

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 405**

51 Int. Cl.:

D21C 9/08 (2006.01)

D21H 17/68 (2006.01)

D21C 3/22 (2006.01)

C01B 33/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2008 E 08150320 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2083117**

54 Título: **Composición de sílice**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2013

73 Titular/es:

**BIM KEMI AB (100.0%)
BOX 3102
S-443 03 STENKULLEN, SE**

72 Inventor/es:

**WASSENIUS, HELENA;
WÁLLBERG, PETER;
HASSLER, THORD y
KITTELSEN, TOM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 412 405 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).

DESCRIPCIÓN

Composición de sílice

Campo de la invención

5 La invención se refiere al campo de los procesos químicos para el tratamiento de fibras celulósicas, en particular de la pulpa de madera.

Antecedentes de la invención

10 A pesar de que se lleva fabricando papel desde hace cientos de años, la industria de la pulpa y el papel está en continuo desarrollo. Al ser usuaria de una materia prima natural y renovable, hoy en día la industria está luchando por mejorar su imagen ante la opinión pública como una industria ambientalmente aceptable. Para mantener su negocio en el tiempo, la industria de la pulpa y el papel también debe desarrollar la calidad del papel y el cartón, que a su vez dependerá del desarrollo de la calidad de la fibra a partir de la cual se fabrica el papel y/o cartón.

15 Un aspecto crítico para mantener una imagen ecológica es la capacidad de la industria de seguir reduciendo sus efluentes. Hoy día la reutilización de agua en la industria de la pulpa y el papel está limitada en gran medida por la acumulación de sustancias en el agua reciclada. Cualquier desarrollo que permita una mayor reducción en el consumo de agua y la correspondiente reducción en la carga del fluente se considera algo positivo.

20 Las fibras de madera para su utilización en la elaboración de papel se fabrican mediante un proceso químico de formación de pulpa de papel o mediante un proceso mecánico o una combinación de ambos. Las fibras recicladas constituyen una parte considerable de las fibras de madera utilizadas. En el procesamiento de la madera para la preparación de la pulpa adecuada para la producción de papel y cartón, el material intermedio con frecuencia se pone en contacto con una sustancia oxidante. Un ejemplo de dicho proceso es la deslignificación con oxígeno, y otro ejemplo es el blanqueamiento de la pulpa. Independientemente del proceso o de la fuente de la fibra, con frecuencia las fibras son demasiado oscuras para ser adecuadas para ciertas calidades de papel. Por tanto, las fibras se blanquean por contacto con un agente blanqueante. La demanda pública está impulsando al mercado a brillos cada vez mayores, puesto que una hoja de papel más blanca en general se percibe como de mayor calidad que una hoja más oscura.

25 El brillo se puede medir de diferentes formas. La forma aceptada en general para cuantificar el brillo de las fibras de madera es mediante la utilización del método patrón del brillo ISO. Mediante este método, el brillo se define en una escala del 0% al 100%, en la que el 0% representa un cuerpo negro perfecto y el 100% representa el brillo de un patrón de óxido de magnesio cristalino. Las fibras de madera sin blanquear normalmente tienen un brillo ISO del 58-62%. Este valor se puede incrementar considerablemente poniendo en contacto las fibras con un agente blanqueante, que es una sustancia oxidante o reductora. También es posible blanquear fibras mediante una serie de etapas de blanqueamiento consecutivas utilizando uno o más agentes blanqueantes para conseguir brillos altos. El resultado del blanqueamiento puede depender del tipo de fibras de madera utilizadas.

30 La técnica anterior desvela al cloro como agente blanqueante utilizado de forma habitual para las fibras de madera. No obstante, el blanqueamiento con cloro tiene la desventaja de que se forman compuestos orgánicos perjudiciales. Así, impulsada por una conciencia ambiental y la ambición de ser percibida como una industria ecológicamente racional, los fabricantes de pulpa y papel han desarrollado otras soluciones para el blanqueamiento de las fibras de madera, y hoy día el blanqueamiento con cloro elemental se ha abandonado en su mayor parte.

35 Una sustancia oxidante utilizada habitualmente para el blanqueamiento de fibras de madera es el peróxido de hidrógeno. Esta sustancia presenta ventajas considerables como agente blanqueante, puesto que es relativamente eficaz, relativamente barato y no contiene cloro. El blanqueamiento a base de peróxido de hidrógeno convencionalmente se lleva a cabo a un pH alcalino en presencia de un silicato, tal como silicato de sodio, habitualmente denominado vidrio soluble.

40 Se sabe que el peróxido de hidrógeno se degrada por la actividad catalítica del manganeso y el hierro. Dicha degradación del peróxido de hidrógeno reduce la cantidad de peróxido disponible para la reacción de blanqueamiento y de esta forma reduce la eficacia del proceso de blanqueamiento. Por tanto, los iones de metales pesados como el hierro y el manganeso presentes en la pulpa se retiran de forma convencional poniendo en contacto la pulpa con un agente quelante y retirando el agua que incluye los metales pesados quelados. De manera alternativa, el agente quelante está presente en el proceso de blanqueamiento a base de peróxido de hidrógeno. Los agentes quelantes utilizados más habitualmente son el ácido etilendiamintetracético (EDTA) y el ácido dietilentiainpentacético (DTPA) o sus sales. No obstante, estos agentes resultan muy difíciles de degradar en procesos biológicos y se pueden acumular en el medio ambiente debido a su baja biodegradabilidad. Para evitar esta acumulación, se han desarrollado otros quelatos fuertes, tales como ácido [S,S]etilendiamindisuccínico, véase el documento WO 97/30209. Sin embargo, al ser los costes de dichos productos sustancialmente más elevados, no se utilizan a nivel industrial. Además, a pesar de estos esfuerzos por minimizar la degradación del peróxido de hidrógeno, aún se pueden producir pérdidas considerables de peróxido por degradación.

El vidrio soluble es una disolución alcalina de pH elevado (con frecuencia de 12-13 aproximadamente) que consta principalmente de monómeros de silicato con la fórmula química $(\text{SiO}_2)_x \cdot \text{Na}_2\text{O}$, en la que por lo general x está por debajo de 3,5. La función del silicato de sodio no se entiende completamente, pero se cree que participa en la quelación de metales pesados y contribuye al establecimiento de las condiciones alcalinas necesarias para un buen resultado de blanqueamiento. Además, se cree que el silicato de sodio pasiva las superficies metálicas. Sin embargo, se ha informado de que el silicato de sodio presenta las desventajas de tener tendencia a formar incrustaciones y ser abrasivo en las refinerías. Además, el silicato de sodio reduce el drenaje en la máquina de papel, y por tanto reduce la tasa de producción y/o aumenta los costes de secado.

De forma convencional, se utiliza hidróxido sódico para ofrecer un entorno alcalino, que es necesario para un blanqueamiento eficaz con peróxido de hidrógeno. El hidróxido sódico, a pesar de ser eficaz para crear condiciones alcalinas, tiene la desventaja de que el pH del proceso de blanqueamiento en general llega a ser demasiado elevado para un resultado óptimo. Algunas fibras de madera se disuelven al pH elevado obtenido al utilizar hidróxido sódico, dando como resultado una pérdida de fibras del 1-2% o superior, como pone en evidencia la elevada demanda química de oxígeno (COD). Esto significa no solo una pérdida en el rendimiento, sino también un incremento en los problemas de los efluentes, puesto que las fibras disueltas contribuyen a la carga orgánica de la corriente efluente. La corriente de fibras también contendrá una mayor cantidad de material orgánico disuelto que puede interferir con la retención y la deshidratación en la máquina de papel en las fábricas que presentan una producción integrada de pulpa y papel. Con el fin de reducir el pH, se han probado otros materiales como óxido de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio e hidróxido de magnesio, para sustituir parcialmente al hidróxido sódico como agente alcalino. No obstante, el brillo conseguido al utilizar hidróxido de magnesio para regular el pH tiende a ser unas pocas unidades ISO inferiores a las que se pueden conseguir utilizando el hidróxido sódico, dando así un papel que se percibe como de calidad inferior.

Una desventaja adicional de los dos procesos convencionales que utilizan hidróxido sódico y el proceso más experimental que utiliza hidróxido de magnesio es que se deben utilizar agentes quelantes fuertes con el fin de minimizar la degradación de los agentes de blanqueamiento oxidantes u otros reactivos de lignina.

Además, se utiliza silicato de sodio en el destintado de fibras recicladas. El propósito del destintado es, de forma similar al blanqueamiento, incrementar el brillo de la pulpa. No obstante, al contrario que en el blanqueamiento de fibras de madera vírgenes, el incremento del brillo en el proceso de destintado se consigue por la separación de los tintes de las fibras de madera que normalmente proceden del papel reciclado. Esto se puede realizar con o sin la utilización de una sustancia oxidante. De forma convencional, en el proceso de destintado, el silicato se combina con hidróxido sódico, una sustancia oxidante y un tensioactivo. El destintado se lleva a cabo a pH elevado con el fin de garantizar una dilatación suficiente de las fibras. Se ha demostrado que esta operación también se puede realizar a un pH inferior utilizando hidróxido de magnesio como fuente alcalina. El proceso de destintado a base de hidróxido de magnesio aún se encuentra en fase experimental y no es una práctica habitual.

La industria de la pulpa y el papel cada vez tiene sistemas más cerrados al reciclar el agua con el fin de minimizar los efluentes y conservar hasta cierto punto la energía. Una consecuencia de esto es la acumulación de sustancias con baja afinidad por las fibras, por ejemplo iones oxalato formados por la degradación de celulosa. Otra sustancia con una baja afinidad por las fibras son los iones de calcio. La acumulación de estas dos sustancias puede dar lugar a la deposición de oxalato de calcio precipitado, que es un problema de creciente importancia en la industria de la pulpa y el papel.

Además, como en todas las aplicaciones a gran escala industrial, el coste es un factor significativo a considerar en la industria de la pulpa y el papel. No solo la suma de los costes individuales de los aditivos químicos utilizados en las etapas del proceso, sino de hecho cualquier reducción en los costes totales para el procesamiento de la pulpa constituiría una mejora.

El documento WO 93/22386 desvela un proceso de preparación de partículas recubiertas de sílice insolubles en agua no aglomeradas utilizando una ayuda de dispersión. El proceso es particularmente útil para la preparación de pigmentos de dióxido de titanio, por ejemplo, para pinturas.

La patente de EE.UU. 6.406.594 se refiere a productos compuestos que tienen redes minerales polimerizadas sobre material celulósico, y en particular desvela (Ejemplo 6) la formación de una mezcla acuosa de óxido de magnesio y silicato de sodio, a la que se añade sulfato de aluminio. Posteriormente, la mezcla se somete a carbonatación antes de que se añada a una mezcla de pulpa.

En conclusión, existe una clara necesidad de un proceso por el cual se pueda conseguir el brillo de los procesos para el tratamiento de la pulpa utilizados actualmente sin alguna o todas las desventajas anteriores, es decir, la pérdida de agente oxidante, la pérdida significativa de fibras, la elevada carga orgánica del agua efluente, la baja biodegradabilidad de los aditivos, la formación de incrustaciones de silicato y oxalato, y que tenga potencial para la reducción de costes. También existe una clara necesidad de un proceso mediante el cual se puedan conseguir sistemas de agua más cerrados.

Sumario de la invención

- 5 Es un objeto de la invención superar al menos parcialmente los problemas asociados a los procesos de la técnica anterior descritos anteriormente y así ofrecer medios para conseguir un tratamiento con unos resultados mejorados, y en particular un proceso de blanqueamiento mejorado.
- Es un objeto adicional de la invención ofrecer un proceso que permita un mayor reciclaje del agua en el proceso.
- 10 En un primer aspecto de la invención se refiere a un método para la producción de una composición que comprende una mezcla de un compuesto de sílice y un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo en un disolvente acuoso, que comprende las etapas de:
- 15 - añadir un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo y un compuesto de sílice seleccionado del grupo que consiste en sílice coloidal y un silicato que es silicato de un metal alcalino o silicato de amonio, a un medio acuoso para formar una mezcla acuosa, en el que el compuesto de sílice y el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo juntos forman la mayor parte de la materia no disolvente de la composición; y
- 20 - permitir que dicha mezcla acuosa se deje reposar manteniendo la mezcla en un recipiente sellado o abierto, con o sin agitación, durante al menos 24 horas a temperatura ambiente, período durante el cual la composición no entra en contacto con ningún otro producto químico.
- También se ofrece una composición que comprende una mezcla de un compuesto de sílice y un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo en un disolvente acuoso, caracterizado porque el compuesto de sílice y el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo juntos forman la mayor parte de la materia no disolvente de la composición.
- 25 Al preformular el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo y el compuesto de sílice en una composición aparte para la adición posterior a un material de fibra a tratar con el agente de tratamiento, se mejora la eficacia del tratamiento en comparación con la situación en la que se añade secuencialmente un óxido de un metal alcalino-térreo o hidróxido de un metal alcalino-térreo y un compuesto de sílice a un material de fibra, o solo se mezcla durante la adición o poco antes de la adición. Así, por ejemplo, se pueden utilizar cantidades inferiores de agente blanqueante y/o compuesto de sílice para conseguir un brillo con un cierto ISO. Además, el peróxido de hidrógeno sin consumir que permanece después de la primera reacción de blanqueamiento (también conocido como peróxido residual) se puede reciclar, permitiendo así el correspondiente ahorro en la cantidad de peróxido de hidrógeno añadido posteriormente cuando el objeto es conseguir una cierta concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo.
- 30 Además, al proporcionar una composición que comprende tanto el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo como el compuesto de sílice en la instalación de producción de pulpa y/o papel, la invención facilita enormemente la manipulación de estos aditivos y del proceso de adición.
- 35 La composición puede tener un contenido en dicho óxido de un metal alcalino-térreo o hidróxido de un metal alcalino-térreo en el intervalo del 1 al 99%, preferentemente del 10 al 90%, más preferentemente del 30 al 80%, y lo más preferentemente del 40 al 70% en peso seco. Además, la composición puede tener un contenido en dicho compuesto de sílice en el intervalo del 1 al 80%, preferentemente del 5 al 50% en peso seco.
- 40 La composición de acuerdo con la invención también puede tener una relación en peso seco de dicho compuesto de sílice a dicho óxido de un metal alcalino-térreo o hidróxido de un metal alcalino-térreo en el intervalo de 1:99 a 80:20, preferentemente de 5:95 a 50:50, y más preferentemente de 20:80 a 40:60, el compuesto de sílice y el óxido del metal alcalino-térreo o el hidróxido del metal alcalino-térreo juntos que forman la mayor parte de la materia no disolvente de la composición. A una relación superior a 50:50, cuando la composición se usa en un proceso de blanqueamiento con peróxido o de deslignificación con oxígeno, se puede experimentar una disminución en el brillo debido al efecto de un proceso conocido como oscurecimiento alcalino. Por lo tanto, se prefieren composiciones con un contenido de compuesto de sílice correspondiente a una relación de 50:50 o inferior. Por "la mayor parte de la materia no disolvente" se entiende al menos el 50%, por ejemplo al menos el 70%, en peso total de la materia no disolvente.
- 45 El metal alcalino-térreo es preferentemente magnesio. Al ser poco soluble en agua, el hidróxido de magnesio, en particular $Mg(OH)_2$, proporciona un pH moderadamente alcalino que es ventajoso para por ejemplo procesos de blanqueamiento que utilizan peróxido de hidrógeno, ya que la tasa de consumo de peróxido es moderada en comparación con la de un proceso en la que se utiliza hidróxido sódico como fuente alcalina, lo que produce una mayor cantidad de peróxido residual y una menor pérdida de fibras. Al formular el hidróxido de magnesio con un compuesto de sílice en una composición de acuerdo con la invención, se puede obtener una eficacia de blanqueamiento y un efecto blanqueante incluso más mejorados en comparación con los obtenidos mediante la
- 50
- 55
- 60
- 65

adición por separado del hidróxido de magnesio y del compuesto de sílice. Una ventaja adicional de utilizar el hidróxido de magnesio en combinación con un compuesto de sílice de acuerdo con la presente invención es que se evitan sustancialmente los problemas asociados a la formación de incrustaciones de silicato e incrustaciones de oxalato, respectivamente. Como consecuencia, se reduce la costosa necesidad de tener que parar la producción para limpiar partes de la maquinaria. Además, la invención permite un mayor reciclaje del agua al proceso, ahorrando así energía y reduciendo el efluente.

El compuesto de sílice se puede seleccionar del grupo que consiste en sílice coloidal y silicato, y sus combinaciones.

De forma ventajosa, en la composición de acuerdo con la invención se utiliza sílice coloidal. Se cree que la sílice coloidal se une a los iones disueltos de hierro y manganeso presentes en la composición al tiempo que evita la formación de incrustaciones asociadas tradicionalmente a la utilización de vidrio soluble, aunque no se pueden excluir otras razones para la mejora de la eficacia. La sílice coloidal se mezcla fácilmente con el hidróxido de magnesio para ofrecer una composición estable. La sílice coloidal normalmente tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 500 nm. Además, puesto que la sílice coloidal tiene un pH inferior al del silicato de sodio, la preparación y manipulación de la composición se vuelve más segura y sencilla al utilizar sílice coloidal.

Adicionalmente, la sílice coloidal puede comprender modificaciones superficiales. Al introducir modificaciones sobre la superficie de la partícula de sílice coloidal, por ejemplo, con la introducción de cadenas laterales orgánicas, tales como grupos alquilo y/o sus derivados, la estabilidad de la composición se puede mejorar debido a la protección estérica que puede reducir el efecto desestabilizador de las fuerzas electrostáticas que actúan sobre las partículas de sílice en la composición.

Alternativamente, el compuesto de sílice puede ser silicato, preferentemente silicato de un metal alcalino, y más preferentemente silicato de sodio. Los cristales de silicato de sodio en una composición de la invención parecen unir fácilmente iones disueltos de hierro y magnesio presentes en la composición, aunque no se pueden excluir otras razones para la mejora de la eficacia. Además, al utilizar una composición que comprende óxido o hidróxido de magnesio y silicato de sodio, se reduce el problema de formación de incrustaciones de silicato ya que, en lugar de silicato de sodio, se forma, como sal de silicato principal, silicato de magnesio de tipo talco. A diferencia del silicato de sodio, el silicato de magnesio precipitado se retira fácilmente al lavarlo y no tiene tendencia a formar incrustaciones. El silicato de sodio preferentemente presenta una relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ en el intervalo de 1 a 4,5, más preferentemente de 1 a 3,5.

Una ventaja adicional de utilizar una combinación de hidróxido de magnesio y un compuesto de sílice, en particular un silicato, frente a la utilización exclusiva de hidróxido de magnesio es que la composición se puede optimizar con respecto a los costes totales, al tiempo que se consigue un efecto técnico deseado.

En otro aspecto, la invención se refiere a la utilización de una composición como se ha descrito anteriormente para el tratamiento de fibras celulósicas. La invención también se refiere a la utilización de la composición anterior para reducir la formación de incrustaciones de oxalato en un sistema de elaboración de pulpa y/o papel.

En otro aspecto, la invención se refiere a una composición que se puede obtener mediante el método descrito anteriormente.

En otro aspecto más, la invención se refiere a un método para la producción de una mezcla de tratamiento, que comprende las etapas de:

- suministrar una composición como se ha descrito anteriormente, o una composición producida mediante el método anterior; y
- poner en contacto dicha composición con un agente de tratamiento.

El agente de tratamiento puede ser un agente reactivo con la lignina, un agente blanqueante o un agente de destintado. Cuando el agente de tratamiento es un agente blanqueante, el método para tratar las fibras celulósicas puede ser un método de blanqueamiento. Un ejemplo de agente blanqueante es peróxido de hidrógeno. Además, cuando el agente de tratamiento es un agente reactivo con la lignina, el método para el tratamiento de fibras celulósicas puede ser un método para la deslignificación de fibras de madera. Un ejemplo de agente reactivo con la lignina es el oxígeno. Cuando el agente de tratamiento es un agente de destintado, el método puede ser un proceso para destintar la pulpa reciclada.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un método para el tratamiento de fibras celulósicas que comprende las etapas de:

- suministrar un material de fibra; y
- añadir una composición como se ha descrito anteriormente, o una composición producida mediante el método

descrito anteriormente, a dicho material de fibra.

El método para el tratamiento de fibras celulósicas comprende además la etapa de adición de un agente de tratamiento a dicho material de fibra. La etapa de adición de la composición se puede llevar a cabo de forma ventajosa antes de la etapa de adición del agente de tratamiento. El material de fibra a tratar puede ser pulpa de madera tal como pulpa de madera química, pulpa de madera semi-química, y pulpa de madera mecánica; fibras recicladas; o virutas de madera.

Adicionalmente, en otro aspecto, la invención se refiere a un método para reducir la formación de incrustaciones de oxalato en un sistema de elaboración de pulpa y/o papel, método que comprende la etapa de añadir la composición de la invención a dicho sistema de elaboración de pulpa y/o papel.

Por último, la invención también se refiere a un método para la producción de un artículo de papel que comprende las etapas de:

- llevar a cabo un método para el tratamiento de fibras celulósicas como se ha descrito anteriormente; y
- formar un artículo de papel a partir de dichas fibras celulósicas.

Ahora se describirá la invención con mayor detalle.

Descripción detallada de la invención

De forma sorprendente los presentes inventores han encontrado que una composición acuosa que comprende una mezcla de un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo, en particular hidróxido de magnesio, con un compuesto de sílice, por ejemplo, sílice coloidal o silicato de sodio, en el que el compuesto de sílice y el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo juntos forman la mayor parte de la materia no disolvente, ofrece efectos superiores en comparación con la adición separada de los principios anteriores a un material de fibra cuando se utilizan en un proceso para el blanqueamiento de fibras celulósicas asistido por peróxido. Estos efectos están particularmente relacionados con el contenido residual de peróxido y la utilización de sílice. Además, es importante destacar que estos efectos se pueden obtener esencialmente sin reducir el efecto blanqueante tal y como se determina mediante el brillo ISO. En particular, los inventores han encontrado que al mezclar un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo y un compuesto de sílice en un medio acuoso y dejar que la mezcla resultante repose antes de utilizarla en un proceso de blanqueamiento, se puede conseguir una mejora en la eficacia de blanqueamiento.

Normalmente, la composición comprende agua como disolvente.

Un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo preferido de acuerdo con la invención es hidróxido de magnesio, en particular $Mg(OH)_2$. El $Mg(OH)_2$ presenta una baja solubilidad en agua (12 mg/l a 25 °C a pH de equilibrio) y normalmente se suministra en forma de dispersión acuosa. Cuando se añade a un sistema acuoso, el hidróxido de magnesio se disuelve lentamente para formar iones de magnesio, Mg^{2+} , e iones hidróxido, OH^- , de los cuales estos últimos pueden contribuir a la activación de un agente de tratamiento oxidante (por ejemplo, oxígeno o peróxido de hidrógeno).

La fórmula general que representa la reacción química entre el peróxido de hidrógeno y los iones hidróxido es la siguiente:



El anión perhidroxi formado mediante la reacción (I) reacciona posteriormente para proporcionar un efecto blanqueante. Debido a la baja solubilidad del hidróxido de magnesio, los iones hidróxido se suministran a una baja velocidad, moderando así la velocidad de conversión del peróxido de hidrógeno en aniones perhidroxi. Esta velocidad de reacción moderada favorece la eficacia de la reacción, dando como resultado un incremento considerable en el peróxido de hidrógeno residual y en la reducción de pérdida de fibras.

Como alternativa al hidróxido de magnesio, para los propósitos de la invención también se puede utilizar óxido de magnesio (MgO). El óxido de magnesio se utiliza de forma convencional para la preparación de hidróxido de magnesio mediante reacción con agua a temperatura elevada. Para que el magnesio del óxido de magnesio sea soluble en agua, en general es necesaria la hidratación hasta hidróxido de magnesio. De acuerdo con la invención, esta hidratación se puede producir *in situ* en la composición, y así se puede utilizar óxido de magnesio en lugar de, o junto con, hidróxido de magnesio como material de partida.

El hidróxido de magnesio comercial en general contiene cantidades relativamente elevadas de manganeso y hierro en comparación con el hidróxido sódico comercial. Por tanto, la presencia de un agente quelante debe ser un

requisito particularmente importante en un proceso que utilice hidróxido de magnesio en lugar de hidróxido sódico para ofrecer condiciones alcalinas. De forma sorprendente los inventores han encontrado que la utilización de una composición preformulada que comprende una mezcla de un compuesto de sílice y óxido o hidróxido de magnesio en un disolvente acuoso, en la que el óxido o hidróxido de magnesio y el compuesto de sílice juntos forman la mayor parte de la materia no disolvente de la composición, permite la utilización de hidróxido de magnesio al tiempo que retiene o incluso mejora la eficacia blanqueante sin el uso de agentes quelantes adicionales en la composición.

Al utilizar la composición de acuerdo con la invención, se pueden reducir o evitar los inconvenientes de formación de incrustaciones asociados al uso tradicional de silicato de sodio e hidróxido sódico. La utilización de óxido o hidróxido de magnesio de acuerdo con la invención también reduce la formación de incrustaciones de oxalato, en particular oxalato de calcio, tal y como se describirá a continuación. Esta reducción en la formación de incrustaciones de oxalato permitirá incrementar la reutilización del agua en el proceso y una reducción adicional en la carga de efluente.

El óxido de un metal alcalino-térreo o hidróxido de un metal alcalino-térreo de acuerdo con la invención preferentemente es hidróxido de magnesio comercial ($Mg(OH)_2$). El hidróxido de magnesio comercial normalmente tiene un contenido en hierro de hasta 1500 ppm. El hidróxido de magnesio normalmente también tiene un contenido en manganeso de hasta 200 ppm. Como ejemplo, un hidróxido de magnesio comercial utilizado habitualmente, CellGuard® OP (Martin Marietta, EE.UU.), tiene un contenido en hierro de <1000 ppm y un contenido en manganeso de <120 ppm. En general, se prefiere que los contenidos en hierro y manganeso sean tan bajos como sea posible.

Puesto que el hidróxido de magnesio tiene una baja solubilidad en agua y se ofrece en forma de suspensión acuosa, preferentemente el tamaño de partícula es lo suficientemente pequeño para evitar la sedimentación hasta un punto que hiciera que la composición de acuerdo con la invención fuera difícil o imposible de utilizar. En general, cuanto más pequeñas son las partículas, mejor es la estabilidad de almacenamiento de la composición. También son deseables partículas pequeñas puesto que su velocidad de disolución será superior. Preferentemente el tamaño de partícula medio del hidróxido de magnesio será de 50 μm aproximadamente o inferior, y más preferentemente de 10 μm aproximadamente o inferior.

La composición de acuerdo con la invención puede tener un contenido en óxido de metal alcalino-térreo o hidróxido de metal alcalino-térreo en el intervalo del 1 al 99% en peso en seco de la composición. Preferentemente, el contenido en hidróxido de metal alcalino-térreo está en el intervalo del 10 al 90%, más preferentemente del 30 al 80%, y lo más preferentemente del 40 al 70% en peso seco de la composición, con el óxido de un metal alcalino-térreo o hidróxido de metal alcalino-térreo y el compuesto de sílice que juntos forman la mayor parte de la materia no disolvente de la composición. Además, la composición puede tener una relación en peso seco de compuesto de sílice a óxido de metal alcalino-térreo o hidróxido de metal alcalino-térreo en el intervalo de 1:99 a 80:20, preferentemente en el intervalo de 5:95 a 50:50, y más preferentemente entre 20:80 y 40:60, con el óxido de un metal alcalino-térreo o hidróxido de metal alcalino-térreo y el compuesto de sílice que juntos forman la mayor parte de la materia no disolvente de la composición.

Por "la mayor parte de la materia no disolvente" se quiere decir al menos el 50% del peso total de la materia no disolvente. Preferentemente, el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo y el compuesto de sílice juntos forman al menos el 70% del peso total de la materia no disolvente de la composición, por ejemplo, entre el 70% aproximadamente y el 95% aproximadamente del peso total de la materia no disolvente de la composición.

Por "materia no disolvente de la composición" se quiere decir cualquier material presente en la composición de acuerdo con la invención que no constituye la fase disolvente o el vehículo para los componentes la composición. Por ejemplo, los disolventes convencionales que, cuando están presentes en la composición de acuerdo con la invención, en general no se deben considerar como materia no disolvente incluyen el agua, glicol y alcoholes de cadena corta. Tampoco se debe considerar como materia no disolvente una fase de transporte tal como el agua, teniendo en cuenta que algunos de los componentes de la composición pueden estar presentes en forma sólida, por ejemplo, el compuesto de sílice y el óxido o hidróxido de metales alcalino-térreos.

Además, la composición que comprende un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo y un compuesto de sílice preferentemente no contiene una cantidad sustancial de agente oxidante tal como peróxido de hidrógeno. Es conocido en la materia que el hierro y el manganeso son capaces de catalizar la degradación del peróxido de hidrógeno. Sin estar limitado por ninguna teoría particular, se cree que el incremento en la eficacia del blanqueamiento con peróxido conseguido por la invención depende de que la composición que comprende un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo y el compuesto de sílice se deje reposar antes de ponerse en contacto con un agente de tratamiento susceptible de degradación, tal como el peróxido de hidrógeno.

Por "dejar reposar" se quiere decir que la composición se mantiene durante un período de tiempo de cierta duración en el cual la composición normalmente no entra en contacto con ningún otro compuesto químico. La composición se puede dejar reposar en un recipiente sellado o abierto, y con o sin agitación. Sin querer estar limitado por ninguna

teoría particular, se cree que, cuando la mezcla se deja reposar, el compuesto de sílice se une al hierro y/o manganeso perjudiciales inicialmente presentes en el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo. También se ha especulado que el compuesto de sílice podría actuar como agente dispersante y de propagación para el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo inicialmente sólido, incrementando la velocidad de disolución. Además, también se ha especulado que se podrían producir efectos catalíticos a escala nanométrica, que aún están por dilucidar, entre el compuesto de sílice y el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo.

En caso de que la composición de acuerdo con la invención contenga un agente de tratamiento susceptible de degradación por iones de hierro y/o manganeso, tales como el peróxido de hidrógeno, normalmente se añade una cantidad eficaz de agente de tratamiento después de que se haya dejado reposar la mezcla del óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo y el compuesto de sílice. El agente de tratamiento de forma preferente esencialmente no se degrada antes de la adición a un material a tratar. Así, cuando se añade al material a tratar, el agente de tratamiento se añade en una cantidad eficaz, independientemente de si se añade, o no, de forma conjunta o separada de la composición anterior.

En formas de realización de la invención, la composición comprende una pequeña cantidad de agente de tratamiento oxidante. Por ejemplo, la composición puede comprender hasta el 10% aproximadamente de agente de tratamiento, en base al peso en seco de la composición. El peróxido de hidrógeno puede estar presente en la composición en forma de impureza o contaminante. Como se ha descrito anteriormente, normalmente se añade una cantidad eficaz de agente de tratamiento después de que la composición se haya dejado reposar.

El contenido en compuesto de sílice de la composición de acuerdo con la invención normalmente está en el intervalo del 1% al 80%, preferentemente del 5% al 50%, en base al peso en seco. Además, la composición de acuerdo con la invención puede tener una relación en peso seco de compuesto de sílice a hidróxido de metal alcalino-térreo en el intervalo de 1:99 a 80:20, preferentemente en el intervalo de 5:95 a 50:50, y más preferentemente entre 20:80 y 40:60, con el hidróxido de un metal alcalino-térreo y el compuesto de sílice que juntos forman la mayor parte de la materia no disolvente de la composición.

El compuesto de sílice se puede seleccionar del grupo constituido por sílice coloidal y silicato y sus combinaciones.

En formas de realización de la invención, el compuesto de sílice de la composición de acuerdo con la invención es sílice coloidal. La sílice coloidal para su utilización en la invención normalmente se ofrece en forma de partículas poliméricas dispersas en un medio acuoso, formando un sol acuoso. La sílice coloidal es un material caro y su utilización en los procesos de blanqueamiento con peróxido, hasta la fecha, ha sido poco investigada. No obstante, los presentes inventores han encontrado que la utilización de sílice coloidal en la composición de la invención puede ser ventajosa. Por ejemplo, al utilizar sílice coloidal, se evita sustancialmente la formación de incrustaciones de silicato. Sin querer estar limitados por ninguna teoría particular, se cree que la sílice coloidal estabiliza la reacción de blanqueamiento al unir iones metálicos presentes en la disolución de blanqueamiento, tales como iones de hierro y manganeso, que de lo contrario contribuirían a la degradación del agente de blanqueamiento. También se cree que la sílice coloidal estabiliza el pH de la reacción de blanqueamiento, moderando adicionalmente la velocidad de consumo de peróxido, y mejorando por tanto la eficacia de la reacción de blanqueamiento. Además, al mezclar la sílice coloidal y el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo para formar una composición de acuerdo con la invención, se puede mejorar la eficacia de la reacción de blanqueamiento, y así es posible utilizar una menor cantidad de sílice coloidal para conseguir un cierto efecto blanqueante que la cantidad necesaria cuando los componentes no se formulan en una composición que se deja reposar antes de su utilización. Como consecuencia, la utilización de sílice coloidal se hace económicamente más atractiva.

La sílice coloidal a usar en la invención normalmente se ofrece en forma de sol a un contenido en seco del 30-40% en peso, y normalmente tiene un pH de 8 a 11.

La sílice coloidal de acuerdo con la invención normalmente comprende partículas que tienen un diámetro medio de partícula en el intervalo de 1 aproximadamente a 500 nm aproximadamente, preferentemente de 1 aproximadamente a 300 nm aproximadamente, y más preferentemente de 1 aproximadamente a 100 nm aproximadamente.

La sílice coloidal de acuerdo con la invención normalmente tiene un área superficial específica comprendida entre 50 y 1500 m²/g, preferentemente entre 100 y 900 m²/g aproximadamente.

Además, la sílice coloidal puede comprender pequeñas cantidades de silicato de un metal alcalino, tal como silicato de sodio. Normalmente, la relación molar de sílice a silicato de un metal alcalino (por ejemplo, SiO₂:Na₂O) es de al menos 50:1, y preferentemente de al menos 100:1, en la sílice coloidal de acuerdo con la invención.

La sílice coloidal de la composición de acuerdo con la invención puede ser sílice coloidal sin modificar, o puede comprender diversas modificaciones, tales como modificaciones superficiales. Para el propósito de la presente invención, una modificación normalmente es una modificación química de la superficie que supone la incorporación

- de un grupo funcional a o cerca de la superficie de una partícula de sílice, para así alterar las propiedades químicas y/o físicas de la partícula. Por ejemplo, la sílice coloidal puede comprender partículas aniónicas o catiónicas. Por ejemplo, las partículas aniónicas pueden comprender modificaciones silanodiol, silanotriol y/o aluminato. Además, las partículas de sílice pueden comprender diversas modificaciones orgánicas de la superficie, tales como grupos alquilo y/o sus derivados, preferentemente modificaciones silano, y más preferentemente modificaciones epoxisilano. Es particularmente ventajosa una modificación que comprenda una cadena carbonada de cierta longitud debido a que el tamaño de la cadena ayuda a estabilizar la mezcla al reducir las fuerzas electrostáticas que actúan sobre la partícula de sílice.
- En formas de realización de la invención, el compuesto de sílice es silicato, normalmente silicato de un metal alcalino, tal como silicato de sodio o silicato de potasio. Otro ejemplo de un silicato adecuado es silicato de amonio. Como se ha descrito anteriormente, el vidrio soluble se utiliza ampliamente en procesos de blanqueamiento debido a su efecto estabilizante del peróxido. No obstante, los presentes inventores han encontrado que, de forma similar al caso de la sílice coloidal, al preformular el silicato de sodio y un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo para formar una composición de acuerdo con la invención, se puede incrementar enormemente la eficacia de la reacción de blanqueamiento asistida por peróxido. En consecuencia, se puede utilizar una menor cantidad de silicato de sodio para conseguir el mismo valor de brillo ISO y de peróxido residual en comparación con un proceso que utiliza hidróxido sódico en lugar de hidróxido de magnesio. Así, la invención se puede utilizar para reducir muchas de las desventajas tradicionalmente asociadas al uso excesivo de vidrio soluble, como la formación de incrustaciones, abrasión y obstrucción del drenaje.
- El silicato de sodio utilizado en la composición de acuerdo con la invención normalmente es vidrio soluble, que generalmente se suministra en forma de solución viscosa que tiene un contenido en seco del 30-50% en peso y un pH en el intervalo comprendido entre 10 y 13 aproximadamente.
- La relación de sílice a óxido de metal alcalino normalmente está en el intervalo de 1:1 a 3,5:1. No obstante, de acuerdo con la invención, también se puede utilizar un silicato de un metal alcalino que tenga una relación fuera de este intervalo, por ejemplo, una relación de hasta 4,5:1. Así, para vidrio soluble, la relación de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ puede ser de 1:1 a 4,5:1.
- Para los propósitos de la invención, las cantidades de sílice coloidal y vidrio acuoso, respectivamente, están indicadas por peso de material seco.
- La composición de acuerdo con la invención normalmente tiene un contenido en seco del 60% aproximadamente o inferior, y normalmente del 40% en peso aproximadamente. Además, la composición normalmente tiene un pH alcalino, preferentemente un pH de 10 o superior. Más preferentemente, el pH de la composición de acuerdo con la invención está en el intervalo de 10 a 13.
- Con el fin de obtener una composición con una estabilidad de almacenamiento aceptable, o mejorar adicionalmente la funcionalidad de la composición, puede ser deseable incluir diversos aditivos a la composición de acuerdo con la invención. Ejemplos de dichos aditivos incluyen: modificadores reológicos tales como espesantes, incluidos biopolímeros, por ejemplo, goma de xantano o carboximetilcelulosa; agentes dispersantes, tales como poliácridatos, polinaftalensulfonatos y lignosulfonatos; agentes para regular el pH, tales como hidróxido sódico; conservantes; y agentes quelantes, todos ellos conocidos por la persona experta en la materia. Por ejemplo, la composición puede comprender un agente quelante adicional, tal como un agente quelante seleccionado del grupo constituido por DTPA, EDTA, un fosfonato y cualquiera de sus combinaciones. Cualquiera de los aditivos o grupos de aditivos anteriores formará parte de la materia no disolvente de la composición. En la composición puede haber presente cualquier aditivo opcional en tanto que la composición se deje reposar, o se puede añadir un aditivo opcional a la composición después de que la composición se haya dejado reposar.
- Como se ha indicado anteriormente, la composición de acuerdo con la invención se puede utilizar para tratar fibras celulósicas. Ejemplos de tratamientos en los que se puede utilizar la composición incluyen blanqueamiento, deslignificación con oxígeno y destintado.
- Además, la composición de la invención se puede utilizar para reducir la formación de incrustaciones de oxalato, tales como incrustaciones de oxalato formadas en un sistema de elaboración de pulpa y/o papel. En particular, la invención se puede utilizar para reducir la formación de depósitos de oxalato de calcio en un sistema de producción de pulpa y/o papel.
- En concentraciones por encima de la solubilidad del oxalato de calcio en agua, los iones calcio e iones oxalato presentes en la fase acuosa del sistema de elaboración de pulpa y/o papel precipitarán y formarán incrustaciones de oxalato de calcio sobre la superficie del sistema. Sin embargo, en presencia de magnesio, la precipitación se puede reducir significativamente o incluso se puede eliminar totalmente puesto que los iones oxalato pueden formar un complejo con los iones de magnesio en lugar de con los iones de calcio. Como consecuencia de que el complejo de oxalato de magnesio tenga una solubilidad en agua considerablemente superior que el complejo de oxalato de calcio, se reduce la velocidad de precipitación del oxalato de calcio. Así, la invención permite la utilización de

circuitos de agua más cerrados en los procesos de elaboración de pulpa y/o papel al permitir un mayor grado de acumulación de iones calcio e iones oxalato en el agua del proceso sin que se produzca precipitación del oxalato de calcio.

- 5 La composición de acuerdo con la invención se puede producir al añadir el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo y el compuesto de sílice a un medio acuoso para formar una mezcla acuosa y a continuación permitir que dicha mezcla acuosa se deje en reposo, normalmente durante al menos 1 hora.

10 Los presentes inventores han encontrado que al permitir que la composición se deje reposar por sí misma, por ejemplo, durante el almacenamiento, se mejora la actividad de la composición, probablemente debido a algunas reacciones, aún por dilucidar, que se producen en la composición. Por ejemplo, cuando se deja reposar, es posible que quizá la composición se equilibre, o es posible que alguna reacción que se produce dentro de la composición evolucione hacia un estado de equilibrio. Sin querer estar limitado por ninguna teoría particular, se cree que los iones de hierro y manganeso disueltos que proceden del óxido de un metal alcalino-térreo o hidróxido de metal 15 alcalino-térreo son complejados por el compuesto de sílice, y también que el hidróxido del metal alcalino-térreo sólido que se vuelve a formar como consecuencia de un equilibrio dinámico entre las formas sólida y disuelta del hidróxido de un metal alcalino-térreo de acuerdo con la invención pudiera contener de esta forma cantidades reducidas de hierro y manganeso. Así, puede ser preferible dejar que la composición de acuerdo con la invención repose durante un período de tiempo prolongado.

20 El período de tiempo que necesita reposar la composición de acuerdo con la invención normalmente depende del tipo y cantidad de compuesto de sílice utilizado. Por ejemplo, después de mezclar los principios, la mezcla se puede dejar reposar durante 1 día aproximadamente (24 horas) o superior a temperatura ambiente antes de utilizarla para formar la composición de acuerdo con la invención. Normalmente, la mezcla se deja reposar durante al menos 2 25 días, y lo más habitualmente durante al menos 1 semana a temperatura ambiente. No obstante, para los expertos en la materia será evidente que, si la composición se deja reposar en condiciones que se sabe favorecen la velocidad de una reacción química, tal como mayor temperatura o agitación vigorosa, puede ser suficiente un período de tiempo más corto. Así, el período de tiempo durante el cual se deja reposar la composición puede ser de al menos 1 hora, por ejemplo de al menos 3 horas, al menos 6 horas, o al menos 12 horas.

30 Además, la composición de acuerdo con la invención se puede utilizar en un método para producir una mezcla de tratamiento que comprende un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo, un compuesto de sílice y un agente de tratamiento. El agente de tratamiento puede ser, por ejemplo, un agente 35 blanqueante, otro agente reactivo con la lignina, un agente de destintado, o cualquiera de sus combinaciones. La mezcla de tratamiento se puede producir ofreciendo una composición que comprende un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo y un compuesto de sílice como se ha descrito anteriormente y la puesta en contacto de dicha composición con el agente de tratamiento. La composición que comprende un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo y un compuesto de sílice normalmente se deja 40 reposar antes de ponerse en contacto con el agente de tratamiento, con el fin de evitar la degradación del agente de tratamiento. La degradación puede estar catalizada por iones de hierro y/o manganeso inicialmente presentes en el óxido de un metal alcalino-térreo o hidróxido de un metal alcalino-térreo. En formas de realización de la invención, se añade una cantidad eficaz del agente de tratamiento a la composición después de que se haya dejado reposar, pero antes de la adición al material que se ha de blanquear, por ejemplo, una suspensión de fibras que comprende fibras 45 celulósicas vírgenes, fibras recicladas o una de sus combinaciones. Así, la mezcla de tratamiento de acuerdo con la invención normalmente se forma poco antes de que se añada al material a tratar. Alternativamente, la composición se puede poner en contacto con el agente de tratamiento durante y/o después de la adición al material a tratar, en cuyo caso la mezcla de tratamiento se forma durante su adición y/o se forma en el material a tratar. La puesta en contacto de la composición con el agente de tratamiento después de su adición al material a tratar puede ser ventajosa, puesto que permite velocidades de adición separadas y/o puntos de adición separados para la 50 composición y el agente de tratamiento.

55 Cuando el agente de tratamiento es un agente blanqueante, normalmente es un compuesto peroxídico, tal como peróxido de hidrógeno. Cuando el agente de tratamiento es un agente reactivo con la lignina, normalmente es oxígeno o una combinación de oxígeno y peróxido de hidrógeno. Por último, cuando el agente de tratamiento es un agente de destintado, puede ser cualquier agente utilizado de forma convencional con el propósito de destintado, por ejemplo un tensioactivo, un jabón, un agente complejante como DTPA, un agente que incrementa la concentración de iones calcio como cloruro de calcio, un agente blanqueante como peróxido de hidrógeno, una enzima, o cualquiera de sus combinaciones.

60 De acuerdo con la invención, un método para el tratamiento de fibras celulósicas comprende la adición de una composición de acuerdo con la descripción anterior a un material de fibra, por ejemplo, una suspensión acuosa de fibras, y también comprende la adición de un agente de tratamiento a dicho material de fibras. La composición y el agente de tratamiento se pueden añadir simultánea o secuencialmente. Cuando la composición que comprende un 65 óxido de metal alcalino-térreo o un hidróxido de metal alcalino-térreo y un compuesto de sílice y el agente de tratamiento se añade secuencialmente a un material de fibras, la composición que comprende un óxido de metal alcalino-térreo o un hidróxido de metal alcalino-térreo y un compuesto de sílice preferentemente se añade antes de

la adición del agente de tratamiento.

En el método para el tratamiento de fibras celulósicas, el agente de tratamiento normalmente es como se ha descrito anteriormente.

5 Para el propósito de blanquear, el método comprende la adición de una composición de acuerdo con la invención y un agente blanqueante a un material de fibras. Por ejemplo, se puede utilizar una mezcla de tratamiento de acuerdo con la descripción anterior en la que se incluye un agente blanqueante. Un tratamiento blanqueante se puede llevar a cabo sobre cualquier tipo de pulpa. No obstante, normalmente sobre la pulpa química se lleva a cabo un proceso de blanqueamiento que utiliza peróxido de hidrógeno.

15 Además, la composición de acuerdo con la invención se puede utilizar en un método para la deslignificación con oxígeno. La deslignificación tradicional de virutas de madera por contacto con una lejía de cocción dura es un proceso bastante poco selectivo en el que también se degradan hasta un cierto punto las fibras de celulosa. Por tanto, hoy día, esta etapa en general se interrumpe en una fase temprana y el resto del proceso de deslignificación se lleva a cabo con un agente reactivo con la lignina más selectivo, como el oxígeno. La deslignificación con oxígeno tiene cierta similitud con el blanqueamiento en el que el oxígeno reacciona con el material no celulósico, a pesar de que en general la deslignificación con oxígeno no incrementa el brillo de las fibras. Durante el proceso de deslignificación con oxígeno, se forma peróxido de hidrógeno mediante una reacción con agua en un ciclo redox.

20 También se pueden añadir pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno, por ejemplo, con el fin de evitar el oscurecimiento alcalino. Independientemente de su fuente, el peróxido de hidrógeno presente en el proceso se puede descomponer mediante los iones de hierro y manganeso que proceden de las virutas de madera o de otras fuentes. Las especies radicalarias que resultan de esta composición pueden atacar los carbohidratos celulósicos, produciendo una pérdida de resistencia de la pulpa deslignificada. Es sabido que el sulfato de magnesio (también conocido como sal de Epsom) puede reducir el efecto de la descomposición radicalaria de los carbohidratos inducida por manganeso y hierro. No obstante, hasta la fecha no se ha utilizado la combinación de una sal de magnesio poco soluble, como hidróxido de magnesio, junto con silicato como secuestrador radicalario en el proceso de deslignificación a base de oxígeno. Los inventores han encontrado que la composición de acuerdo con la invención se puede utilizar de forma ventajosa junto con el agente reactivo con la lignina en una etapa de deslignificación. Así,

30 se pueden reducir los efectos negativos de los iones de hierro y manganeso sobre el peróxido de hidrógeno presente en el proceso de deslignificación con oxígeno.

Un método para la deslignificación con oxígeno de fibras celulósicas normalmente comprende la adición de una composición de acuerdo con la invención a un material de fibras y también la adición de un agente reactivo con la lignina a dicho material de fibras. Por ejemplo, en un método para la deslignificación con oxígeno se puede utilizar una mezcla de tratamiento como se ha descrito anteriormente en la que se incluye oxígeno como agente de tratamiento. La deslignificación con oxígeno normalmente se lleva a cabo sobre pulpa química.

40 Además, la composición de acuerdo con la invención se puede utilizar en un método para el destintado de fibras recicladas. Tal método normalmente comprende la adición de una composición de acuerdo con la descripción anterior a una suspensión de fibras recicladas, y la adición de uno o más agentes de destintado a dicha suspensión de fibras. Por ejemplo, en un método para el destintado de fibras recicladas se puede utilizar una mezcla de tratamiento como se ha descrito anteriormente en la que se incluye un agente de destintado. El agente de destintado puede ser un tensioactivo, un jabón, un agente complejante como DTPA, un agente que incrementa la concentración de iones calcio como cloruro de calcio, un agente blanqueante como peróxido de hidrógeno, o cualquier otro agente de destintado convencional.

50 Las fibras celulósicas pueden comprender cualquier tipo de material de fibras celulósicas, pero preferentemente comprenden pulpa de madera y/o de papel. El material de fibras puede comprender fibras vírgenes o fibras recicladas o una de sus combinaciones. La pulpa de madera y/o de papel puede comprender una cualquiera de pulpa de madera química, pulpa de madera semi-química, pulpa de madera mecánica, y pulpa reciclada.

La composición de acuerdo con la invención se puede utilizar en un método para reducir la formación de incrustaciones de oxalato, por ejemplo, en un sistema de elaboración de pulpa y/o papel. En tal método la composición se añade al sistema a tratar, por ejemplo, al sistema de elaboración de pulpa y/o papel. Normalmente la composición se añade al material de fibras, tal como las virutas o pulpa de madera. Así, el método para reducir la formación de incrustaciones de oxalato no requiere la adición de ninguno de los agentes de tratamiento mencionados anteriormente.

60 Además, la composición de acuerdo con la invención se puede utilizar en un método para producir un artículo de papel a partir de fibras celulósicas, en el que las fibras celulósicas de las que está formado el artículo de papel se tratan como se ha descrito anteriormente con una composición o una mezcla de tratamiento de acuerdo con la invención.

65 A continuación la invención se ilustrará en profundidad por medio de ejemplos no limitantes.

Ejemplos

5 En todos los experimentos, como material de fibras se utilizaron suspensiones de fibras de abeto noruego preparadas a partir de una mezcla de Pulpa Termo Mecánica (PTM) y Pulpa de Groundwood (PG) con las proporciones PTM:PG = 80:15. La pulpa se había tratado previamente con DTPA (3,5 kg de DTPA al 40% por tonelada de fibra) con el fin de eliminar los metales pesados, sustituyendo posteriormente el contenido inicial de agua con agua esencialmente libre de metales pesados. El brillo inicial de la pulpa era del 61,9%.

10 El hidróxido de magnesio utilizado era un hidróxido de magnesio Dead Sea Periclase que tiene un contenido de manganeso de <10 ppm y un contenido de hierro de <100 ppm.

15 Se llevaron a cabo ensayos de blanqueamiento a escala de laboratorio en bolsas de plástico. El peróxido residual se determinó utilizando un método yodométrico convencional. Las mediciones de brillo se realizaron según las normas SCAN con un espectrofotómetro Datacolor ElrephoMat DFC 5. Las cantidades añadidas están en base al peso en seco.

Ejemplo comparativo 1

20 Una suspensión de fibras de acuerdo con la descripción anterior se puso en contacto durante 120 minutos a 70 °C con 28 kg de peróxido de hidrógeno por tonelada de fibra seca, 8,0 kg de hidróxido de magnesio por tonelada de fibra seca y 8,0 kg de sílice coloidal por tonelada de fibra seca. El peróxido de hidrógeno, el hidróxido de magnesio y la sílice coloidal se mezclaron poco antes de la adición a la suspensión de fibras. La sílice coloidal era un sol de sílice coloidal comercial con un contenido en seco del 30%, un área de superficie específica de 360 m²/g y un diámetro medio de partícula de 7 nm.

25 Resultados: El brillo después de este blanqueamiento (1-A) se determinó que era un brillo ISO del 71,2%. El peróxido residual era del 24,0%.

Ejemplo 1

30 Una suspensión de fibras de acuerdo con la descripción anterior se puso en contacto durante 120 minutos a 70 °C con 28 kg de peróxido de hidrógeno por tonelada de fibra seca y una composición formada por 8,0 kg de hidróxido de magnesio por tonelada de fibra seca y 8,0 kg de sílice coloidal por tonelada de fibra seca. La sílice coloidal era un sol de sílice coloidal comercial con un contenido en seco del 30%, un área de superficie específica de 360 m²/g y un diámetro medio de partícula de 7 nm. La composición anterior se preparó mezclando el hidróxido de magnesio y la sílice coloidal y permitiendo que la mezcla resultante reposara en un recipiente sellado durante 5 semanas aproximadamente a temperatura ambiente antes de ponerla en contacto con peróxido de hidrógeno y añadirla a la suspensión de fibras.

40 Resultados: El brillo después de este blanqueamiento (1-B) se determinó que era un brillo ISO del 70,6%. El peróxido residual era del 33,0%.

Ejemplo comparativo 2

45 Una suspensión de fibras de acuerdo con la descripción anterior se puso en contacto durante 120 minutos a 70 °C con 28 kg de peróxido de hidrógeno por tonelada de fibra seca, 8,0 kg de hidróxido de magnesio por tonelada de fibra seca y 8,0 kg de sílice coloidal modificada por tonelada de fibra seca. El peróxido de hidrógeno, el hidróxido de magnesio y la sílice coloidal se mezclaron poco antes de la adición a la suspensión de fibras. La sílice coloidal modificada era un sol de sílice coloidal comercial modificada de epoxisilano con un contenido en seco del 30% y un diámetro medio de partícula de 7 nm.

50 Resultados: El brillo después de este blanqueamiento (2-A) se determinó que era un brillo ISO del 71,5%. El peróxido residual era del 27,0%.

Ejemplo 2

55 Una suspensión de fibras de acuerdo con la descripción anterior se puso en contacto durante 120 minutos a 70 °C con 28 kg de peróxido de hidrógeno por tonelada de fibra seca y una composición formada por 8,0 kg de hidróxido de magnesio por tonelada de fibra seca y 8,0 kg de sílice coloidal modificada por tonelada de fibra seca. La sílice coloidal modificada era un sol de sílice coloidal comercial modificada de epoxisilano con un contenido en seco del 30% y un diámetro medio de partícula de 7 nm. La composición anterior se preparó mezclando el hidróxido de magnesio y la sílice coloidal modificada y permitiendo que la mezcla resultante reposara en un recipiente sellado durante 5 semanas aproximadamente a temperatura ambiente antes de ponerla en contacto con peróxido de hidrógeno y añadirla a la suspensión de fibras.

65 Resultados: El brillo después de este blanqueamiento (2-B) se determinó que era un brillo ISO del 70,8%. El peróxido residual era del 30,6%.

Ejemplo comparativo 3

- 5 Una suspensión de fibras de acuerdo con la descripción anterior se puso en contacto durante 120 minutos a 70 °C con 28 kg de peróxido de hidrógeno por tonelada de fibra seca, 8,0 kg de hidróxido de magnesio por tonelada de fibra seca y 8,0 kg de silicato por tonelada de fibra seca. El peróxido de hidrógeno, el hidróxido de magnesio y el silicato se mezclaron poco antes de la adición a la suspensión de fibras. El silicato era vidrio soluble con las siguientes especificaciones: 39 Be' R = 3,25.
- 10 Resultados: El brillo después de este blanqueamiento (3-A) se determinó que era un brillo ISO del 72,4%. El peróxido residual era del 35,4%.

Ejemplo 3

- 15 Una suspensión de fibras de acuerdo con la descripción anterior se puso en contacto durante 120 minutos a 70 °C con 28 kg de peróxido de hidrógeno por tonelada de fibra seca y una composición formada por 8,0 kg de hidróxido de magnesio por tonelada de fibra seca y 8,0 kg de silicato por tonelada de fibra seca. El silicato era vidrio soluble con las siguientes especificaciones: 39 Be' R = 3,25. La composición anterior se preparó mezclando el hidróxido de magnesio y el silicato y permitiendo que la mezcla resultante reposara en un recipiente sellado durante 5 semanas aproximadamente a temperatura ambiente antes de ponerla en contacto con peróxido de hidrógeno y añadirla a la suspensión de fibras.
- 20 Resultados: El brillo después de este blanqueamiento (3-B) se determinó que era un brillo ISO del 72,2%. El peróxido residual era del 43,8%.
- 25

Ejemplo comparativo 4

- 30 Una suspensión de fibras de acuerdo con la descripción anterior se puso en contacto durante 120 minutos a 70 °C con 28 kg de peróxido de hidrógeno por tonelada de fibra seca, 8,0 kg de hidróxido de magnesio por tonelada de fibra seca y 8,0 kg de silicato por tonelada de fibra seca. El peróxido de hidrógeno, el hidróxido de magnesio y el silicato se mezclaron poco antes de la adición a la suspensión de fibras. El silicato era vidrio soluble con las siguientes especificaciones: 48 Be' R = 2,1.
- 35 Resultados: El brillo después de este blanqueamiento (4-A) se determinó que era un brillo ISO del 72,2%. El peróxido residual era del 31,2%.

Ejemplo 4

- 40 Una suspensión de fibras de acuerdo con la descripción anterior se puso en contacto durante 120 minutos a 70 °C con 28 kg de peróxido de hidrógeno por tonelada de fibra seca y una composición formada por 8,0 kg de hidróxido de magnesio por tonelada de fibra seca y 8,0 kg de silicato por tonelada de fibra seca. El silicato era vidrio soluble con las siguientes especificaciones: 48 Be' R = 2,1. La composición anterior se preparó mezclando el hidróxido de magnesio y el silicato y permitiendo que la mezcla resultante reposara en un recipiente sellado durante 5 semanas aproximadamente a temperatura ambiente antes de ponerla en contacto con peróxido de hidrógeno y añadirla a la suspensión de fibras.
- 45 Resultados: El brillo después de este blanqueamiento (4-B) se determinó que era un brillo ISO del 72,3%. El peróxido residual era del 39%.

- 50 En la tabla 1 a continuación se presenta una visión general de la configuración experimental y de los resultados.

Tabla 1
Configuración experimental y resultados del blanqueamiento

Ejemplo	1-A	1-B	2-A	2-B	3-A	3-B	4-A	4-B
Temperatura (° C)	70	70	70	70	70	70	70	70
Tiempo (min)	120	120	120	120	120	120	120	120
H ₂ O ₂ (kg/ton)	28	28	28	28	28	28	28	28
Mg(OH) ₂ (kg/ton)	8	8	8	8	8	8	8	8
Compuesto de sílice (kg/ton)	8	8	8	8	8	8	8	8
Tipo de compuesto de sílice	SC	SC	SCM	SCM	VS	VS	VS	VS
Relación SiO ₂ :Na ₂ O	> 100	> 100	> 100	> 100	3,25	3,25	2,1	2,1

ES 2 412 405 T3

Exp. de acuerdo con la invención	No	Sí	No	Sí	No	Sí	No	Sí
Brillo ISO (%) después del blanqueamiento	71,2	70,6	71,5	70,8	72,4	72,2	72,2	72,3
H ₂ O ₂ residual (%)	24,0	33,0	27,0	30,6	35,4	43,8	31,2	39,0
Incremento absoluto en H ₂ O ₂ residual conseguido por la invención (%)		9,0		3,6		8,4		7,8
Incremento relativo en H ₂ O ₂ residual conseguido por la invención (%)		38		13		24		25

(VS = vidrio soluble, SC = sílice coloidal, SCM = sílice coloidal modificada)

- 5 Los resultados muestran claramente que la composición de hidróxido de magnesio y sílice (en forma de cualquiera de sílice coloidal, sílice coloidal modificada o vidrio soluble) que se ha dejado reposar de acuerdo con la invención proporciona un incremento notable en el peróxido residual. El brillo ISO permanece inalterado en los experimentos en los que se utiliza vidrio soluble, y se observa un pequeño descenso en los experimentos en los que se utiliza sílice coloidal.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la producción de una composición que comprende una mezcla de un compuesto de sílice y un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo en un disolvente acuoso, que comprende las etapas de:
- 10 - añadir un óxido de un metal alcalino-térreo o un hidróxido de un metal alcalino-térreo y un compuesto de sílice seleccionado del grupo que consiste en sílice coloidal y un silicato que es silicato de un metal alcalino o silicato de amonio, a un medio acuoso para formar una mezcla acuosa, en el que el compuesto de sílice y el óxido de un metal alcalino-térreo o el hidróxido de un metal alcalino-térreo juntos forman la mayor parte de la materia no disolvente de la composición; y
- 15 - permitir que dicha mezcla acuosa se deje reposar manteniendo la mezcla en un recipiente sellado o abierto, con o sin agitación, durante al menos 24 horas a temperatura ambiente, período durante el cual la composición no entra en contacto con ningún otro producto químico.
- 20 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla acuosa se deja reposar durante al menos 1 semana.
- 25 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la composición tiene un contenido de dicho óxido de un metal alcalino-térreo o hidróxido de un metal alcalino-térreo en el intervalo del 1 al 99%, preferentemente del 10 al 90%, más preferentemente del 30 al 80%, y lo más preferentemente del 40 al 70% en base al peso en seco de la composición.
- 30 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la composición tiene un contenido de dicho compuesto de sílice en el intervalo del 1 al 80%, preferentemente del 5 al 50%, en base al peso en seco de la composición.
- 35 5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición tiene una relación en peso seco de dicho compuesto de sílice a dicho óxido de un metal alcalino-térreo o hidróxido de un metal alcalino-térreo en el intervalo de 1:99 a 80:20, preferentemente de 5:95 a 50:50, y más preferentemente de 20:80 a 40:60.
6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho metal alcalino-térreo es magnesio.
7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto de sílice es sílice coloidal.
- 40 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha sílice coloidal comprende modificaciones superficiales.
- 45 9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dichas modificaciones superficiales comprenden compuestos orgánicos.
- 50 10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que dicha sílice coloidal tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 500 nm.
11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho silicato de un metal alcalino es silicato de sodio.
12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6 o la reivindicación 11, en el que dicho silicato de un metal alcalino tiene una relación de SiO₂ a óxido de un metal alcalino en el intervalo de 1 a 4,5.
- 55 13. Una composición que se puede obtener mediante el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13, que tiene un pH alcalino.
- 60 15. Uso de una composición de acuerdo con la reivindicación 13 para el tratamiento de fibras celulósicas.
16. Uso de una composición de acuerdo con la reivindicación 13 para reducir la formación de incrustaciones de oxalato en un sistema para la elaboración de pulpa y/o papel.
- 65 17. Un método para la producción de una mezcla de tratamiento, que comprende las etapas de:

- suministrar una composición de acuerdo con la reivindicación 13; y
- poner en contacto dicha composición con un agente de tratamiento.

5 18. Un método para el tratamiento de fibras celulósicas que comprende las etapas de:

- suministrar un material de fibra;
- añadir una composición de acuerdo con la reivindicación 13 a dicho material de fibra; y
- 10 - añadir un agente de tratamiento a dicho material de fibra.

15 19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en el que la etapa de adición de dicha composición se lleva a cabo antes de la etapa de adición de dicho agente de tratamiento.

20 20. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17, 18 y 19, en el que dicho agente de tratamiento es un agente reactivo con la lignina.

20 21. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, en el que dicho agente de tratamiento es un agente blanqueante.

22. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, en el que dicho agente de tratamiento es peróxido de hidrógeno.

25 23. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, en el que dicho agente de tratamiento es oxígeno.

30 24. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17, 18 o 19, en el que dicho agente de tratamiento es un agente de destintado.

35 25. Un método para reducir la formación de incrustaciones de oxalato en un sistema para la elaboración de pulpa y/o papel, que comprende la etapa de añadir una composición de acuerdo con la reivindicación 13 a dicho sistema de elaboración de pulpa y/o papel.

40 26. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25, en el que dicho material de fibra comprende pulpa de madera química.

40 27. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25, en el que dicho material de fibra comprende pulpa de madera semi-química.

45 28. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25, en el que dicho material de fibra comprende pulpa de madera mecánica.

45 29. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25, en el que dicho material de fibra comprende fibras recicladas.

30. Un método para la producción de un artículo de papel que comprende las etapas de:

- llevar a cabo un método para el tratamiento de fibras celulósicas de acuerdo con una cualquiera de las
- 50 reivindicaciones 18 a 29; y
- formar un artículo de papel a partir de dichas fibras celulósicas.