

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 509**

51 Int. Cl.:

**D21C 9/00** (2006.01)  
**D21C 9/10** (2006.01)  
**D21C 9/16** (2006.01)  
**D21D 1/02** (2006.01)  
**D21D 1/20** (2006.01)  
**D21D 1/30** (2006.01)  
**D21D 1/34** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2011 PCT/GB2011/000709**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2011 WO11141692**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2011 E 11720566 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2569481**

54 Título: **Índice de desgote de productos de papel**

30 Prioridad:

**10.05.2010 EP 10162405**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.01.2017**

73 Titular/es:

**CHEMSENTI LIMITED (100.0%)  
5th Floor, 6 St Andrew Street  
London EC4A 3AE, GB**

72 Inventor/es:

**HAGE, RONALD y  
YANG, KIMBERLY, SORAYA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 598 509 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

Índice de desgote de productos de papel

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo proceso de refinado de la pasta de papel.

10 **Antecedentes de la invención**

10 La pasta para la fabricación de papel, papel de seda, cartón o productos relacionados puede obtenerse a partir de  
 celulosa de madera y otras fuentes (por ejemplo, cáñamo, paja, algodón). La gran mayoría de la materia prima es  
 pasta de madera, la cual puede ser materia prima de madera blanda o de madera dura. Las fibras de madera blanda  
 15 proceden de los árboles del tipo coníferas que tienen acículas, como el pino, la picea, el abeto alpino y el abeto de  
 Douglas. Las fibras de madera dura se obtienen de árboles de hoja caduca de diversos tipos, tales como abedul,  
 eucalipto y acacia. La pasta mecánica contiene la mayor parte de la lignina original, mientras que en la pasta  
 química la mayor parte de la lignina se ha eliminado.

20 Entre las diferencias distintivas entre las fibras de madera blanda (SW) y madera dura (HW) se encuentra la longitud  
 de las fibras celulósicas individuales de la madera, la aspereza de las fibras y la rigidez/colapsabilidad de las fibras.

La madera dura y la madera blanda deben ser sometidas a tratamientos mecánicos específicos (refinado) para  
 convertir la madera en una suspensión fibrosa empleada en la formación de una banda de papel. Las fibras de las  
 suspensiones de pasta de celulosa se tratan mecánicamente para cambiar las propiedades de las fibras. La  
 25 suspensión de pasta de celulosa se transforma en un producto que tiene mejores propiedades de resistencia a la  
 tracción/desgarro, unos índices de desgote (Shopper Riegler) mayores, mayor cantidad de finos y mejores  
 propiedades para la fabricación de papel/papel de seda respecto a las de la suspensión inicial de pasta de celulosa.  
 Unos índices de desgote más altos conducen a una disminución de la capacidad de deshidratación para la  
 fabricación de papel/papel de seda, lo que aumenta la energía necesaria para secar el papel y ralentiza la velocidad  
 30 de fabricación de papel. Por otro lado, índices de desgote demasiado bajos producen papel/papel de seda que no  
 son lo suficientemente resistentes. El refinado es importante para las propiedades tanto de la pasta química como de  
 la mecánica. Aparte de la deshidratación, también debe tenerse en cuenta que el consumo de energía durante el  
 proceso de refinado es alto.

35 Un proceso químico para modular las fibras celulósicas mediante el tratamiento de las fibras con sales de hierro y  
 peróxido de hidrógeno se ha divulgado en el documento WO 2005/028744; el tratamiento de la pasta de madera  
 blanda Kraft conduce a propiedades de la fibra que recuerdan a las de las fibras de madera dura.

40 El documento WO 2004/022842 divulga un proceso de energía reducido para refinar la pasta mecánica después del  
 tratamiento con una enzima pectinasa para producir pasta con ciertas propiedades de desgote.

El documento EP 0458397 divulga el uso de complejos de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me<sub>3</sub>-TACN)  
 manganeso como catalizadores de blanqueo y oxidación y su uso para procesos textiles y de blanqueo de la pasta.

45 La Solicitud de los Estados Unidos 2001/0025695A1, Patt et al, divulga el uso de sales ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> y PF<sub>6</sub><sup>-</sup> de complejos de  
 manganeso de 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazacilonon-1-il)etano (Me<sub>4</sub>-DTNE) y Me<sub>3</sub>-TACN, respectivamente, para la  
 deslignificación y blanqueo de la pasta de madera. Aunque la pérdida de viscosidad descrita cuando se utiliza un  
 compuesto de manganeso que comprende Me<sub>4</sub>-DTNE está ausente o es pequeña, la pérdida de viscosidad cuando  
 se utiliza un compuesto de manganeso que comprende Me<sub>3</sub>-TACN es mucho mayor. Se sabe que la celulosa que  
 50 tiene una viscosidad más baja da un papel de menor resistencia (Pulp Bleaching, Principle and Practice, C.W.  
 Dence, D.W. Reeve ed., Tappi, Atlanta, 1996).

El documento WO 2007/125517 divulga el uso de 1,2, bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazacilonon-1-il)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE) y  
 Me<sub>3</sub>-TACN con tampón y secuestrantes para el blanqueo de sustratos celulósicos.

55 El documento WO 2008/086937 divulga el uso de 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazacilonon-1-il)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE) Y  
 Me<sub>3</sub>-TACN para el blanqueo de sustratos celulósicos, manteniendo el pH constante.

El documento US 2002/0066542 A1 describe compuestos de complejos de metales de transición de ligandos  
 60 polidentados, en particular de cobalto y el uso de tales compuestos en un método de deslignificación y blanqueo.  
 Los experimentos de referencia realizados con un complejo de manganeso que comprende Me<sub>3</sub>-TACN mostraron  
 una pérdida de viscosidad, mientras que los otros compuestos descritos no mostraron cambios significativos en la  
 viscosidad.

65 Sería deseable proporcionar un método que permita a un fabricante de papel/papel de seda utilizar un proceso de  
 refinado con un menor nivel de desgote que consiga las mismas propiedades de resistencia de la pasta como las

convencionalmente proporcionadas por medios mecánicos.

**Sumario de la invención**

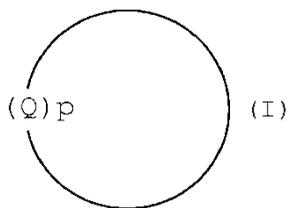
5 Hemos encontrado que el tratamiento de fibras celulósicas utilizando un complejo de metal de transición preformado de moléculas azacíclicas y peróxido de hidrógeno, mejora el efecto de refinado de estas fibras. El tratamiento puede realizarse antes, durante o después del proceso de refinado, generalmente antes o durante el proceso de refinado. Las propiedades mejoradas de refinado pueden ser observadas por el aumento de las propiedades de resistencia a la tracción con el mismo aporte de energía mecánica y el mismo valor Shopper Riegler-(SR).

10 Además, a pesar de los hechos que dentro del campo de la pasta/papel en el que se reconoce ampliamente que la reducción significativa de la pérdida de viscosidad de la celulosa no es deseable para las propiedades de fabricación de papel y que el uso de los catalizadores de manganeso que comprenden Me<sub>3</sub>-TACN produce una pérdida de viscosidad significativa, de acuerdo con diferentes estudios, es particularmente sorprendente haber encontrado que el uso de tales catalizadores conduce a una *mejora* del efecto de proceso de refinado en las propiedades de la fibra.

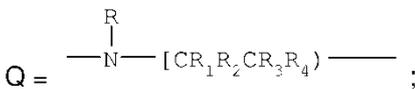
15 La presente invención puede aplicarse a la pasta química y mecánica, incluyendo pasta de reciclaje, para la producción de papel, papel de seda o cartón.

20 Hemos encontrado que el consumo de energía y el tiempo necesario para obtener una suspensión de pasta de celulosa que pueda procesarse adicionalmente para formar una banda que tenga un desgote mejor, se puede reducir por la acción de un catalizador de manganeso junto con peróxido de hidrógeno.

25 En un primer aspecto la presente invención proporciona un método para el tratamiento de una suspensión de pasta de celulosa que comprende (i) la etapa de someter las fibras de pasta de celulosa a una solución acuosa de un catalizador de metal de transición manganeso y peróxido de hidrógeno a un pH de 6 a 13 y (ii) someter la pasta a un proceso de refinado hasta que se obtiene un valor Shopper Riegler (SR) de 10 a 90° y la pasta resultante se procesa en papel, papel de seda o cartón, en el que el catalizador de metal de transición manganeso está presente en una concentración de 0,0005 a 0,2 kg/tonelada de pasta secada al horno y el peróxido de hidrógeno está presente en una concentración de 0,1 a 25 kg/tonelada de pasta secada al horno, el catalizador de metal de transición manganeso se forma previamente y es un catalizador de metal de transición Mn(II), Mn(III), Mn(IV) mononuclear o Mn(II)Mn(II), Mn(II)Mn(III), Mn(III)Mn(III), Mn(III)Mn(IV) o Mn(IV)Mn(IV) dinuclear y el ligando del catalizador de metal de transición tiene la fórmula (I):



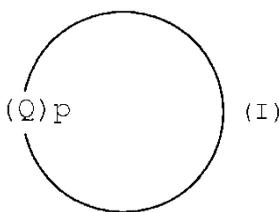
en la que:



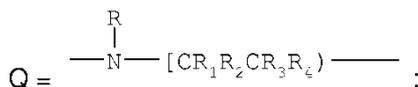
p es 3;  
 R se selecciona independientemente de: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>OH, C<sub>1</sub>COOH y piridin-2-ilmetilo;  
 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente de: H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxí C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

45 En un segundo aspecto, la invención proporciona el uso de una solución acuosa de un catalizador de metal de transición manganeso y peróxido de hidrógeno a un pH de 6 a 13, en el que el catalizador de metal de transición manganeso se forma previamente y es un catalizador de metal de transición Mn(II), Mn(III), Mn(IV) mononuclear o Mn(II)Mn(II), Mn(II)Mn(III), Mn(III)Mn(III), Mn(III)Mn(IV) o Mn(IV)Mn(IV) dinuclear y el ligando del catalizador de metal de transición tiene la fórmula (I):

50



en la que



p es 3;

R se selecciona independientemente de: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>OH, C<sub>1</sub>COOH y piridin-2-ilmetilo;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente de: H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

para aumentar el grado de incremento del índice de desgote de las fibras de pasta de celulosa en un proceso de refinado.

De acuerdo con los aspectos primero y segundo de la invención, cada R en el ligando de fórmula (I) se selecciona independientemente de:

hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>OH, C<sub>1</sub>COOH y piridin-2-ilmetilo. Es particularmente inesperado para estos ligandos que no forman puentes, en los que ningún R está unido al N de otro Q de otro anillo a través de un puente de etileno, que sean adecuados para su uso de acuerdo con el método de la presente invención, dado que en la técnica anterior se ha demostrado la reducción de la viscosidad cuando se llevaban a cabo reacciones de deslignificación usando catalizadores de metales de transición que comprenden un ligando de este tipo.

El índice de desgote (SR) es una medida estándar que se determina mediante el método Shopper Riegler para la determinación de la drenabilidad según la NORMA EN ISO 5267-1; el índice de desgote (SR) como se utiliza en la presente memoria se ha medido por este método.

La concentración del catalizador y del peróxido de hidrógeno tendrá un efecto sobre el tiempo de tratamiento de refinado de la pasta que se requiere al igual que la relación entre la masa de la pasta y la cantidad de ingredientes activos utilizados. En este sentido, para optimizar las condiciones de las variables de concentración de ingredientes activos, la temperatura, el pH y el tiempo son variables que pueden ser cambiadas.

Se prefiere que el tiempo de tratamiento de la pasta con el catalizador y peróxido de hidrógeno sea de 1 min a 4 h, más preferido de 5 min a 3 h, y lo más preferido de 10 min a 2 h. Además, se prefiere que la temperatura del proceso usando el catalizador y peróxido de hidrógeno sea de 30 a 95 °C y más preferiblemente entre 40 y 90 °C. El pH del proceso usando el catalizador y peróxido de hidrógeno está preferiblemente entre pH 8 y 12.

El complejo de metal de transición y peróxido de hidrógeno se puede añadir en una etapa de blanqueo convencional. En otra alternativa, el complejo de metal de transición y peróxido de hidrógeno se puede añadir antes o durante la etapa de refinado, por ejemplo, a la pasta que ya ha sido blanqueada en una o más etapas de deslignificación y blanqueo, es decir, a la pasta química. La pasta química así tratada puede haber sido deslignificada/blanqueada por contacto con peróxido de hidrógeno y un catalizador de metal de transición, por ejemplo, como se define de acuerdo con la presente invención. En otra alternativa, la pasta química puede ser producida de otro modo, por ejemplo, por blanqueamiento no catalítico de la pasta, por ejemplo, usando ozono, dióxido de cloro o blanqueo no catalítico con peróxido de hidrógeno.

En otra alternativa, el catalizador de manganeso junto con peróxido de hidrógeno se puede emplear en una etapa de blanqueo, y de nuevo después de la etapa de blanqueo, antes de o durante la etapa de refinado.

A menudo, en el caso de la pasta mecánica y en el procesamiento de la pasta de reciclaje, se realiza una etapa de blanqueo, por ejemplo que implica el uso de peróxido de hidrógeno. En tales casos, se podría incluir también el catalizador de metal de transición manganeso definido de acuerdo con el primero y segundo aspecto de la invención. A veces, se puede usar una etapa de blanqueo reductiva con ditionita para tratar la pasta de reciclaje (a cuya etapa de blanqueo no se añadirá el catalizador de metal de transición manganeso). En otra alternativa, el catalizador de metal de transición manganeso y el peróxido de hidrógeno se pueden usar para tratar la pasta mecánica y la pasta de reciclaje, en particular antes o durante el proceso de refinado mecánico, después de que ha sido blanqueada con peróxido de hidrógeno y/o con ditionita.

En otra alternativa, el catalizador de manganeso junto con el peróxido de hidrógeno se pueden emplear en una etapa de blanqueo, y de nuevo después de la etapa de blanqueo, antes de o durante la etapa de refinado.

5 Estas posibilidades se analizan con mayor detalle a continuación. Normalmente se puede llevar a cabo una etapa de lavado, pero no necesariamente se lleva a cabo entre la adición del catalizador de metal de transición y el peróxido de hidrógeno y el proceso de refinado (si el primero se efectúa antes del último).

10 Se apreciará que la cantidad de catalizador de metal de transición/peróxido de hidrógeno requerida por tonelada de pasta (secada al horno) es esencialmente en relaciones molares, aunque en la industria es normal expresar las cantidades en peso. En este sentido, el intervalo de catalizador de metal de transición requerido por tonelada de pasta (secada al horno) está en el intervalo de 0,0005 a 0,2 kg por tonelada de pasta (secada al horno). (0,0001 a 1 kg por tonelada de pasta (secada al horno) equivale a aproximadamente 0,1 a 1.500 mmol/tonelada de pasta (secada al horno)). El peróxido de hidrógeno (100 %) por tonelada de pasta (secada al horno) está en el intervalo de 0,1 a 25 kg, más preferiblemente de 0,5 a 25 kg, lo más preferiblemente de 1 a 25 kg. Se entiende que cada uno de los intervalos de concentración del catalizador de metal de transición divulgados en la presente memoria puede combinarse con cada uno de los intervalos de peróxido de hidrógeno divulgados en la presente memoria.

15 La relación molar catalizador de metal de transición:peróxido de hidrógeno está preferiblemente en el intervalo de 1:100 a 1:10.000.

20 Teniendo en cuenta todo lo anterior, es rutina para un técnico experto en la técnica determinar las condiciones de ensayo y error para producir el índice de desgote (SR) y aplicar las condiciones para obtener y optimizar la pasta que tiene el índice de desgote (SR) deseado a una banda a nivel industrial.

## 25 Descripción detallada de la invención

La pasta para producir grados de papel o cartón se alimenta en una máquina de papel donde se forma una banda de papel y el agua se elimina de la misma por prensado y secado.

30 Al presionar la hoja se elimina el agua por la fuerza. Una vez que el agua es forzada a salir de la lámina, se utiliza fieltro para recoger el agua. Cuando se fabrica papel a mano, se utiliza una hoja de papel secante. La pasta para la fabricación de grados de papel de seda o papel de cocina se deshidrata y se seca sin presión, para mantener las propiedades de absorbancia y lisura adecuadas.

35 El secado implica el uso de aire y o de calor para eliminar el agua de la hoja de papel. En los primeros tiempos de la fabricación de papel esto se hacía colgando las hojas de papel como se tiende la ropa. En tiempos más modernos, se utilizan varias formas de mecanismos de secado caliente. En la máquina de papel, el más común es el secador de cilindro calentado con vapor. Estos secadores se pueden calentar a temperaturas superiores a 200°F (93 °C) y se utilizan en secuencias largas de más de 40 cilindros. El calor producido por éstos puede secar fácilmente el papel hasta menos de 6 % de humedad.

40 Existen procedimientos específicos para producir papel de seda. Consúltase Paper and Board Grades, Tomo 18, capítulo 4, publicado por por la Finnish Paper Engineers' Association y TAPPI (2000).

45 Hemos encontrado que el tratamiento de una suspensión de pasta de celulosa con un catalizador de metal de transición manganeso y peróxido de hidrógeno cambia el grado en que la pasta reacciona frente a un proceso de refinado mecánico, tal como se mide por su índice de desgote (Shopper-Riegler - SR), para producir una banda hecha a partir de la suspensión de pasta de celulosa. El tratamiento con el catalizador de manganeso puede hacerse antes del refinado mecánico, durante o después del proceso de refinado mecánico. Por ejemplo, y como se discute más adelante, el catalizador/peróxido de hidrógeno se puede añadir a una mezcla de pasta o a un depósito de pasta después del refinado mecánico, donde la pasta se puede almacenar antes de la deshidratación.

50 La relación entre la resistencia a la tracción y el desgote se mejora, es decir, ya sea mediante un aumento de la resistencia con el mismo índice de desgote o la misma resistencia con un índice de desgote inferior. Mediante el control de las condiciones de tratamiento se obtiene un índice de desgote óptimo del producto final. Además, se puede lograr un aumento del volumen específico con el mismo refinado, lo que es especialmente importante para papel de seda.

55 Hemos encontrado que el tratamiento de una suspensión de pasta de celulosa y el seguimiento de las variables de concentración y tiempo permite un índice de desgote óptimo para diferentes periodos de tiempo.

60 El término pasta secada al horno se refiere a que la pasta se ha secado a 100-105 °C hasta conseguir un peso constante. Se hace referencia al ensayo TAPPI T240 om-93 (1993).

65

REFINADO

5 Para tratar mecánicamente la pasta celulósica se utilizan con frecuencia diferentes tipos de equipos. En muchas fábricas se han utilizado batidores, incluyendo batidores Hollander, pero ahora se han sustituido en gran medida por refinadores cónicos y de disco, los cuales pueden operar en procesos continuos. Los refinadores cónicos son refinadores de ángulo pequeño (Jordan), refinadores de ángulo mediano (Conflo) y refinadores de ángulo grande (Claflin). Los refinadores de discos en grupo comprenden tres tipos, refinadores de un solo disco, de doble disco o multidisco.

10 El refinado puede realizarse a baja consistencia (2-6 %), consistencia media (10-20 %) o consistencia alta (30-35 %). Dependiendo de los requisitos del producto final, se pueden elegir diferentes opciones para un procesamiento óptimo de la consistencia. Consúltese Paper and Board Grades, Papermaking Part 1. Stock Preparation and Wet End, Tomo 18, capítulo 4, publicado por la Finnish Paper Engineers' Association y TAPPI (2000).

15 Los procesos pueden ser o bien por lotes o continuos, siendo estos últimos frecuentemente preferidos debido a razones de coste y por ser más fácil el control de calidad.

20 En muchos casos, los diferentes tipos de pasta de madera se mezclan, tal como la pasta de madera blanda y de madera dura. Una de estas o ambas se pueden refinar de forma independiente. A menudo, se emplean más refinadores en serie para mejorar los beneficios/requisitos de energía, para el tratamiento de la pasta.

El refinado puede realizarse en la pasta química, la pasta mecánica y en la pasta de reciclaje, todas objeto de la presente invención.

25 Dependiendo de la aplicación, se pueden aplicar diferentes niveles de refinado. Para los grados de papel de seda y papel de cocina, se lleva a cabo un refinado bajo, para asegurar un buen volumen específico, lisura, absorbencia y brillo. Un refinado bajo es beneficioso para las propiedades anteriores, pero afecta negativamente a las propiedades de resistencia. Por lo tanto, a menudo se añaden agentes de resistencia en húmedo y/o seco. Después del refinado se obtienen a menudo índices Shopper Riegler de entre 10 y 30°.

30 Para el papel de impresión y escritura, la imprimibilidad y la operatividad de la máquina son parámetros clave. El documento debe estar limpio y brillante, tener las propiedades de lisura, compresibilidad, penetración de la tinta adecuadas y suficiente resistencia para las operaciones de impresión. Una opacidad mínima es otra característica importante. Por lo tanto, estos papeles necesitan un buen control de refinado para desarrollar la resistencia de unión interna y para obtener el nivel adecuado de lisura y formación para su uso final. Los grados de cartón blanqueados, utilizados entre otros para el envasado de alimentos y líquidos congelados, y para platos y vasos de papel, necesitan una buena rigidez y volumen específico con la lisura e imprimibilidad adecuadas. La unión interna, doblabilidad y la estabilidad dimensional son también factores importantes. Por lo tanto también se requiere un grado suficiente de refinado para obtener estas propiedades (sin disminuir demasiado el volumen específico y la rigidez).  
 35 Frecuentemente para estas aplicaciones se requieren índices Shopper Riegler después del de refinado de entre 15 y 40 50°.

45 Los papeles densos necesitan una cantidad significativa de refinado, dependiendo de las necesidades particulares del producto. Los papeles con base desprendible, el papel glassine y el papel encerado requieren un extenso refinado para obtener el equilibrio deseado entre propiedades de resistencia y apariencia. Sobre todo si el objetivo es fabricar papeles transparentes, deben cumplirse considerables requisitos de energía para los procesos de refinado. Pueden necesitarse índices SR de hasta 90°.

50 La pasta mecánica a menudo requiere refinado para producir los materiales de papel o cartón que presentan las propiedades físicas apropiadas. Cuando se refina pasta mecánica, a menudo se alcanzan índices Shopper-Riegler de entre 20 y 80°.

55 El grado de refinado se puede monitorizar en línea. El aporte de energía es el parámetro más importante para determinar el grado de refinado. Existen sistemas de control para monitorizar en línea el proceso de refinado y el ajuste del aporte de energía de acuerdo con los requisitos. Sondeas para supervisar la carga del refinador, los cambios de temperatura, el flujo/consistencia, el drenaje/desgote (SR), etc. Las variables de proceso principales incluyen la temperatura, el pH, la consistencia, los aditivos, los tratamientos previos, la tasa de producción y la energía aplicada.

60 Tratamiento de fibras celulósicas con catalizador de manganeso y peróxido de hidrógeno

65 La aplicación de catalizador de manganeso y peróxido de hidrógeno para tratar las fibras celulósicas se puede hacer en diferentes etapas durante el proceso de tratamiento de las fibras/fabricación de papel. Esto puede ser o bien antes del proceso de refinado mecánico, durante el proceso de refinado mecánico o después del proceso de refinado mecánico, generalmente antes o durante el proceso de refinado mecánico.

5 Generalmente, se puede usar pasta que ha sido blanqueada en una o más etapas de deslignificación y blanqueo, pasta química, para tratar adicionalmente para producir papel de seda, papel o cartón. Sin embargo, dentro del alcance de esta invención, también se puede usar pasta que contiene lignina (pasta mecánica) o pasta de madera reciclada. En las fábricas integradas, se pone en contacto una suspensión de pasta húmeda en la fábrica. Cuando los productores de papel obtienen pasta de otros molinos, las láminas de pasta se ponen primero en un tanque y se desintegran para obtener una suspensión de pasta diluida, que se puede procesar adicionalmente.

10 En las fábricas de pasta, la pasta química se blanquea generalmente con peróxido de hidrógeno y/u otros procesos de blanqueo que utilizan, por ejemplo, ozono o dióxido de cloro. La pasta mecánica y de reciclaje a menudo se blanquea con peróxido de hidrógeno para aumentar el brillo de la pasta. Durante una o más de estas etapas de blanqueo, se puede emplear peróxido de hidrógeno junto con el catalizador de manganeso para obtener la celulosa que puede ser tratada en el proceso de refinado. El catalizador de manganeso y el peróxido de hidrógeno se puede añadir durante las diferentes etapas en la fábrica.

15 En un mezclador de pasta, se añaden a la pasta los productos químicos los cuales se mezclan a fondo. Dentro del alcance de esta invención, el catalizador y el peróxido de hidrógeno se podrían añadir a la mezcladora de pasta para lograr el tratamiento de la pasta. Esto se puede hacer en mezcladores de baja consistencia (mezcladores con agitación continua, mezcladores torre, mezcladores dinámicos o mezcladores estáticos), mezcladores de consistencia media (mezcladores de PEG, mezcladores de alto cizallamiento) o mezcladores de alta consistencia, incluyendo mezcladores amasadores y de tipo disco. En un mezclador de vapor, se añade vapor de agua a la pasta para aumentar la temperatura de la pasta. El catalizador y el peróxido de hidrógeno también se pueden añadir a la pasta en un mezclador de vapor.

25 Consúltese Pulp Bleaching, Principle and Practice, C.W. Dence, D.W. Reeve ed., Tappi, Atlanta, 1996, *infra*.

30 Después de la adición de los productos químicos de blanqueo de la pasta a las mezcladoras, la mayor parte del blanqueo de la pasta tiene lugar en la torre de blanqueo de pasta, después de lo cual se lava la pasta. Como los procesos de blanqueo son generalmente lentos (2-4 h habitualmente), las torres de blanqueo tienden a ser grandes. Sin embargo, se emplean a veces conductos de retención de la pasta más pequeños para permitir que se produzcan ciertas reacciones de blanqueo o de tratamiento. Como los procesos son generalmente continuos, la pasta se mueve lentamente hacia arriba (torre de flujo ascendente), hacia abajo (torre de flujo descendente) o una combinación de las mismas (torre de flujo ascendente-descendente). Dentro del alcance de esta invención, el tratamiento con el catalizador y el peróxido de hidrógeno, puede ser mucho más corto, lo que permite torres de tratamiento relativamente pequeñas.

35 En un equipo para el lavado de pasta por lo general se lava la pasta tratada con productos químicos en una etapa anterior del proceso de tratamiento. Por ejemplo, el dióxido de cloro ácido se lava con una solución de NaOH, para eliminar los residuos de lignina solubles en álcali y preparar la pasta para la siguiente etapa. Dentro del alcance de esta invención, el catalizador de manganeso y el peróxido de hidrógeno se podrían añadir a un mezclador (adicional), haciendo uso de sus cinéticas de reacción rápidas para el tratamiento de la pasta con el catalizador.

40 Una torre de almacenamiento de la pasta está diseñada para almacenar la pasta para procesar posteriormente después de un período de tiempo. Por lo general, tal torre de almacenamiento se puede encontrar antes de los procesos donde tienen lugar las etapas de blanqueo de la pasta o después de la etapa de blanqueo final, antes de, por ejemplo, el transporte a la fábrica de papel. El catalizador y el peróxido de hidrógeno se pueden añadir junto con la pasta cuando entran en esta torre de almacenamiento, lo que permite un proceso de tratamiento lento de la pasta.

45 Se utiliza un desfibrador para diluir los residuos de papel (pasta destintada) y añadir álcali y peróxido de hidrógeno para el blanqueo de la pasta destintada. A este desfibrador se podría añadir el catalizador de manganeso para permitir el tratamiento de la pasta destintada por el catalizador.

50 El catalizador de manganeso y el peróxido de hidrógeno también se pueden añadir a la pasta celulósica antes del proceso de refinado en la fábrica de papel, tal como en el desfibrador, el tanque de pasta de alta densidad, el tanque de espera de la pasta, el tanque de mezcla de la pasta o en los tanques de nivelación de la pasta. El desfibrador de pasta y el tanque de alta densidad se utilizan comúnmente para preparar la materia prima seca, el papel semiprocesado y el papel de reciclaje en un estado bombeable por adición de agua y luego se mezcla con agua. En el tanque de mezcla de pasta, se mezclan dos o más tipos diferentes de pasta, opcionalmente refinada y se almacenan para su posterior procesamiento, tales como pasta de madera blanda y madera dura. En los tanques de nivelación, la consistencia de la pasta de madera se reduce hasta los niveles deseados.

55 La pasta mecánica es a menudo tratada en los tanques de espera para tratar las fibras que están distorsionadas (retorcidas, curvadas o torcidas). Generalmente la pasta mecánica se diluye hasta un 1-2 % de consistencia, se calienta a 70-90 °C, se agita durante al menos 20 minutos, después de lo cual se procesa adicionalmente. Los depósitos de pasta, de manera similar a los de almacenamiento de la pasta descritos anteriormente, se utilizan para almacenar la pasta de madera. También los tanques antes mencionados a menudo se utilizan para almacenar la pasta de madera y asegurar un flujo constante de la pasta a ser tratada en los procesos posteriores. La pasta de

madera puede ser enviada desde las fábricas de blanqueo de pasta o puede haber sido producida en el sitio (fábrica integrada).

5 En otra alternativa, el catalizador/peróxido de hidrógeno se puede añadir justo antes del refinador de pasta y se deja reaccionar con la celulosa durante el proceso de refinado. Debido al desprendimiento de calor durante el refinado, el requisito de energía adicional para obtener un efecto óptimo de tratamiento por el catalizador se reducirá o estará ausente. Se pueden usar equipos de refinado diferentes, que incluyen batidores; batidores Hollander; refinadores cónicos de ángulo pequeño; refinadores cónicos ángulo mediano; refinadores cónicos de ángulo grande; refinadores de un solo disco; refinadores de doble disco; refinadores multi-disco. Consúltese Paper and Board Grades, Papermaking Parte 1. Stock Preparation and Wet End, Tomo 18, capítulo 4 publicado por la Finnish Paper Engineers' Association y TAPPI (2000) y C.F. Baker, Tappi Journal, 78, 147, 1995.

15 Finalmente, el catalizador/peróxido de hidrógeno puede ser añadido después de la etapa de refinado mecánico, por ejemplo, en el tanque de mezcla de pasta (donde se mezclan las diferentes fuentes de pasta de madera) o en el depósito de pasta. Por ejemplo, se puede tratar de esta manera la pasta mecánica.

En otra alternativa, el catalizador de manganeso junto con el peróxido de hidrógeno se puede emplear tanto en una etapa de blanqueo, y de nuevo después de la etapa de blanqueo, antes de o durante la etapa de refinado.

## 20 Catalizador de metal de transición

El catalizador de metal de transición manganeso usado puede ser no delicuescente utilizando contraiones tales como  $\text{PF}_6^-$  o  $\text{ClO}_4^-$ . Sin embargo, para los sustratos industriales se prefiere que el complejo de metal de transición sea soluble en agua. Se prefiere que el metal de transición preformado esté en la forma de una sal tal que tenga una solubilidad en agua de al menos 30 g/l, por ejemplo al menos 50 g/l a 20 °C. Las sales preferidas son cloruro, acetato, sulfato y nitrato. Estas sales se describen en el documento WO 2006/125517.

30 De acuerdo con la invención, cada R en el ligando de fórmula (I) se selecciona independientemente de: hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ,  $\text{C}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_1\text{COOH}$  y piridin-2-ilmetilo. Según realizaciones particulares, R se selecciona independientemente de: hidrógeno,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  y  $\text{CH}_2\text{COOH}$ .

Preferiblemente,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  se seleccionan independientemente de: H y Me.

35 De acuerdo con realizaciones particulares,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  se seleccionan independientemente de: H y Me. Lo más preferiblemente, el catalizador se deriva de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ).

40 La sal de catalizador de metal de transición preformada es preferiblemente un complejo Mn(III) o Mn(IV) dinuclear con al menos un puente  $\text{O}^{2-}$ . De acuerdo con ciertas realizaciones de la invención, el catalizador de metal de transición puede ser una sal, tal como las sales descritas anteriormente en la presente memoria, del complejo  $[\text{Mn(IV)}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ .

El nivel de aplicación de los catalizadores de manganeso puede variar dependiendo de la aplicación, pero estará entre 0,0005 y 0,2 kg/t de pasta secado al horno (p.s.h.).

## 45 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

50 El peróxido de hidrógeno se proporciona como una solución acuosa tal cual, o como sales peroxi, tales como, percarbonato, etc. Sin embargo, por razones de coste se prefiere el peróxido de hidrógeno líquido. El nivel de peróxido de hidrógeno aplicado es: de 0,1 kg/t a 25 kg/t de pasta secada al horno (p.s.h.), más preferiblemente de 0,3 a 25 kg/t p.s.h. y lo más preferido 0,5 a 25 kg/t p.s.h.

Los reactivos se proporcionan preferiblemente en un medio alcalino, de manera óptima entre pH 8 y 13, cuya alcalinidad se proporciona preferiblemente por el hidróxido de sodio o el carbonato de sodio.

55 La temperatura del proceso de tratamiento es preferiblemente de entre 30 °C y 95 °C y más preferiblemente entre 40 °C y 90 °C.

El tiempo del tratamiento con el catalizador y el peróxido de hidrógeno es entre 1 minuto y 4 horas, más preferiblemente entre 5 minutos y 3 horas y lo más preferiblemente entre 10 minutos y 2 horas.

## 60 SECUESTRANTE

65 Muchos secuestrantes son adecuados para su uso con la presente invención. Los ejemplos incluyen secuestrantes aminofosfonato y carboxilato, por ejemplo, secuestrantes aminofosfonato y aminocarboxilato. Secuestrantes adecuados incluyen tetraacetato de etilendiamina (EDTA), los polifosfonatos tales como Dequest™ y estabilizadores no fosfato tales como EDDS (ácido etilendiamin di-succínico).

El secuestrante usado en la etapa de tratamiento con catalizador de manganeso y peróxido de hidrógeno es preferiblemente un secuestrante aminocarboxilato o mezclas del mismo. Los siguientes son ejemplos preferidos de secuestrantes de aminocarboxilato: ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido N-hidroxi-etilendiamintetraacético (HEDTA), ácido iminodisuccínico (IDS), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido N-hidroxi-etilamindiacético, ácido dietilentiáminopentaacético (DTPA), ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido etilendiamin di-succínico (EDDS) y ácido alanina-N,N-diacético. Un secuestrante de aminocarboxilato más preferido es el ácido dietilentiáminopentaacético (DTPA).

Los secuestrantes de fosfonato también se pueden utilizar; un secuestrante de fosfonato preferido es Dequest 2066 dietilentiáminopenta(sal sódica del ácido metileno-fosfónico)

Se entenderá que, cuando se utiliza, un secuestrante puede estar presente en forma de ácido libre o de sal. Por ejemplo, si está presente en forma de sal, este puede ser un metal alcalino, metal alcalinotérreo, sal amonio o sal de amonio sustituido. Generalmente, un secuestrante, si está presente, está en su forma de ácido libre o como una sal de sodio, sal de potasio o de magnesio. Un ejemplo de una sal de sodio de un secuestrante de aminocarboxilato es la sal pentasódica de dietilentiáminopenta(ácido metileno-fosfónico), disponible comercialmente con el nombre comercial Dequest 2066A.

La concentración más preferida del secuestrante usada en el método es de 0,01 a 50 kg/tonelada de pasta secada al horno en la solución que contiene el catalizador de manganeso y peróxido de hidrógeno, lo más preferiblemente de 0,03 a 20 kg/tonelada de pasta secada al horno.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Experimento 1: Tratamiento de la pasta de madera blanda con peróxido de hidrógeno con y sin  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  a pH 11,0 ( $\text{Me}_3\text{-TACN} = 1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano}$ ).

El  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  (como solución acuosa al 3,5 %) se obtuvo como se divulga en otro lugar (WO2006/125517).

La pasta de madera blanda con un brillo de partida ISO de 49,9 se trató como sigue: A un frasco de polietileno (PE) que contiene 250 g de pasta secada al horno a un 10 % de consistencia, se añadió 10 kg/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tpsh (tpsh = tonelada de pasta secada al horno – igual a  $\text{H}_2\text{O}_2$  29,4 mM) y 7,2 kg/ $\text{NaOH}$  tpsh (igual a  $\text{NaOH}$  18 mM). Dependiendo de los experimentos se añadió 0,04 kg/ $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  tpsh (igual a  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  6,5  $\mu\text{M}$ ) y 1,0 kg/DTPA tpsh (ácido dietilentiáminopenta-acético, sal pentasódica) - (de Akzo Nobel; nombre comercial Dissolvine D50; la pureza es 50 %). El valor de pH inicial fue de pH 11,0 (medido a 20 °C).

Nota 1: Esta pasta de madera blanda ha sido desdesignificada en una etapa de desdesignificación con  $\text{O}_2^-$  y blanqueada parcialmente en una etapa adicional con  $\text{ClO}_2$ .

Nota 2: En la práctica, se utiliza la pasta que contenía 35,6 % de materia seca y 64,4 % de agua (35,6 % de materia seca). Por lo tanto se utilizó 702,3 g de pasta en "húmedo" para cada experimento.

Nota 3: Todos los experimentos se llevaron a cabo al 10 % de consistencia.

Los frascos de PE se ponen en un baño de agua pre-calentada (62,5 °C) durante 1 hora y se agitan durante todo el proceso de blanqueo. Posteriormente la mezcla de pasta se filtra a través de un embudo Buchner y se lava con cantidades copiosas de agua desmineralizada. Usando el filtrado, se mide el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los siguientes análisis se llevan a cabo en la pasta blanqueada: índice kappa, brillo y viscosidad intrínseca.

Los resultados de los experimentos se dan en la Tabla 1.

**Tabla 1** Resultados del tratamiento de pasta de madera blanda usando  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  y DTPA y sin  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  a un pH inicial de 11,0 a 60 °C durante 60 minutos.

Nº	Muestra	Brillo (ISO %)	Visc. Intr. (ml/g)	Índice Kappa	Consumo de $\text{H}_2\text{O}_2$ (kg/tpsh)
U	No tratada (en bruto)	49,9	764	8,33	
P1	Blanco (sin catalizador, sin DTPA)	67,4	753	4,27	7,5
P2	0,04 kg/ $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ tpsh y 1 kg/DTPA tpsh	68,1	701	4,11	7,8
P3	0,04 kg/ $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ tpsh	66,8	698	4,17	9,6

Los resultados recogidos en la Tabla 1 muestran que la adición de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  tiene algún efecto sobre el blanqueo y el índice kappa y un claro efecto sobre la viscosidad (grado de polimerización de la celulosa) de la pasta de madera blanda.

5 La pasta tratada se disgregó (DIN EN ISO 5263-1; 2004-12), se batió (molino PFI) (ÖNORM EN ISO 5264-2; 2003-05) y se ensayó la drenabilidad (método Schopper-Riegler, ÖNORM EN ISO 5267- 1; 2000-10).

10 Se prepararon hojas de prueba de laboratorio por el método Rapid-Köthen (ÖNORM EN ISO 5269-2; 2005-04) y se llevó a cabo el acondicionamiento de las muestras, NC 23/50 (DIN EN 20187; 1993-1911). Se llevaron a cabo las siguientes pruebas utilizando las hojas de prueba: gramaje (DIN EN ISO 536; 1996-1908), espesor, volumen específico y densidad (DIN EN ISO 534; 2005-05), permeabilidad al aire (Bendtsen, ISO 5636/3; 1992-1909 ), fuerza de tracción, estiramiento a la rotura, resistencia a la tracción, índice de tracción, TEA y módulo elástico (DIN EN ISO 1924-2; 2009-05), resistencia de unión interna (dirección z, TAPPI 541 om-05; 2005), resistencia al desgarro, índice de desgarro (ÖNORM EN 21974; 1994-1909).

15 Los resultados se dan en las siguientes tablas.

20 **Tabla 2** Resultados del batido y drenabilidad de la pasta de madera blanda blanqueada después de haber sido tratada de acuerdo con las condiciones dadas en la Tabla 1. P1: sin catalizador, sin DTPA P2:  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  y DTPA P3  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  sin DTPA.

Muestra	P1	P2	P3
Drenabilidad	[SR]	[SR]	[SR]
Sin batir	14,0	13,8	14,0
PFI 2000 Revoluciones	15,9	16,2	16,9
PFI 5000 Revoluciones	24,1	24,3	23,2
PFI 7000 Revoluciones	32,7	32,8	32,9
PFI 9000 Revoluciones	41,6	46,5	45,5

25 Los resultados recogidos en la Tabla 2 muestran que las muestras de pasta tratadas con catalizador y peróxido de hidrógeno exhiben valores SR similares hasta 7000 revoluciones como la referencia, mientras que cuando la pasta se refina a 9000 revoluciones, se obtienen valores SR más altos.

25 **Tabla 3** Valores de resistencia y desgarro de hojas de laboratorio preparadas usando pasta refinada a 5000 revoluciones, como se muestra en la Tabla 2.

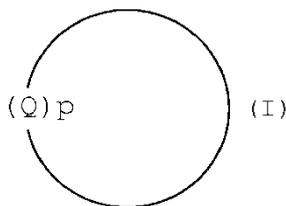
Muestra		P1 5000rev	P2 5000rev	P3 5000rev
Gramaje	[g/m <sup>2</sup> ]	80,2	81,0	80,2
Espesor	[µm]	111	112	113
Densidad	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,724	0,725	0,711
Volumen específico	[cm <sup>3</sup> /g]	1,380	1,380	1,407
Permeabilidad al aire (Bendtsen)	[ml/min]	429	435	560
Fuerza de tracción	[N]	101	111	108
Estiramiento a la rotura	[ %]	2,96	2,89	2,89
Resistencia a la tracción	[kN/m]	6,74	7,42	7,21
Índice de tracción	[Nm/g]	84,1	91,6	89,9
TEA	[J/m <sup>2</sup> ]	136	144	141
Módulo elástico	[GPa]	6,33	6,92	6,76
Fuerza de unión interna	[N/cm <sup>2</sup> ]	82,6	81,5	84,1
Resistencia al desgarro	[mN]	877	827	814
Índice de desgarro	[mN.m <sup>2</sup> /g]	10,9	10,2	10,2

30 Los resultados recogidos en la Tabla 3 muestran que las muestras de pasta tratadas con el catalizador y peróxido de hidrógeno y refinadas después a 5000 revoluciones en el molino PFI, muestran mayores valores de resistencia a la tracción, absorción de la energía de tracción (TEA) e índices de tracción, disminución de la resistencia al desgarro e índice de desgarro, mientras que los otros parámetros no se ven muy afectados por el tratamiento con catalizador y peróxido de hidrógeno (todo con respecto a la referencia sin catalizador - P1). Se observó una ligera mejora de estas propiedades de resistencia a la tracción cuando el catalizador se emplea en combinación con DTPA.

35

REIVINDICACIONES

1. Un método para el tratamiento de una suspensión de pasta de celulosa, que comprende (i) la etapa de someter las fibras de pasta de celulosa a una solución acuosa de un catalizador de metal de transición manganeso y peróxido de hidrógeno a un pH de 6 a 13 y (ii) someter la pasta a un proceso de refinado hasta que se obtiene un valor Shopper Riegler (SR) de 10 a 90° y la pasta resultante se procesa hasta dar papel, papel de seda o cartón, en donde el catalizador de metal de transición manganeso está presente en una concentración de 0,0005 a 0,2 kg/tonelada de pasta secada al horno y el peróxido de hidrógeno está presente en una concentración de 0,1 a 25 kg/tonelada de pasta secada al horno, el catalizador de metal de transición manganeso se forma previamente y es un catalizador de metal de transición Mn(II), Mn(III), Mn(IV) mononuclear o Mn(II)Mn(II), Mn(II)Mn(III), Mn(III)Mn(III), Mn(III)Mn(IV) o Mn(IV)Mn(IV) dinuclear y el ligando del catalizador de metal de transición tiene la fórmula (I):



en la que:



p es 3;  
R se selecciona independientemente de: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>OH, C<sub>1</sub>COOH y piridin-2-ilmetilo;  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente de: H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R se selecciona independientemente de: hidrógeno, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente de: H y Me.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador se deriva de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me<sub>3</sub>-TACN).
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pasta se somete a un proceso de refinado hasta que:
  - (i) se alcanza un valor Shopper Riegler (SR) de 10 a 30° para producir papel de seda;
  - (ii) se alcanza un valor Shopper Riegler (SR) de 15 a 50°, para producir papel de impresión y de escritura;
  - (iii) se alcanza un valor Shopper Riegler (SR) de 50 a 90°, para producir papel de calco y papel transparente; o
  - (iv) se alcanza un valor Shopper Riegler (SR) de 20 a 80°.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador y el peróxido de hidrógeno se añaden a la pasta en un dispositivo seleccionado de: un desfibrador, un tanque de pasta de alta densidad, un equipo de lavado de pasta, un tanque de espera de pasta, un tanque de nivelación de pasta, un tanque de mezcla de pasta, un refinador de pasta, un tanque de dilución de pasta y un depósito de pasta.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el refinador de pasta se selecciona de: batidores, batidores Hollander, refinadores cónicos de ángulo pequeño, refinadores cónicos de ángulo mediano, refinadores cónicos de ángulo grande, refinadores de un solo disco, refinadores de doble disco y refinadores multi-disco.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador y el peróxido de hidrógeno se añaden a la pasta durante una de las etapas de blanqueo para el tratamiento químico, mecánico o de reciclado de la pasta, por ejemplo, en donde el catalizador y el peróxido de hidrógeno se añaden a la pasta en un dispositivo seleccionado de un mezclador de pasta, una torre de blanqueo de pasta, un conducto de retención de pasta, un equipo de lavado de pasta, una torre de almacenamiento de pasta, un mezclador de vapor y un

desfibrador.

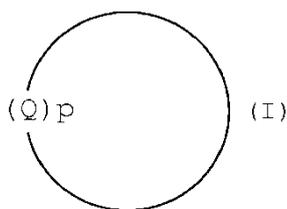
9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las fibras de pasta se han sometido previamente a una etapa de blanqueo.

10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución que contiene el catalizador y el peróxido de hidrógeno comprende de 0,01 a 50 kg/tonelada de pasta secada al horno de un secuestrante orgánico, siendo el secuestrante seleccionado de: un secuestrante aminofosfonato y un secuestrante carboxilato, por ejemplo, en donde el secuestrante se selecciona de:

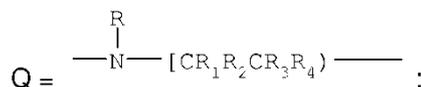
dietilentriamin penta(sal sódica del ácido metileno-fosfónico), MGDA (metilglicindiacetato), GLDA (diacetato de ácido glutámico), IDS (iminodissucinato), EDDS (etilendiamindisuccinato), EDTA (etilendiamin tetraacetato) y DTPA (dietilentriamin pentaacetato).

11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se controla el aporte de energía al tratamiento de refinado y, basándose en el umbral de aporte de energía, se procesa la pasta para dar papel, papel de seda o cartón.

12. Uso de una solución acuosa de un catalizador de metal de transición manganeso y peróxido de hidrógeno a un pH de 6 a 13, en donde el catalizador de metal de transición manganeso se forma previamente y es un catalizador de metal de transición Mn(II), Mn(III), Mn(IV) mononuclear o Mn(II)Mn(II), Mn(II)Mn(III), Mn(III)Mn(III), Mn(III)Mn(IV) o Mn(IV)Mn(IV) dinuclear y el ligando del catalizador de metal de transición tiene la fórmula (I):



en la que:



p es 3;  
R se selecciona independientemente de: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>OH, C<sub>1</sub>COOH y piridin-2-ilmetilo;  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente de: H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
para aumentar el grado de incremento del índice de desgote de las fibras de pasta de celulosa en un proceso de refinado.

13. El uso de la reivindicación 12 en el que el uso comprende un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.