 a 1 : 1, preferentemente 0,25 a 1 : 0,25 a 1 : 1, más preferentemente 0,5 a 1 : 0,5 a 1 : 1, calculadas como sustancia activa.

3. La composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el polímero (A) es un copolímero de ácido 3-aliloxi-2-hidroxipropanosulfónico y al menos uno de los monómeros ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido itacónico o una sal de los mismos.

4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente quelante es un compuesto que tiene la siguiente fórmula general



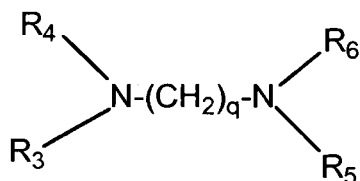
||

en la que

p es 0 o un número entero de 1 a 10,

20 R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son independientemente un átomo de hidrógeno o una cadena de alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y que contiene uno o más ligandos quelantes activos tales como grupo(s) carboxílico(s), fosfónico(s) o de hidroxilo o una sal de los mismos, o

el agente quelante es un compuesto que tiene la siguiente fórmula general

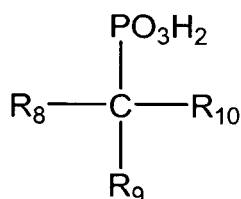


III

en la que

q es un número entero de 3 a 10,

- 5 R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son independientemente un átomo de hidrógeno o una cadena de alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y que contiene uno o más ligandos quelantes activos tales como grupo(s) carboxílico(s), fosfónico(s) o de hidroxilo o una sal de los mismos, o el agente quelante es un compuesto que tiene la siguiente fórmula general

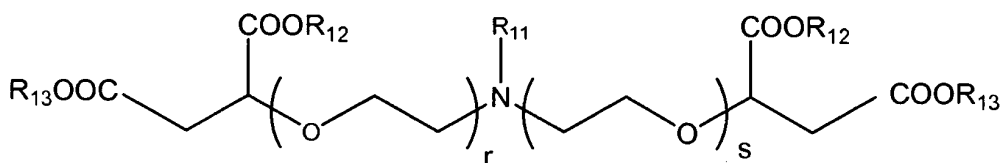


IV

10

en la que

- R_8 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono o una cadena de alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y que contiene un grupo carboxílico, fosfónico o de hidroxilo,
- 15 R_9 es un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo fosfónico, grupo carboxílico o cadena de alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y que contiene uno o dos grupos carboxílicos, y
- R_{10} es un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo carboxílico, grupo alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono o cadena de alquilo que
- 20 tiene 1 a 6 átomos de carbono y que contiene un grupo carboxílico, o una sal del mismo, o
- el agente quelante es un compuesto que tiene la siguiente fórmula general



V

en la que R_{11} es

un átomo de hidrógeno

una cadena de alquilo que contiene 1-30 átomos de carbono,

5 una cadena de alquilo que contiene 1-30 átomos de carbono y 1-10 grupos ácido carboxílico unidos a dicha cadena, o sal de metal alcalino o alcalinotérreo de los mismos,

una cadena de alquilo que contiene 1-30 átomos de carbono y 1-10 ésteres de ácido carboxílico unidos a dicha cadena,

10 una cadena de hidrocarburo (poli)etoxilado que contiene 1-20 grupos etoxilo, o

una amida de ácido carboxílico que contiene 1-30 átomos de carbono, en la que el enlace $N-R_{11}$ es un enlace amida,

15 R_{12} y R_{13} son: hidrógeno, un ión de metal alcalino o un ión de metal alcalinotérreo o un grupo alquilo que contiene 1-30 átomos de carbono, r es 0 ó 1, y

s es 0 ó 1.

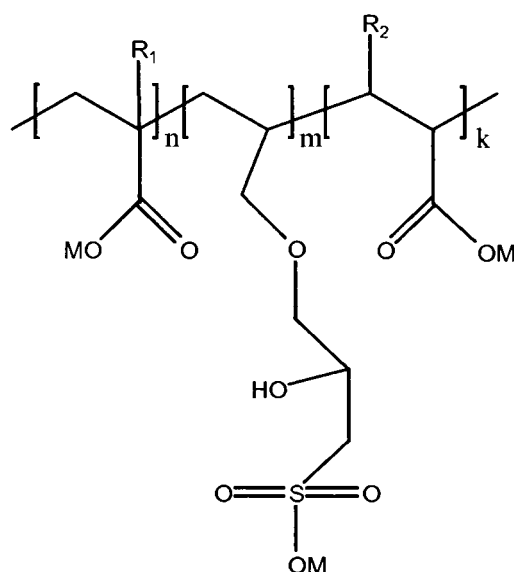
5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que
20 la composición comprende el componente (D) que comprende un homopolímero de ácido acrílico o ácido metacrílico o un copolímero de ácido (met)acrílico y otro ácido carboxílico o dicarboxílico insaturado, y en la que los componentes (A), (B), (C) y (D) están preferentemente presentes en las siguientes relaciones de peso 0,1 a 1 : 0,1 a 1 : 1 : 0,1 a 1, más
25 preferentemente 0,25 a 1 : 0,25 a 1 : 1 : 0,25 a 1, y lo más preferentemente 0,5 a 1 : 0,5 a 1 : 1 : 0,5 a 1, calculadas como sustancia activa.

6. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como estabilizador en el blanqueo de un material de fibra en un medio acuoso,

o como estabilizador en el destintado de un material de fibra reciclado.

7. Un procedimiento para el tratamiento de un material de fibra tal como un material de fibra celulósica que comprende una pasta mecánica o quimiomecánica o un material de fibra reciclado que comprende la etapa de poner en contacto el material de fibra en un medio acuoso con los siguientes componentes

(A) un polímero que tiene la siguiente fórmula general



10 en la que

R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene 1 a 12 átomos de carbono,

R₂ es -COOM o -CH₂COOM,

M es un átomo de hidrógeno, un ión de metal alcalino, un ión de metal alcalinotérreo, un ión amonio o una mezcla de los mismos,

15

n, m y k son relaciones molares de monómeros correspondientes, en la que n es 0 a 0,95, preferentemente 0,4 a 0,9, m es 0,05 a 0,9, preferentemente 0,1 a 0,5, y k es 0 a 0,8, preferentemente 0 a 0,5, y (n+m+k) es igual a 1, y

20

el peso molecular promedio en peso está entre 500 y 20.000.000 g/mol, preferentemente entre 1.000 y 1.000.000 g/mol, y más preferentemente entre 2.000 g/mol y 500.000 g/mol,

(B) un agente quelante,

(C) un ácido poli-alfa-hidroxiacrílico o una sal alcalina del mismo o la polilactona correspondiente del mismo,

(D) opcionalmente un polímero de ácido policarboxílico o una sal alcalina del mismo.

8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que los componentes (A), (B) y (C), y opcionalmente el componente (D), se introducen como una mezcla o los componentes (A), (B) y (C), y opcionalmente el componente (D), se introducen por separado

9. El procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que el tratamiento comprende blanquear el material de fibra con una disolución de peróxido alcalino en presencia de los componentes (A), (B) y (C), y opcionalmente el componente (D), en el que el pH de la disolución de peróxido alcalino está preferentemente entre 7 y 13, más preferentemente entre 7 y 12, y lo más preferentemente entre 7 y 11.

10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que el blanqueo va precedido de un tratamiento con un agente quelante.

11. El procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que el material de fibra comprende un material de fibra reciclado, y en el que el tratamiento comprende destintar el material de fibra reciclado en el medio acuoso que comprende los componentes (A), (B) y (C), y opcionalmente el componente (D).

12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que el polímero (A) es un copolímero de ácido 3-aliloxi-2-hidroxipropanosulfónico y al menos uno de los monómeros ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido itacónico o una sal de los mismos.

13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en el

que el agente quelante (B) es como se define en la reivindicación 4.

14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en el que los componentes (A), (B) y (C) están presentes en las siguientes relaciones
5 de peso 0,1 a 1 : 0,1 a 1 : 1 preferentemente 0,25 a 1 : 0,25 a 1 : 1, más preferentemente 0,5 a 1 : 0,5 a 1 : 1, calculadas como sustancia activa.

15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, en el que el componente (D) está presente y comprende un homopolímero de ácido
10 acrílico o ácido metacrílico o un copolímero de ácido (met)acrílico y otro ácido carboxílico o dicarboxílico insaturado, y en el que los componentes (A), (B), (C) y (D) están preferentemente presentes en las siguientes relaciones de peso 0,1 a 1 : 0,1 a 1 : 1 : 0,1 a 1, más preferentemente 0,25 a 1 : 0,25 a 1 : 1 : 0,25 a 1, y lo más preferentemente 0,5 a 1 : 0,5 a 1 : 1 : 0,5 a 1, calculadas como
15 sustancia activa.