

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 119257

Int. Cl. D 21 c 9/10 Kl. 55c-1

Patentsøknad nr. 170.928 Inngitt 11.XII 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 20.IV 1970

Prioritet begjært fra: 31.XII-66 Tyskland,
nr. B 90.548

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft,
6700 Ludwigshafen/Rhein, Tyskland.

Oppfinnere: Alfons Janson, Behrensstrasse 7, 6700 Ludwigshafen,
Franz Poschmann, Mannheimer Strasse 40,
6703 Limburgerhof og Georg Wittmann, Brucknerstrasse 2,
6700 Ludwigshafen, Tyskland.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for blekning.

I lengere tid har ditionitter, fremfor alt natriumditionitt og sinkditionitt, vært anvendt for reduserende blekning. Særlig har disse to ditionitter også vært anvendt i pH-området av 4 til 7 for blekning av tremasse og cellulose i stor målestokk.

Ditionitter er substanser som er i besittelse av en høy reduksjonskraft og derfor oksyderes de lett. Dessuten oppviser de en høy syreømfintlighet, således at ved deres anvendelse i vanlig fase ved en pH-verdi av 6 er det av vannstoffionene forårsakende angrep, særlig ved forhøyet temperatur allerede tydelig merkbart, og ved en pH-verdi av 4 finner det allerede etter noen få minutter sted en fullstendig spaltning eller ødeleggelse av ditionittet som følge av hydrogenionene. Herunder finner det ved ødeleg-

gelse av ditionittene som følge av hydrogenionene sted en, selv om også bare i spormengder, med synkende pH-verdi stigende svovelhydrogenutvikling. Tungmetallspor befordrer på sin side ytterligere ødeleggelsen av ditionittene. Faste ditionitter oppviser dessuten også en høy ømfintlighet like overfor spor av vann og har ved oppbevaring i lukkede kar dessuten en tilbøyelighet til indre spaltning.

Av disse årsaker har det i lengere tid vært søkt etter substanser som beskytter ditionittene mot ødeleggelse. Således er det kjent at man kan erholde fast ditionitt, ved hvilken det bare i liten utstrekning inntreffer en indre spaltning i lukkede kar ved at ditionittoppløsningen før utskillelsen av ditionitten eller til den allerede utskilte ditionitt tilblandes 1 til 2% sinkstøv. Dessuten er det kjent at et ved tørkning erholdbart vannfritt natriumditionitt kan overføres til en også i luften mer holdbar form, når det krystallvannholdige ditionitt før eller under tørkningen eller det tørkede natriumditionitt tilsettes 5 til 10 deler kalsinert soda eller pulverisert natriumhydroksyd eller pulverisert kalsiumoksyd.

Fra fremstillingen av sinkditionitt er det kjent at det vanlig fåes i en meget finfordelt form, slik at produktet fører til støvulemper og til brodannelse. Anvendes sinkklorid som utsaltningsmiddel ved fremstillingen av fint, krystallisert sinkditionitt, så foreligger det en tilbøyelighet til spaltning av sinkditionitt, da sinkklorid i vandig oppløsning er temmelig surt. Man har derfor for fremstillingen av et ikkestøvende og ikke til brodannelse tilbøyelig krystallinsk sinkditionitt foreslått ved inndampning av sinkditionittoppløsninger før begynnelsen av inndampningsprosessen å tilsette 2 til 10 vektprosent glycerol, basert på sinkditionittet som inneholdes i oppløsningen, og ca. 0,2 til 0,8 vektprosent av et sinkinneholdende pH-stabiliserende agens, som sinkstøv, sinkoksyd, sinkkarbonat eller en annen forbindelse som inneholder basisk sink, hvorunder oppløsningene som skal inndampes skal ha en pH-verdi av 3,6 til 4,4.

Videre er det kjent at svakt alkali og natriumsulfitt kan anvendes som virksomme stabilisatorer for ditionitter. Også alkalifosfater og alkalipolyfosfater, alkali-, jordalkali- og ammoniumsaltet av etylendiamintetraeddiksyre, samt den frie etylendiamintetraeddiksyre, videre alkalicitrater og alkalitetraborater er blitt foreslått som tilsetning til ditionitter, for særlig å binde tungmetallioner ved blekeprosesser for tremasse i svakt surt

område, da det herved oppnåes bedre blekeeffekter.

Det viste seg nu at ved blekning i svakt surt pH-område, fortrinnsvis ved pH 4 til 6, med natrium- eller sinkditionitt oppviser disse oppløsninger en vesentlig forlenget holdbarhet når blekningen gjennomføres i nærvær av tungtoppløselige sinkforbindelser, som sinkoksyd, sinkhydroksyd, sinkkarbonat, basisk sinkkarbonat, basisk sinksilikat, basisk sinkfosfat eller blandinger av disse sinkforbindelser, og sinkforbindelsene tilsettes i en mengde av minst 5 vektprosent, basert på ditionittet som tilsettes.

Sinkforbindelsen som tilsettes kan også allerede være tilsatt til ditionittet som skal anvendes før dettes tilsetning til blekesatsen. Tilsetter man de tungtoppløselige sinkforbindelser, som jo er i stand til å adsorbere svovelhydrogen og også svoveldioksyd, allerede til det faste ditionitt, så er det hermed også forbundet en luktforbedring ved lagringen av de faste ditionitter.

For de to kjente tremassearter, nemlig vanlig tremasse som fåes ved enkel slipning av tre, og kjemisk tremasse, hvor treet først oppdeles til spon og derpå bløtgjøres tresponene med kjemikalier, som f.eks. natriumsulfitt ved høyere temperatur og trykk og derpå først oppfibres tremassen, oppnåes i pH-området av ca. 4,0 til 6,0 de beste blekeresultater, da blekning ved pH-verdier av 7 og høyere fører til gulning av tremassen.

Blekningen av de to tremassearter gjennomføres ved ca. 60°C under tilsetning av ditionitter. Den varer i teknisk målestokk omtrent en kvart time og gir ved en blekevarighet av ca. 1 time de gunstigste resultater såfremt reduksjonsmidlet forblir virksomt under hele blekevarigheten.

Ved tremasseblekning arbeides med en massetetthet eller stofftetthet, dvs. et innhold av tørr tremasse, av 0,5 til 12 vektprosent, fortrinnsvis 2 til 4 vektprosent og vanligvis tilsettes herunder 0,5 til 1,0 vektprosent ditionitt som blekemiddel, basert på den tørre tremasse. Dette betyr at i 1 liter er suspendert 20 til 40 g trefibre, og at ved begynnelsen av blekningen tilsettes så meget ditionitt, enten som faststoff eller som oppløsning, at ved begynnelsen av blekningen er det tilstede i 1 liter 200 til 400 mg ditionitt.

For denne blekemiddelkonsentrasjon vises i det følgende holdbarheten av natriumditionitt uten tilsetninger og med til-

setninger av i vann tungtoppløselige sinkforbindelser i pufferoppløsninger av Machaelis puffer-eddiksyre-natriumacetat. Ved blandinger av 0,2 n eddiksyreoppløsning og 0,2 n natriumacetatoppløsning kan pH-verdien av 3,5 til 5,6, alt etter blandingsforholdet, holdes konstant (G.S.Walpole, Biochem. J. Bd. 105 (1914) s. 2501 og 2521; G. Gottschalk, Z. analyt. Chem., bd. 167 (1959), side 342). Puffersubstansen angripes ikke av ditionitter. Holdbarheten undersøkes under nitrogen ved $60,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ og innholdet av natriumditionitt bestemmes i avhengighet av pH-verdien og av tiden ved titrering etter indigo-charmin-metoden (A. Binz, H. Bertram, Angew. Chem., 18, 168-179 (1905)).

På fig. 1 er inntegnet holdbarheten av en oppløsning av 400 mg natriumditionitt pr. liter i avhengighet av pH-verdien i pufferoppløsningen og tiden. Herunder er 400 mg natriumditionitt satt lik 100%. Kurven for pH-verdien = 4,5 viser f.eks. at de 400 mg natriumditionitt allerede er ødelagt etter 6 minutter. I figur 2 vises holdbarheten av oppløsningen av 400 mg natriumditionitt i nærvær av 40 mg basisk sinkkarbonat. Man ser at ved pH = 4,5 er etter 1 time fremdeles 14% av det innførte natriumditionitt bibeholdt. Figur 3 viser holdbarheten av oppløsningen av 400 mg natriumditionitt i nærvær av 40 mg sinkkoksyl. Ifølge den er ved pH = 4,5 etter 1 time fremdeles 24% av det innførte ditionitt tilstede.

På figurene 4 og 5 er vist virkningen av stigende mengder sinkkoksyl og basisk sinkkarbonat på 400 mg natriumditionitt pr. liter ved en pH-verdi av 4,5. Det anvendes 20, 40, 80, 160 og 320 mg av sinkkoksyl eller basisk sinkkarbonat pr. liter. Kurven "0" viser forholdet uten tilsetning. Figurene viser at stigende mengde sinkkoksyl eller basisk sinkkarbonat øker holdbarheten av natriumditionitt i stigende grad.

D betyr på figurene 1 til 5 ditionitt.

Således krever nedbygningen av natriumditionitt ved en tilsetning av 20 mg sinkkoksyl = 5%, basert på 400 mg natriumditionitt, allerede 21 minutter, ved en tilsvarende tilsetning av basisk sinkkarbonat 16 minutter, mens natriumditionitt uten tilsetninger allerede er ødelagt etter 6 minutter. Overraskende nok oppviser sinkacetat eller andre vannoppløselige sinksalter ikke denne virkning. Det kreves hertil åpenbart den faste fase av en tungtoppløselig sinkforbindelse, som binder dannede svovelhydrogenspor, mens ved sinkacetat først oppløselighetsproduktet må overskrides for å binde sulfidioner fra oppløsningen. Sulfidioner

virker sterkt ødeleggende på ditionitter i svakt surt pH-område.

Den gunstige virkning av tilsetningene på blekeresultatet blir tydelig ved en sammenligning av blekning av tremasse med natriumditionitt, som gjennomføres med tilsetninger av tungtoppløselige sinkforbindelser resp. uten slike tilsetninger. De i tabell 1 oppførte forsøksrekker gjelder for en tremasseblekning med 2% massetetthet ved 60°C, en pH-verdi av 4,5 og 1 times blekevarighet, med en blekemiddelkonsentrasjon av 0,5 og 1,0%, basert på det tørre faststoff. Hvithetsgraden av de erholdte blader bestemmes med Elrepho med Filter R 46T (Zeiss/Oberkochen). Den ublekede tremasse har en hvithetsgrad av 59,4.

Tabell 1

% sinkoksyd, basert på blekemidlet	Oppnådd hvithetsgrad	
	0,5% blekemiddel	1,0% blekemiddel
0	64,0	66,4
5	64,8	68,6
10	65,2	69,4

% basisk sink- karbonat, basert på blekemidlet	Oppnådd hvithetsgrad	
	0,5% blekemiddel	1,0% blekemiddel
0	64,0	66,4
5	64,6	68,4
10	65,4	69,2

Også ved natriumditionitt som er stabilisert ved hjelp av små tilsetninger av urinstoff like overfor spontan, termisk spaltning ved vanninnvirkning, eller med små tilsetninger av makromolekylære stoffer, som polyakrylamid eller natriumpolyakrylat like overfor termisk spaltning, bibeholdes den gunstige virkning av tilsetninger av tungtoppløselige sinkforbindelser ved blekeprosesser i svakt surt område.

Anvendelsen av tilsetninger av tungtoppløselige sinkforbindelser har dessuten den fordel at misfarvninger eller korrosjoner som følge av svovelhydrogen unngås og eksempelvis ved tremasseblekning uteblir innvirkningen av svovelhydrogen på den etter blekningen ved avsugning av treslipmassen anvendte bronsesikt.

119257

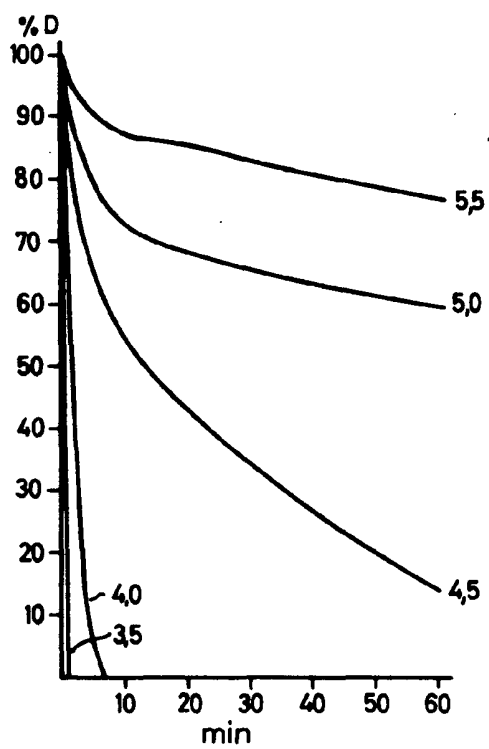
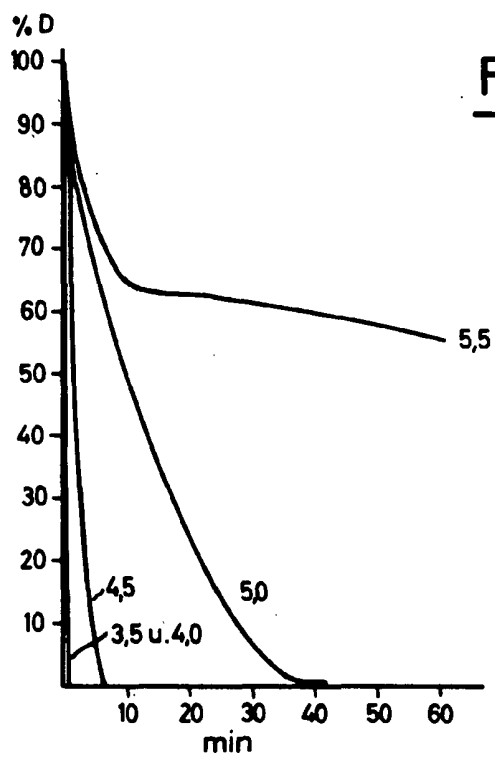
6

P a t e n t k r a v

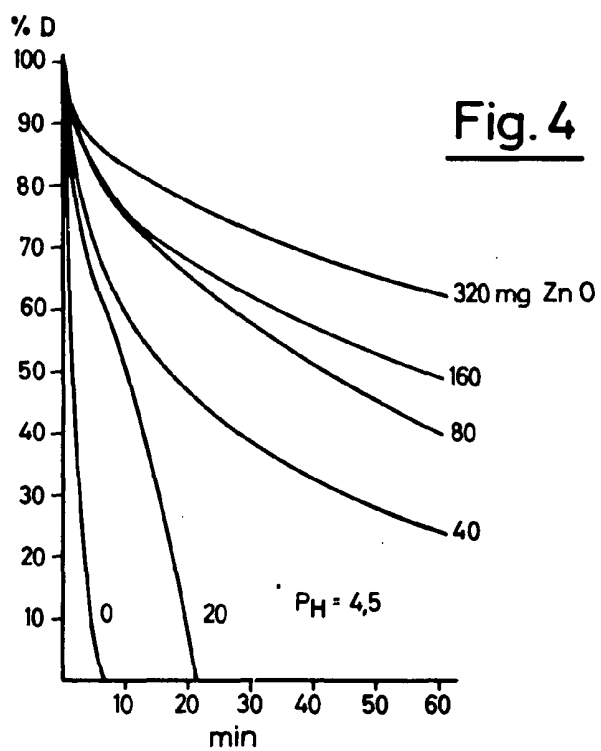
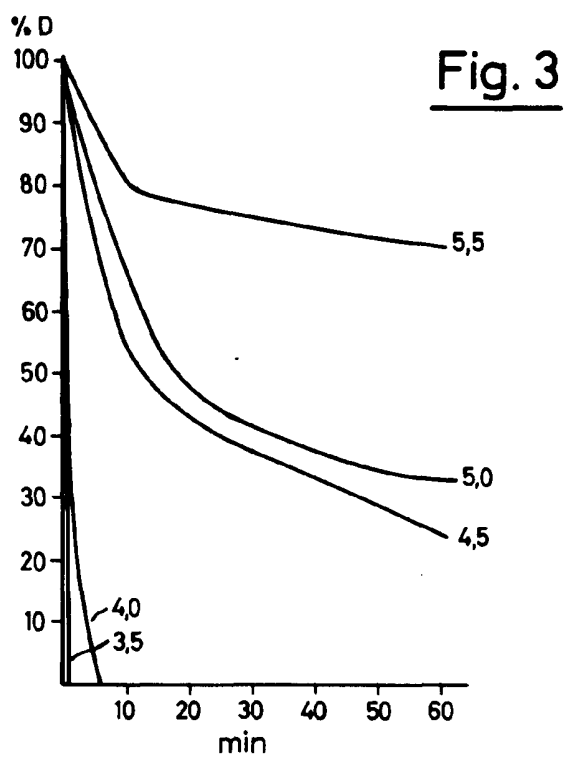
Fremgangsmåte for blekning i svakt surt pH-område, fortrinnsvis ved pH 4 til 6, med natrium- eller sinkditionitt, k a r a k t e r i s e r t ved at blekningen gjennomføres i nærvær av tungtoppløselige sinkforbindelser, som sinkoksyd, sinkhydroksyd, sinkkarbonat, basisk sinkkarbonat, basisk sink-silikat, basisk sinkfosfat eller blandinger av disse sinkforbindelser, og at sinkforbindelsene tilsettes i en mengde av minst 5 vektprosent, basert på ditionittet som tilsettes.

Anførte publikasjoner: -

119257



119257



119257

