



(12) PATENT

(19) NO

(11) 340967

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.
D21C 9/10 (2006.01)
D21C 9/16 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20090337	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2007.07.19 PCT/US2007/73901
(22)	Inng.dag	2009.01.22	(85)	Videreføringsdag	2009.01.22
(24)	Løpedag	2007.07.19	(30)	Prioritet	2006.07.21, US, 11/490,738
(41)	Alm.tilgj	2009.01.22			
(45)	Meddelt	2017.07.31			
(73)	Innehaver	Nalco Co, 1601 West Diehl Road, US-IL60563-1198 NAPERVILLE, USA Prasad Duggirala, 2403 Sisters Court, US-IL60564 NAPERVILLE, USA Sergey Shevchenko, 931 Park Hill Circle, US-IL60504 AURORA, USA Katherine M Broadus, 95 St Ctoix St, US-IL60504 AURORA, USA			
(72)	Oppfinner				
(74)	Fullmektig				Protector Intellectual Property Consultants AS, Oscarsgate 20, 0352 OSLO, Norge
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av et bleket massemateriale.			
(56)	Anførte publikasjoner	US 3467575 A WO 9322501 A1			
(57)	Sammendrag				

Det er beskrevet oksidative sammensetninger og fremgangsmåter som bevarer og fremmer glansen og forbedrer fargen på masse eller papir når anvendt under forskjellige stadier av papirfremstillingsprosessen er identifisert. Den oksidative sammensetningen og fremgangsmåten opprettholder og/eller fremmer glans, forebygger gulning, og fremmer utførelsen av papirprodukter. Anvendt i kombinasjon med optiske glansmidler og/eller chelatdannere produserer de oksidative midlene en synergistisk virkning som ikke tidligere er identifisert i papirprosessen.

FREMANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV ET BLEKET MASSEMATERIALE.

TEKNISK OMRÅDE

- 5 Foreliggende oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for å fremstille et bleket massemateriale som har forbedret glans og forbedret resistens mot gulning.

BAKGRUNN FOR DEN FORELIGGENDE OPPFINNELSEN

- 10 Masser produsert ved enten mekaniske eller kjemiske masseopparbeiding massefremgangsmåter besitter en farge som kan variere fra mørk brun til kremfarget avhengig av tretypen og defibreringsprosessen som er anvendt. Massen er bleket for å produsere hvite papirprodukter for en rekke anvendelsesområder

- 15 Bleking er fjerningen eller alterasjonen av de lysabsorberende substansene som finnes i ubleket masse. I blekingen av mekanisk masse, er hensikten å avfarge massen uten å oppløse ligninet. Enten reduserende (f.eks. natriumhydrosulfitt) eller oksiderende (f.eks., hydrogenperoksid) blekemidler er vanligvis anvendt. Blekingen er ofte en flertrinnsprosess. Blekingen av kjemiske masser er en forlengelse av delignifisering som startet på kokestadiet ("the digestion stage"). Blekingen er ofte en flertrinnsprosess, hvilke trinn kan inkludere klordioksidbleking, oksygen-alkalisk avlignifisering, og peroksidbleking.

- 25 Misfarging, for det meste tilskrevet termisk aldring, resulterer i gulning og glanstap i forskjellige stadier av papirfremstillingsprosesser som benytter bleket masse og i de resulterende papirproduktene. Industrien investerer betydelig i kjemikalier slik som blekemidler og optiske lysningsmidler som forbedrer optiske egenskaper til det ferdige papiret eller papirproduktene.

Post-blekefremgangsmåter der masse er bragt til den ønskede hvitheten ved å anvende persyrer er for eksempel beskrevet i WO 0052258 og WO 9932710. Tilsetting av en sammensetning som omfatter pereddiksyre og

hydrogenperoksid til tykk masse før tilsettingen av optiske lysningsmidler (OBA'er) er nødvendig for å redusere mengden av OBA'er er nødvendig for å oppnå en sammenlignbar glansgrad i GB2391011. Jukka Jakara et al., The effect of peracetic acid treatment of bleached kraft pulp in fine paper production, 5 Preprint-P APTAC Annual Meeting, 87th, Montreal, QC, Canada Jan. 30-Feb. 1, 2001 (2001) beskriver at tilsetting av pereddiksyre til massefremstillingskarene til papirmaskiner begrenser glansreversjon i bleket masse og resulterer i signifikante besparelser i OBA-tilsetting i papirmaskinen. Se også Jukka Jakara et al., The effect of peracetic acid in fine paper production, Appita Annual 10 Conference Proceedings (2000), 54* (Vol. 1), 169-174 og Jukka Jakara et al., The use of peracetic acid as a brightening agent, Appita Ann. General Conf. Proc. (1999), 53rd (Vol. 2), 463-467. Behandling av bleket masse med peroksysyre før tilsetting av nøytralt lim til massen er beskrevet i FI104339B. Peroksidfremstillinger som inneholder optiske glansmidler i innkapslet form er 15 beskrevet i CA2292107.

US 3467575 A beskriver en fremgangsmåte for bleking av papirmasse som kan oppnå en lyshet på opptil 75 %

20 WO 9322501 A1 beskriver en fremgangsmåte for bleking av en papirbane med peroksid og en behandlingsblanding for en papiroverflate som er ment for en slik fremgangsmåte. Peroksidet blir tilført på den bevegelige papirbanen som en del av nevnte blanding, som i tillegg til peroksidet inneholder en annen aktiv komponent, så som et bindemiddel eller et 25 overflatebelegg.

Til dags dato har imidlertid resultatene vært mindre enn tilfredsstillende og de økonomiske tapene som resulterer fra misfarging og gulning presenterer betydelige vedvarende utfordringer for industrien. Følgelig forblir det et behov 30 for en vellykket og praktisk løsning på glans og uønsket gulning av masse og papir.

SAMMENDRAG AV DEN FORELIGGENDE OPPFINNELSEN

Den foreliggende oppfinnelsen fremskaffer en fremgangsmåte for å

forbedre og stabilisere glans og forbedre resistens mot gulning i papirfremstillingsprosessen.

I et aspekt, er denne foreliggende oppfinnelsen en fremgangsmåte for å fremstille et bleket massemateriale som har forbedret glans og forbedret resistens mot termisk gulning som omfatter:

- i) tilveiebringe bleket massemateriale;
 - ii) danne en vandig massesuspensjon innbefattende bleket masse;
 - iii) drenere massesuspensjonen for å danne et ark; og
 - iv) tørke arket, hvor
- a) 0,0005 til 2 masse-%, basert på ovnstørket masse, av et eller flere oksidasjonsmidler innbefattende organiske peroksysyrer, og et eller flere optiske lysningsmidler blir tilsatt på arket.

Fortrinnsvis omfatter fremgangsmåten tilsetning av et eller flere chelatdannende midler, ett eller flere reduksjonsmidler, eller kombinasjoner derav, til den blekede massen, massesuspensjonen eller til arket.

Det chelatdannende middelet er fortrinnsvis valgt fra gruppen bestående av organiske fosfonater, fosfater, karboksylsyrer, salter av enhver av de nevnte forbindelsene, og enhver kombinasjon derav.

De de optiske lysningsmidlene er fortrinnsvis valgt fra disulfonerte, tetrasulfonerte eller heksasulfonerte stilben-derivater.

Chelatdanneren er mer foretrukket valgt fra gruppen som består av dietylen-triamin-pentametylenfosfonsyre (DTMPA) og salter derav, dietylentriaminpentaeddiksyre (DTPA) og salter derav og etyldiamintetraeddiksyre (EDTA) og salter derav.

Reduksjonsmiddelet er fortrinnsvis valgt fra gruppen som består av substituerte fosfiner, sulfitter, bisulfitter og metabisulfitter.

Oksidasjonsmidlene er fortrinnsvis valgt fra gruppen som består av

hydrogenperoksid, organiske peroksysyrer, uorganiske peroksider, superoksider og peroksid-superoksider, uorganiske peroksysyrer og salter derav, peroksyhydrater, vannløselige organiske peroksider, nitrosodisulfonater, hypokloritter, hypobromitter, kloritter, klorater, bromater, perklorater, klor

5 dioksid, kloraminer, kloramider, klorsulfamider, bromaminer, bromamider, bromsulfamider, klorsulfonsyre, bromsulfonsyre og klor.

Mer foretrukket er oksidasjonsmidlene er valgt fra gruppen som består av hydrogenperoksid, organiske peroksysyrer, uorganiske peroksider,

10 superoksider og peroksid-superoksider, uorganiske peroksysyrer og salter derav, peroksyhydrater, vannløselige organiske peroksider, nitrosodisulfonater, hypokloritter, hypobromitter, kloritter, klorater, bromater, perklorater, klordioksid, kloraminer, kloramider, klorsulfamider, bromaminer, bromamider, bromsulfamider, klorsulfonsyre, bromsulfonsyre.

15

I henhold til en utførelsesform blir oksidasjonsmidlene tilsatt på et vått ark og oksidasjonsmiddelet er fortrinnsvis peredikksyre. Den kan også innbefatte tilsetning av et eller flere optiske lysningsmidler til det blekede massemateriale i limpressen. Eventuelt kan et eller flere oksidasjonsmidler og et eller flere

20 optiske lysningsmidler blir blandet i et enkelt produkt eller i en overflate-limløsning som blir påført det blekede masse materialet i limpressen.

DETALJERT BESKRIVELSE AV DEN FORELIGGENDE OPPFINNELSEN

Den foreliggende oppfinnelsen fremskaffer en forbedret fremgangsmåte

25 for å fremstille papir og papirprodukter som fremviser høy optisk glans. Glansstabilisering mot termisk gulning, fargeforbedring og glansforbedring av bleket masse og papirprodukt fremstilt fra den blekede massen kan bli oppnådd ved å tilsette ett eller flere oksidasjonsmidler som definert heri til masse, papir, kartong eller silkepapir hvor som helst i papirfremstillingsprosessen.

30

Glans er en term som er anvendt for å beskrive hvitheten til masse eller papir, på en skala fra 0% (absolutt sort) til 100% (relativt til en MgO-standard, som har en absolutt glans på omtrent 96%) av reflektansen til blått lys (457 nm) fra papiret. "Termisk glanstap" er et glanstap i papir og masse under påvirkning

av tid, temperatur og fuktighet (ikke-fotokjemisk glanstap). "Glanstap under lagring" er termisk glanstap over tid under lagringsbetingelser.

5 Gulning av et bleket massemateriale (glansreversjon) er tapet av glans for bleket masse, papir, kartong, silkepapir og relaterte materialer fremstilt fra den blekede massen over en tidsperiode. Som anvendt heri, inkluderer "bleket massemateriale" blekede masser så vel som papirprodukter fremstilt fra slike masser.

10 Oksidasjonsmidlene beskrevet heri er egnet for anvendelse på ethvert bleket massemateriale anvendt i papirfremstillingsprosesser og ethvert papirprodukt fremstilt fra den blekede massen. Som anvendt heri, betyr "bleket massemateriale" bleket masse og papirprodukter fremstilt fra den blekede massen inkludert papir, kartong, silkepapir, og dets like.

15 Oksidasjonsmidler ifølge denne foreliggende oppfinnelsen inkluderer kjemiske substanser som er i stand til å omdanne funksjonelle grupper i det blekede massematerialet fra en lavere oksidasjonskategori til en høyere oksidasjonskategori. Fordelene for denne transformasjonen inkluderer økt
20 glansstabilitet i papirmaskinen og forbedret ytelse av optiske glansmidler.

Representative oksidasjonsmidler inkluderer, men er ikke begrenset til, hydrogenperoksid, organiske peroksysyrer, organiske og uorganiske peroksider (hydroperoksider), superoksider og peroksid-superoksider, uorganiske
25 peroksysyrer og salter derav, peroksyhydrater, vannløselige organiske peroksider inkludert dioksiraner, nitrogenoksid, nitrosodisulfonater, hypokloritter, hypobromsølv, kloritter, klorater og perklorater, bromater, klordioksid, kloraminer, kloramider, klorsulfonamider, bromaminer, bromamider, bromsulfamider, klorsulfonsyre, klor og alle av de over i kombinasjoner.

30

Som anvendt her, betyr "hydrogenperoksid" H_2O_2 .

"Organisk peroksysyre" betyr sammensetninger med formel $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H}$ og metallsalter derav hvor R_1 er valgt fra alkyl, alkenyl, aryl og arylalkyl.

Representative organiske peroksysyrer inkluderer peroksybenzosyre, $C_6H_5C(O)OOH$ pereddiksyre (PAA), $CH_3C(O)OOH$, per-maursyre, $HC(O)OOH$, perpropionsyre, $CH_3CH_2C(O)OOH$, og dets like.

5 "Uorganiske peroksider" betyr monobasiske (hydroperoksider) og dibasiske (peroksider) metallderivater av hydrogenperoksid, H_2O_2 , inkludert alkali og alkaliske jordmetallderivater slik som natriumhydroperoksid ($NaOOH$), magnesiumperoksid (MgO_2), og dets like.

10 "Superoksider" betyr metallderivater som inneholder gruppen av O_2^- , inkludert alkali og alkaliske jordmetallderivater slik som natriumsuperoksid (NaO_2), kalsiumsuperoksid (CaO_2), og dets like.

"Peroksid-superoksider" betyr blandede alkali metallderivater med en formel $2MO_2 \cdot M_2O_2$, hvor M er et alkalimetall, slik som K_2O_3 , og dets like.

15

"Uorganiske peroksysyrer og salter derav" betyr uorganiske syrer som inneholder en -O-O-gruppe, inkludert peroksymonosyrer som inneholder gruppen -OOH og peroksydisyrer som inneholder gruppen -O-O-, og deres metallsalter, slik som peroksymonosvovelsyre (Caros syre, $(HO)_2SO_2OOH$),
 20 peroksydisvovelsyre ($HOSO_2OOSO_2OH$), peroksymonofosforsyre H_3PO_5 , natriumperoksymonokarbonat Na_2CO_4 og peroksydikarbonat $Na_2C_2O_6$, og dets like.

"Peroksyhydrater er uorganiske salter som inneholder hydrogenperoksid
 25 av krystallisering, slik som natriummetasilikat-peroksyhydrat $Na_2SiO_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, og natriumboratperoksyhydrat $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, og dets like.

"Organiske peroksider" er hvilke som helst organiske kjemikalier som
 30 inneholder en -O-O-gruppe, inkludert organiske peroksysyrer som definert heri, dioksiraner slik som dimetyldioksyran (CH_3)₂CO₂, og dets like.

"Nitrosodisulfonater" er alkali og alkaliske jordmetallsalter av nitrosodisulfonsyre slik som kaliumnitrosodisulfonat (Fremys salt) $(KSO_3)_2NO$,

og dets like.

"Hypokloritter", "kloritter", "klorater" og "perklorater" er vannløselige metallsalter av hypoklorholdige HOCl, klorholdige HOClO, klorholdige HOClO₂ og perklorholdige HOClO₃ syrer, respektivt, slik som natriumhypokloritt, NaOCl, og dets like.

"Hypobromsølv" og "bromsølv" er vannløselige salter av hypobromsyre, HOBr, og bromsyre, HBrO₃, respektivt, inkludert natriumhypobromsølv, NaOBr, og dets like.

"Kloraminer" og "bromaminer" er ammoniumderivater med formelen NH_xHal_y, hvor Hal er Cl eller Br, eller alkylaminderivater NR₁R₂Hal_x, hvor R₁ og R₂ er definert over og x og y er uavhengig 1-3. I vandig løsning kan kloraminer og bromaminer være tilstedeværende som de tilsvarende ammoniumsaltene.

"Kloramider" og "bromamider" er amidderivater som inneholder - C(O)N(R₁)_pH_qHal_r-grupper hvor Hal er definert over, p og q er uavhengig 0-1 og r er 1-2, slik som produktsammensetninger dannet i en blanding av natriumhypokloritt NaClO og urea H₂NCONH₂ eller natriumhypokloritt NaClO og 5,5-dimetylhydantoin, og dets like.

"Klorsulfamider" og "bromsulfamider" er amidderivater som inneholder - SO₂N(R₁)_pH_qHal_r, hvor R₁, Hal, p, q og r er definert over, slik som produktsammensetningen dannet i en blanding av natriumhypokloritt, NaClO, og sulfamid, H₂NSO₂NH₂, og dets like.

Klorsulfonsyre er et kjemikalie med formelen ClSO₃H.

"Alkyl" betyr en monovalent gruppe avledet fra et rett- eller forgrenet kjede mettet hydrokarbon ved fjerningen av et enkelt hydrogenatom. Alkylet kan være usubstituert eller substituert med en eller flere grupper valgt fra amino, alkoksy, hydroksy og halogen. Representative alkylgrupper inkluderer metyl, etyl, *n*- og *iso*-propyl, *n*-, *sec*-, *iso*- og *tert*-butyl, og dets like.

"Alkylen" betyr en divalent gruppe avledet fra et rett eller forgrenet kjede mettet hydrokarbon ved fjerningen av to hydrogenatomer, for eksempel metylen, 1,2-etylen, 1,1-etylen, 1,3-propylen, 2,2-dimetylpropylen, og dets like.

5 "Amino" betyr en gruppe med formel $-NY_1Y_2$ hvor Y_1 og Y_2 er uavhengig valgt fra H, alkyl, alkenyl, aryl og arylalkyl. Representative aminogrupeer inkluderer amino ($-NH_2$), metylamino, etylamino, isopropylamino, diethylamino, dimethylamino, metyletylamino, og dets like. I vandig løsning kan aminer være tilstedeværende som de tilsvarende ammoniumsaltene.

10

"Aryl" betyr aromatiske karbocykliske radikaler og heterosykliske radikaler som har omtrent 5 til omtrent 14 ringatomer. Arylet kan være usubstituert eller substituert med en eller flere grupper valgt fra amino, alkoksy, hydroksy og halogen. Representativt aryl inkluderer fenyl, naftyl, fenantryl, 15 antracyl, pyridyl, furyl, pyrrolyl, quinolyl, tienyl, tiazolyl, pyrimidyl, indolyl, og dets like.

"Arylalkyl" betyr en arylgruppe festet til foreldremolekylærgruppen gjennom en alkylengruppe. Representative arylalkylgrupper inkluderer benzyl, 20 2-fenyletyl, og dets like.

"Halo" og "halogen" betyr klor, fluor, brom og jod.

"Salt" betyr metall-, ammonium-, substituert ammonium- eller 25 fosfoniumsaltet til et uorganisk eller organisk anionisk motion. Representative metaller inkluderer natrium, litium, kalium, kalsium, magnesium, og dets like. Representative anioniske motioner inkluderer sulfitt, bisulfitt, sulfoksylat, metabisulfitt, tiosulfat, polytionat, hydrosulfitt, formamidinsulfinat, og dets like.

30 Oksidasjonsmiddelet kan bli anvendt i kombinasjon med en eller flere "aktivatorer". Aktivatorene inkluderer sammensetninger som forsterker virkningen av oksidasjonsmiddelet gjennom katalyse av oksidasjonsreaksjonen ("oxidation reaction") eller endringen i pH'en, eller begge. Representative aktivatorer inkluderer, men er ikke begrenset til, fosforsyre, mononatriumfosfat,

mononatriumsulfat, mononatriumkarbonat, TEMPO (2,2,6,6-tetrametylpiperydidnyoloksyl), 4-hydroksey-TEMPO (4-hydroksey-2,2,6,6-tetrametylpiperydidnyoloksyl), ammoniummolybdat, tetraacetyletylendiamin (TAED) og pH-endrende kjemikalier som påvirker oksidasjonsrater slik som

5 eddiksyre. "Aktivert oksidasjonsmiddel" betyr et oksidasjonsmiddel anvendt i kombinasjon med en eller flere aktivatorer. I noen utførelsesformer, er oksidasjonsmiddelet aktivert hydrogenperoksid.

I noen utførelsesformer, kan det blekede masse materialet bli behandlet

10 med ett eller flere oksidasjonsmidler og ett eller flere reduksjonsmidler. "Reduksjonsmidler" refererer til kjemiske substanser som er i stand til å transformere funksjonelle grupper i det blekede masse materialet fra en høyere oksidasjonskategori til en lavere oksidasjonskategori. Anvendelsen av reduksjonsmidler for å forbedre og stabilisere glans og forbedre resistens mot

15 gulning i papirfremstillingsprosessen er beskrevet i parallelt løpende Serie Nr. 11/397.499, arkivert 23. mars, 2006.

Representative reduksjonsmidler inkluderer sulfitter, bisulfitter, metabisulfitter (pyrosulfitter), sulfoksylater, tiosulfater, ditionitter (hydrosulfitter),

20 polytionater, formamidinsulfinsyre og salter og derivater derav, formaldehydbisulfittaddukt og andre aldehydbisulfittaddukter, sulfinamider og etere av sulfinsyre, sulfenamider og etere av sulfensyre, sulfamider, fosfiner, fosfoniumsalter, fosfitter, og tiofosfitter.

25 "Sulfitter" betyr dibasiske metallsalter av svovelsyring, H_2SO_3 , inkludert dibasiske alkali og alkaliske jordmetallsalter slik som natriumsulfitt (Na_2SO_3), kalsiumsulfitt (CaSO_3), og dets like.

"Bisulfitter" betyr monobasiske metallsalter av svovelsyring, H_2SO_3 ,

30 inkludert alkali og alkaliske jordmetall monobasiske salter slik som natriumbisulfitt (NaHSO_3), magnesiumbisulfitt ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$), og dets like.

"Sulfoksylater" betyr salter av sulfoksylsyre, H_2SO_2 , inkludert sinksulfoksylat (ZnSO_2), og dets like.

"Metabisulfitter (Pyrosulfitter)" betyr salter av pyrosvovelsyring, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, inkludert natriummetabisulfitt ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), og dets like.

- 5 "Tiosulfater" betyr salter av tiosvovelsyring, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, inkludert kaliumtiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), og dets like.

- "Polytionater" betyr salter av polytionisk syre, $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n=2-6$), inkludert natriumtritionat ($\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$), salter av ditionisk syre, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, slik som
10 natriumditionat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, og dets like.

- "Ditionitter (hydrosulfitter)" betyr salter av dition (hydrosvovelholdig, hyposvovelholdig) syre, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, inkludert natriumditionitt (hydrosulfitt) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), magnesiumditionitt (MgS_2O_4), og dets like.
15

"Formamidinsulfinsyre (FAS)" betyr en sammensetning med formel $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$ og dens salter og derivater inkludert natriumsaltet $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{Na}$.

- 20 "Aldehydbisulfittaddukter" betyr sammensetninger med formel $\text{R}_1\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ og metallsalter derav hvor R_1 er valgt fra alkyl, alkenyl, aryl og arylalkyl. Representative aldehydbisulfittaddukter inkluderer formaldehydbisulfittaddukt $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, og dets like.

- 25 "Sulfinamider og etere av sulfinsyre" betyr sammensetninger med formel $\text{R}_1-\text{S}(=\text{O})-\text{R}_2$, hvor R_1 er definert heri og R_2 er valgt fra OR_3 og NR_4R_5 , hvor R_3 - R_5 er uavhengig valgt fra alkyl, alkenyl, aryl og arylalkyl. Representative sulfinamider inkluderer etylsulfindimetylamid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$), og dets like.

30

"Sulfenamider og etere av sulfensyre" betyr sammensetninger med formel $\text{R}_1\text{S}-\text{R}_2$, hvor R_1 og R_2 er definert over. Representative sulfenamider inkluderer etylsulfendimetylamid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SN}(\text{CH}_3)_2$), og dets like.

"Sulfamider" betyr sammensetninger med formel $R_1-C(=S)-NR_4R_5$ hvor R_1 , R_4 og R_5 er definert over. Representative sulfamider inkluderer $CH_3CH_2C(=S)N(CH_3)_2$ og dets like.

5 "Fosfiner" betyr derivater av fosfin, PH_3 , normalt organisk substituerte fosfiner med formelen $R_6R_7R_8P$ hvor R_6-R_8 er uavhengig valgt fra H, alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl og NR_4R_5 hvor R_4 og R_5 er definert over. Representative fosfiner inkluderer $(HOCH_2)_3P$ (THP), og dets like.

10 "Fosfitter" betyr derivater av fosforsyring $P(OH)_3$, inkludert organisk substituerte fosfitter med formelen $(R_3O)(R_4O)(R_5O)P$ hvor R_3-R_5 er definert over. Representative fosfitter inkluderer $(CH_3CH_2O)_3P$, og dets like.

15 "Tiofosfitter" betyr derivater av fosforsyring $H_3P(OH)_2$, inkludert organisk substituerte tiofosfitter med formel $(R_3O)(R_4O)(R_5S)P$ hvor R_3-R_5 er definert over. Representative tiofosfitter inkluderer $(CH_3CH_2O)_2(CH_3CH_2S)P$, og dets like.

20 "Fosfoniumsalter" betyr organisk substituerte fosfiner med formelen $R_1R_3R_4R_5P^+X^-$, hvor R_1 og R_4-R_5 er som definert over og X er ethvert organisk eller uorganisk anion. Representative fosfoniumsalter inkluderer $(HO_2CCH_2CH_2)_3P^+HCl^-$ (THP), $[(HOCH_2)_4P^+](SO_4)^{2-}$ (BTHP), og dets like.

25 "Alkenyl" betyr en monovalent gruppe avledet fra et rett eller forgrenet hydrokarbon som inneholder minst en karbon-karbon dobbeltbinding ved fjerningen av et enkelt hydrogenatom. Alkenylet kan være usubstituert eller substituert med en eller flere grupper valgt fra amino, alkoksy, hydroksy og halogen.

30 "Alkoksy" betyr en alkylgruppe festet til foreldremolekylærgruppen gjennom et oksygenatom. Representative alkoksygrupper inkluderer metoksy, etoksy, propoksy, butoksy, og dets like. Metoksy og etoksy er foretrukket.

I en utførelsesform, er reduksjonsmiddelet valgt fra gruppen som består

av substituerte fosfiner, sulfitter, bisulfitter og metabisulfitter. Et foretrukket reduksjonsmiddel er natriumbisulfitt.

5 Fremgangsmåten til den foreliggende oppfinnelsen kan bli utøvet på konvensjonelt papirfremstillingsutstyr. Selv om papirfremstillingsutstyr varierer i virksomhet og mekanisk design, inneholder fremgangsmåtene ved hvilket papir er fremstilt på forskjellig utstyr felles stadier. Papirfremstilling inkluderer typisk et masseopparbeidingsstadie, blekestadie, massefremstillingsstadie, et vått sluttstadie og et tørt sluttstadium.

10

I masseopparbeidingsstadiet er individuelle cellulosefibre frigjort fra en cellulosekilde enten ved mekanisk eller kjemisk fremgangsmåte, eller begge.

Representative cellulosekilder inkluderer, men er ikke begrenset til, tre
15 og liknende "treaktige" planter, soya, ris, bomull, halm, lin, manilahamp, hemp, sukkerrørsfibre, lignin-inneholdende planter, og dets like, så vel som originalt og resirkulert papir, silkepapir og kartong. Slike masser inkluderer, men er ikke begrenset til, malt tre (GWD), bleket malt tre, termomekaniske masser (TMP), blekede termomekaniske masser, kjemisk-termomekaniske masser (CTMP),
20 blekede kjemisk-termomekaniske masser, avfargede masser, kraftpapirmasser, blekede kraftpapirmasser, sulfittmasser, og blekede sulfittmasser. Resirkulerte masser kan eller kan ikke bli bleket i resirkuleringsstadiet, men de er antatt å være opprinnelig bleket. Enhver av massene beskrevet over som ikke tidligere har blitt utsatt for bleking kan bli bleket som beskrevet heri for å fremskaffe et
25 bleket massemateriale.

I en utførelsesform, er det blekede masse materialet valgt fra gruppen som består av ny masse, resirkulert masse, kraftpapir, sulfittmasse, mekanisk masse, enhver kombinasjon av slike masser, resirkulert papir, silkepapir, og
30 ethvert papir fremstilt fra slike opplistede masser eller kombinasjoner derav.

En videre fordel med denne foreliggende oppfinnelsen er at den muliggjør for å substituere laverepriset mekanisk masse med høyerepriset kraftpapir i trykkvalitet kraftpapir-mekanisk papir. Anvendelse av kjemien og

fremgangsmåtene beskrevet heri øker glansen og stabiliteten mot gulning, og tillater derfor anvendelsen av større mengder av mekanisk masse, med tilsvarende reduksjon i kostnad, uten tap av kvalitet hos det resulterende papirproduktet.

5

Massen er suspendert i vann i massefremstillingsstadiet. Tilsetningsstoffer slik som glansende midler, farger, pigmenter, fyllere, antimikrobielle midler, skumdempere, pH kontrollmidler og dreneringshjelpemidler kan også bli tilsatt til massen på dette stadiet. Som
10 termen er anvendt i denne beskrivelsen, inkluderer "massefremstilling" slike operasjoner som fortynning, screening og rensing av massesuspensjonen som kan inntreffe før dannelsen av veven ("the web").

Det våte sluttstadiet av papirfremstillingsprosessen omfatter å avsette
15 massesuspensjonen eller masseslurry'en på vaieren eller filteren til papirfremstillingsmaskinen for å danne en kontinuerlig vev av fibre, drenering av veven og konsolidering av veven ("pressing") for å danne et ark. Enhver papirfremstillingsmaskin kjent i faget er egnet for anvendelse med fremgangsmåten til den foreliggende oppfinnelsen. Slike maskiner kan
20 inkludere sylindermaskiner, fourdriniermaskiner, dobbeltvaierdannende maskiner, silkepapirmaskiner, og dets like, og modifikasjoner derav.

I det tørre sluttstadiet av papirfremstillingsprosessen, blir trådduken tørket og kan bli utsatt for ytterligere prosessering som limpressing,
25 kalandrering, spraybelegging med overflatemodifikatorer, trykking, tilskjæring, korrugering og dets like. I tillegg til en limpresse og kalendervannboks, kan det tørkede papiret bli belagt ved spraybelegging ved å anvende en sprøytebom.

I utførelsesformer hvor oksidasjonsmidlene er tilsatt før arkdannelse, er
30 andre oksidasjonsmidler enn organiske peroksydrer anvendt. Når oksidasjonsmidlene er anvendt etter arkdannelse eller hvor oksidasjonsmidler er tilsatt til tykk masse i kombinasjon med optiske glansmidler, er oksidasjonsmidler inkludert organiske peroksydrer anvendt.

I utførelsesformer hvor oksidasjonsmidlene er tilsatt før arkdannelse, kan følgelig oksidasjonsmidlene bli valgt fra hydrogenperoksid, uorganiske peroksider, superoksider og peroksid-superoksider, uorganiske peroksysyrer og salter derav, peroksyhydrater, vannløselige organiske peroksider,

- 5 nitrosodisulfonater, hypokloritter, hypobromsølv, kloritter, klorater, bromater, perklorater, klordioksid, kloraminer, kloramider, klorsulfamider, bromaminer, bromamider, bromsulfamider, klorsulfonsyre, bromsulfonsyre og klor.

- 10 I andre utførelsesformer hvor oksidasjonsmidlene er tilsatt før arkdannelse, kan oksidasjonsmidlene bli valgt fra hydrogenperoksid, aktivert hydrogenperoksid, hypokloritter, hypobromsølv, kloraminer, kloramider, klorsulfamider, bromaminer, bromamider, bromsulfamider, klorsulfonsyre og bromsulfonsyre.

- 15 I utførelsesformer hvor oksidasjonsmidlene er tilsatt etter arkdannelse eller hvor oksidasjonsmidlene er tilsatt til tykk masse i kombinasjon med optiske glansmidler, kan oksidasjonsmidlene bli valgt fra hydrogenperoksid, organiske peroksysyrer, uorganiske peroksider, superoksider og peroksid-superoksider, uorganiske peroksysyrer og salter derav, peroksyhydrater, vannløselige
- 20 organiske peroksider, nitrosodisulfonater, hypokloritter, hypobromsølv, kloritter, klorater, bromater, perklorater, klordioksid, kloraminer, kloramider, klorsulfamider, bromaminer, bromamider, bromsulfamider, klorsulfonsyre, bromsulfonsyre og klor.

- 25 I andre utførelsesformer hvor oksidasjonsmidlene er tilsatt etter arkdannelse eller hvor oksidasjonsmidlene er tilsatt til tykk masse i kombinasjon med optiske glansmidler kan oksidasjonsmidlene bli valgt fra er valgt fra hydrogenperoksid, aktivert hydrogenperoksid, pereddiksyre, hypokloritter, hypobromsølv, kloraminer, kloramider, klorsulfamider, bromaminer,
- 30 bromamider, bromsulfamider, klorsulfonsyre og bromsulfonsyre.

Oksidantene kan være pre-formulerte eller kan være dannet in-situ fra blandede komponenter som er kjent i faget. In-situ fremstilling kan være ønskelig under visse omstendigheter, for eksempel når det ønskede

oksidasjonsmiddelet er relativt ustabilt eller er raskt konsumert i systemet. For eksempel kan pereddiksyre- og pereddiksyrehydrogenperoksid-blandinger bli dannet in situ ved å blande hydrogenperoksid og tetraacetyletylendiamin.

Hypobromsølv kan bli fremstilt in-situ ved å blande natriumbromid og

- 5 natriumhypokloritt. Kloraminer kan bli fremstilt in-situ ved å blande ammoniumbromid, urea eller dimetylhydantoin og natriumhypokloritt.

Klorsulfamater kan bli fremstilt in-situ ved å blande natriumbromid, natriumhypokloritt og sulfaminsyre.

- 10 Søker har også oppdaget at oksidasjonsmidler i kombinasjon med chelatdannere som beskrevet under effektivt forsterker glansen til et papirprodukt via økt termisk stabilitet av massen og reduksjon av kromofore strukturer i masse.

- 15 I en utførelsesform, er en eller flere chelatdannere tilsatt til den blekede massen eller papirproduktet. Passende chelatdannere ifølge denne utførelsesformen inkluderer sammensetninger som er i stand til å chelatere transisjonsmetaller som danner fargede produkter med massebestanddeler og katalyserer fargedannende reaksjoner i den blekede massen eller
- 20 papirproduktene.

Representative chelatdannere inkluderer, men er ikke begrenset til, organiske fosfonater, fosfater, karboksylsyrer, ditiokarbamater, salter av ethvert av de tidligere medlemmene, og enhver kombinasjon derav.

25

- "Organiske fosfonater" betyr organiske derivater av fosfonsyre, HP(O)(OH)_2 , som inneholder en enkelt C-P binding, slik som HEDP $(\text{CH}_3\text{C(OH)(P(O)(OH)}_2))$, 1-hydroksy-1,3 -propandiylbis-fosfonsyre $((\text{HO})_2\text{P(O)CH(OH)CH}_2\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2))$; som fortrinnsvis inneholder en enkelt
- 30 C-N-binding tilstøtende (vicinal) til C-P-bindingen, slik som DTMPA $((\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2]_2)$, AMP $(\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_3)$, PAPEMP $((\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2)$, HMDTMP $((\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2)$, HEBMP

$(N(CH_2P(O)(OH)_2)_2CH_2CH_2OH)$, og dets like.

"Organiske fosfater" betyr organiske derivater av fosforsyrling, $P(O)(OH)_3$, som inneholder en enkelt C-P-binding, inkludert

5 trietanolamintri(fosfater) $(N(CH_2CH_2OP(O)(OH)_2)_3)$, og dets like.

"Karboksylsyrer" betyr organiske sammensetninger som inneholder en eller flere karboksylgruppe(r), $-C(O)OH$, fortrinnsvis aminokarboksylsyrer som inneholder en enkelt C-N-binding tilstøtende (vicinal) til C- CO_2H -bindingen, slik

10 som EDTA $((HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2)$, DTPA $((HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)CH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2)$, og dets like og alkaliske og alkaliske jordmetallsalter derav.

"Ditiokarbamater" inkluderer monomere ditiokarbamater, polymere

15 ditiokarbamater, polydiallylaminditiokarbamater, 2,4,6-trimerkapto-1,3,5-triazin, dinatriumetylenbisditiokarbamat, dinatriumdimetylditiokarbamat, og dets like.

I en utførelsesform, er chelatdanneren valgt fra gruppen som består av dietylen-triamin-pentametylenfosfonsyre (DTMPA) og salter derav,

20 dietylen-triamin-pentaeddiksyre (DTPA) og salter derav og etylen-diamintetraeddiksyre (EDTA) og salter derav.

Søker har også oppdaget at oksidasjonsmidler anvendt i kombinasjon med optiske glansmidler ("OBA' er") forsterker virkningen av optiske glansmidler

25 (OBA). oksidasjonsmidlene forbedrer også fargesystemet. Dette tillater reduksjon av mengden av OBA' er og glansmidler slik som blå farger som er nødvendig for å oppnå sammenlignbar glans og farge. Utbytting av noen av OBA'ene og fargene med oksidasjonsmidler tillater masse- og papirfabrikanter å redusere produksjonskostnader og redusere den samlede mengden av OBA

30 og farger som er tilstedeværende, mens det opprettholdes et akseptabelt nivå av glans i papirproduktet og målfargen oppnås. I noen tilfeller kan det være mulig å eliminere farger fullstendig og opprettholde farge.

Følgelig, i en annen utførelsesform, er ett eller flere optiske glansmidler

("OBA' er") tilsatt til den blekede massen eller papirproduktet.

"Optiske glansmidler" er fluorescente farger eller pigmenter som absorberer ultrafiolett stråling og gjenutstråler den ved en høyere frekvens i det synlige spekteret (blått), og fremkaller derved en hvit, klar fremtoning til papirarket når tilsatt til masseforsyningen. Representative optiske glansmidler inkluderer, men er ikke begrenset til, azoler, bifenyler, kumariner; furaner; ioniske glansmidler, inkludert anioniske, kationiske, og anioniske (nøytrale) sammensetninger, slik som Eccobrite® og Eccowhite® sammensetningene tilgjengelige fra Eastern Color & Chemical Co. (Providence, RI); naftalimider; pyrazener; substituerte (f.eks., sulfonerte) stilbener, slik som Leucophor® utvalget av optiske glansmidler tilgjengelig fra Clariant Corporation (Muttentz, Sveits), og Tinopal® fra Ciba Specialty Chemicals (Basel, Sveits); salter av slike sammensetninger inkludert, men ikke begrenset til, alkali metallsalter, alkaliske jordmetallsalter, transisjonsmetallsalter, organiske salter og ammoniumsalter av slike glansmidler; og kombinasjoner av ett eller flere av de foregående midlene.

I en utførelsesform, er de optiske glansmidlene valgt fra gruppen av disulfonerte, tetrasulfonerte og heksasulfonerte Tinopal® OBA'er.

20

Doseringen av oksidasjonsmidler, reduksjonsmidler, chelatdannere og/eller optiske glansmidler er mengden som er nødvendig for å oppnå den ønskede glansen og resistensen mot gulning av den blekede massen eller papirproduktet fremstilt fra den blekede massen og kan lett bli bestemt av en fagperson basert på egenskapene til reduksjonsmiddelet, chelatdanneren eller optiske glansmiddelet, massen eller papiret som blir behandlet og anvendelsesfremgangsmåten. Reduksjonsmidler kan bli tilsatt til det blekede masse materialet før eller etter oksidasjonsmidlene. Chelatdannere og optiske glansmidler kan bli tilsatt før, etter eller samtidig med oksidasjonsmidlene eller kan bli formulert med oksidasjonsmidlene for tilsetning til det blekede masse materialet.

30

Den effektive mengden av oksidasjonsmiddel tilsatt til den blekede massen eller papirproduktet er mengden av oksidasjonsmiddel som forbedrer

glansen og resistensen mot termisk gulning av massen eller papiret sammenlignet med masse eller papir som ikke er behandlet med oksidasjonsmidlene. Fremgangsmåter for å bestemme glans og resistens mot termisk gulning er beskrevet heri.

5

Omtrent 0.0005 til omtrent 2, fortrinnsvis omtrent 0.05 til omtrent 0.25 vektprosent, basert på ovnstørket masse av oksidasjonsmiddel er typisk tilsatt til den blekede massen eller papirproduktet.

10 Som notert over, kan oksidasjonsmiddelet bli anvendt i kombinasjon med ett eller flere reduksjonsmidler. Reduksjonsmiddelet kan bli tilsatt før eller etter oksidasjonsmiddelet. Den effektive mengden av reduksjonsmiddel tilsatt til den blekede massen eller papirproduktet er mengden av reduksjonsmiddel som, i kombinasjon med oksidasjonsmidlene, forbedrer glansen og resistensen mot

15 termisk gulning av massen eller papiret sammenlignet med masse eller papir som ikke er behandlet med reduksjonsmidlene.

Omtrent 0.005 til omtrent 2, fortrinnsvis omtrent 0.05 til omtrent 0.25 vektprosent, basert på ovnstørket masse av reduksjonsmiddel er typisk tilsatt til

20 den blekede massen eller papirproduktet.

I en typisk applikasjon er omtrent 0.001 til omtrent 1, fortrinnsvis omtrent 0.01 til omtrent 0.1 vektprosent av fosfonat, fosfat eller karboksylsyre chelatdanner og/eller omtrent 0.002 til omtrent 0.02 vektprosent av

25 ditiokarbamater chelatdanner basert på ovnstørket masse tilsatt til den blekede massen eller papirproduktet.

Optiske glansmidler er typisk tilsatt i mengder på omtrent 0.005 til omtrent 2, fortrinnsvis 0.05 til omtrent 1 vektprosent av optisk glansmiddel

30 basert på ovnstørket masse.

Oksidasjonsmidlene, reduksjonsmidlene, chelatdannerene og/eller optiske glansmidlene kan bli tilsatt til bleket masse eller papir ved ethvert punkt i papirfremstillings- eller silkepapirfremstillingsprosessen. Representative

tilsetningspunkter inkluderer, men er ikke begrenset til (a) til masseslurrien i mellomkaret; (b) til massen etter blekestadiet i et lagrings-, blandings- eller overføringskar; (c) til masse etter bleking, vasking og avvanning etterfulgt av sylinder- eller stikkflammetørking; (d) før eller etter renseriet; (e) før eller etter

5 viftepumpen til papirmaskin-innløpskassen; (f) til papirmaskin hvitevannet; (g) til siloen eller spar alt; (h) i pressedelen ved å anvende, for eksempel, en limpresse, belegger eller sprøytetang ("spray bar"); (i) i tørkedelen ved å anvende, for eksempel, en limpresse, belegger eller sprøytetang; (j) på kalenderen ("calender") ved å anvende en krummeboks; og/eller (k) på papir i

10 en separat belegger eller limpresse; og/eller (1) i krummekontrollenheten.

Den presise lokaliteten hvor oksidasjonsmidlene, reduksjonsmidlene, chelatdannerene og/eller optiske glansmidlene bør bli tilsatt vil avhenge av det spesifikke utstyret involvert, de eksakte prosessbetingelsene anvendt og dets

15 like. I noen tilfeller kan reduksjonsmidlene, chelatdannerene og/eller optiske glansmidlene bli tilsatt ved en eller flere lokaliteter for optimal effektivitet.

Anvendelse kan være med ethvert hjelpemiddel konvensjonelt anvendt i papirfremstillingsprosesser, inkludert med splitt mating hvorved en porsjon av

20 reduksjonsmiddelet, chelatdanneren og/eller optiske glansmiddelet er anvendt ved ett punkt i papirfremstillingsprosessen, for eksempel på masse eller et vått ark (før tørkerene) og den gjenværende porsjonen er tilsatt ved et senere punkt, for eksempel i limpressen.

25 I en utførelsesform er oksidasjonsmidlene anvendt til det blekede masse materialet i en tynn masse. For formål av denne utførelsesformen, betyr "tynn masse" en masseløsning som har en konsistens på mindre enn omtrent 5% basert på tørre faste stoffer.

30 I en utførelsesform er oksidasjonsmidlene anvendt til det blekede masse materialet i en tykk masse, hvor "tykk masse" betyr en masseløsning som har en konsistens på omtrent 5 til omtrent 30% basert på tørre faste stoffer.

I en utførelsesform, er oksidasjonsmidlene anvendt til et vått ark.

I en utførelsesform, er oksidasjonsmidlene anvendt i limpressen.

5 Aktivatorene, chelatdannerene og/eller de optiske glansmidlene kan bli tilsatt til den blekede massen eller papirproduktet før, etter eller samtidig med oksidasjonsmiddelet og med hverandre. Eventuelle reduksjonsmidler bør bli tilsatt før eller etter oksidasjonsmiddelet.

10 I en representativ applikasjon der det anvendes reduksjonsmidler og optiske glansmidler, kan reduksjonsmidlene bli tilsatt til det blekede masse materialet før eller etter de optiske glansmidlene, for eksempel i blandingskaret eller i den tynne massen.

15 I en alternativ applikasjon, kan oksidasjonsmidler optiske glansmidler og chelatdannere bli tilsatt til det blekede masse materialet i lagrings-, blandings- eller overføringskaret, i en tynn masse eller ved den våte slutten og i limpressen, hvor den relative dosen av optiske glansmidler tilsatt i den våte slutten er redusert og den relative dosen av optiske glansmidler i limpressen er
20 økt basert på den observerte høyere responsen fra de optiske glansmidlene i limpressen når anvendt i kombinasjon med oksidasjonsmidler som beskrevet heri. En foretrukket oksidant for anvendelse i limpressen er pereddiksyre.

 Søker har også oppdaget at tilsetting av oksidasjonsmidler og optiske
25 glansmidler til tykk masse forsterker glans til det blekede masse materialet, forbedrer våt slutt glansstabilitet og øker fluorescens til det optiske glansmiddelet ("OBA" aktivering") når sammenlignet med oksidanttilsetting til tykk masse fulgt av OBA tilsetting til tynn masse. Oksidasjonsmidlene kan bli tilsatt til den tykke massen før, etter eller samtidig med de optiske glansmidlene.
30 Oksidasjonsmidlene kan også bli formulert med de optiske glansmidlene for tilsetting til den tykke massen. Et foretrukket oksidasjonsmiddel ifølge denne utførelsesformen er pereddiksyre.

Oksidantene kan også bli formulert med hvilke som helst chelatdannere,

optiske glansmidler, og/eller aktivatorer i et enkelt produkt for anvendelse til det blekede masse materialet. En representativ formulering omfatter oksidasjonsmiddelet, en eller flere aktivatorer og valgfritt en eller flere chelatdannere.

5

En alternativ formulering omfatter ett eller flere oksidasjonsmidler og ett eller flere optiske glansmidler. Denne formuleringen kan bli anvendt til et vått papirark som den fremstår eller blandet i en overflateløsløsning for påføring til det våte papirarket. Formuleringen kan også bli anvendt i limpressen.

10

Oksidasjonsmidlene, reduksjonsmidlene, chelatdannerne og/eller de optiske glansmidlene kan også bli anvendt i kombinasjon med en eller flere delvis nøytraliserte polykarboksylsyrer, fortrinnsvis polykarboksylsyrer slik som polyakrylsyre $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$, hvor n er omtrent 10 til omtrent 50,000. Polykarboksylsyren kan bli nøytralisert til mål pH'en, (typisk 5-6 som diskutert under) med alkali slik som natriumhydroksid.

15

Oksiderende midlene, reduksjonsmidlene, chelatdannerne og optiske glansmidlene og polykarboksylatene kan bli anvendt i tillegg til andre tilsetningsstoffer konvensjonelt anvendt i papirfremstilling for å forbedre en eller flere egenskaper for det ferdige papirproduktet, assistere i prosessen for å fremstille papiret selv, eller begge. Disse tilsetningsstoffene er vanligvis karakterisert som enten funksjonelle tilsetningsstoffer eller kontrolltilsetningsstoffer.

25

Funksjonelle tilsetningsstoffer er typisk de tilsetningsstoffene som er anvendt for å forbedre eller tildele visse spesifikt ønskede egenskaper til det endelige papirproduktet og inkluderer, men er ikke begrenset til, glansmidler, farger, fyllere, limmidler, stivelser, og bindemidler.

30

Kontrolltilsetningsstoffer er tilsetningsstoffer inkorporert under prosessen for å fremstille papiret for slik å forbedre den samlede prosessen uten betydelig å påvirke de fysiske egenskapene til papiret. Kontrolltilsetningsstoffene inkluderer biosider, retensjonshjelpemidler, skumdempere, pH-kontrollmidler,

pitchkontrollmidler, og dreneringshjelpemidler. Papir og papirprodukter fremstilt ved å anvende fremgangsmåten til den foreliggende oppfinnelsen kan inneholde en eller flere funksjonelle tilsetningsstoffer og/eller kontrolltilsetningsstoffer.

5

Pigmenter og farger gir farge til papir. Farger inkluderer organiske sammensetninger som har konjugerte dobbeltbindingsystemer; azo-sammensetninger; metalliske azo-sammensetninger; antrakinoner; triaryl-sammensetninger, slik som triarynetan; quinolin og relaterte sammensetninger; 10 syreholdige farger (anioniske organiske farger som inneholder sulfonatgrupper, anvendt med organiske rasjoner slik som alum); basiske farger (kationiske organiske farger som inneholder amin funksjonelle grupper); og direkte farger (syre-type farger som har høye molekylvekter og en spesifikk, direkte affinitet for cellulose); så vel som kombinasjoner av de egnede fargesammensetningene 15 listet opp over. Pigmenter er fint oppdelt mineral som enten kan være hvitt eller farget. Pigmentene som oftest er anvendt i papirfremstillingsindustrien er leire, kalsiumkarbonat og titaniumdioksid.

Fyllere er tilsatt til papir for å øke opasitet og glans. Fyllere inkluderer, 20 men er ikke begrenset til kalsiumkarbonat (kalsitt); presipitert kalsiumkarbonat (PCC); kalsiumsulfat (inkludert de forskjellige hydrerte formene); kalsiumaluminat; sinkoksider; magnesiumsilikater, slik som talkum; titaniumdioksid (TiO_2), slik som anatas eller rutil; leire, eller kaolin, som består av hydrert SiO_2 og Al_2O_3 ; syntetisk leire; mica; vermikulitt; uorganiske 25 aggregater; perlitt; sand; singel; sandstein; glassperler; aerogeler; xerogeler; seagel; flygeaske; alumina; mikrosfærer; hule glasskuler; porøse keramiske kuler; kork; frø; lettvektpolymerer; xonotlitt (en krystallinsk kalsiumsilikatgel); pimpestein; avskallet stein; betongavfallsprodukter; delvis hydrerte eller uhydrerte hydrauliske sementpartikler; og kiselgur, så vel som kombinasjoner 30 av slike sammensetninger.

Limmidler er tilsatt til papiret under fremstillingsprosessen for å hjelpe i utviklingen av en resistens mot penetrering av væsker gjennom papiret. Limmidler kan være indre limmidler eller eksterne (overflate) limmidler, og kan

- bli anvendt for hard-liming, slakk-liming, eller begge limefremgangsmåtene. Mer spesifikt inkluderer limmidlene kolofonium; kolofonium presipitert med alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); abietinsyre og abietinsyrehomologer slik som neoabietinsyre og levopimarsyre; stearinsyre og stearinsyrederivater;
- 5 ammoniumzirkoniumkarbonat; silikon og silikon-inneholdende sammensetninger, slik som RE-29 tilgjengelig fra GE-OSI og SM-8715, tilgjengelig fra Dow Corning Corporation (Midland, MI); fluorkjemikalier med den generelle strukturen $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{R}$, hvori R er anionisk, kationisk eller en annen funksjonell gruppe, slik som Gortex; alkylketendimer (AKD), slik som Aquapel
- 10 364, Aquapel (1 752, Heron) 70, Hercon 79, Precise 787, Precise 2000, og Precise 3000, der alle er kommersielt tilgjengelige fra Hercules, Incorporated (Willmington, DE); og alkyl butandisyreanhydrid (ASA); emulsjoner av ASA eller AKD med kationisk stivelse; ASA inkorporerende alun; stivelse; hydroksymetylstivelse; karboksymetylcellulose (CMC) ; polyvinylalkohol;
- 15 metylcellulose; alginater; voks; voksemulsjoner; og kombinasjoner av slike limmidler.

- Stivelse har mange anvendelser i papirfremstilling. For eksempel fungerer det som et retensjonsmiddel, tørr-styrkemiddel og overflatelimiddel.
- 20 Stivelser inkluderer, men er ikke begrenset til, amylose; amylopektin; stivelser som inneholder forskjellige mengder av amylose og amylopektin, slik som 25% amylose og 75% amylopektin (maisstivelse) og 20 % amylose og 80% amylopektin (potetstivelse); enzymatisk behandlede stivelser; hydrolyserte stivelser; oppvarmede stivelser, også kjent i faget som "stivelsespasta";
- 25 kationiske stivelser, slik som de som resulterer fra reaksjonen av en stivelse med et tertiært amin for å danne et kvaternært ammoniumsalt; anioniske stivelser; amfolyttstivelser (som inneholder både kationiske og anioniske funksjonaliteter); cellulose og sammensetninger avledet fra cellulose; og kombinasjoner av disse sammensetningene.

30

Fremgangsmåten til denne foreliggende oppfinnelsen gir papirprodukter med en blank overflate. Dessuten beskytter den nye sammensetningen videre papir fra langsiktig misfarging under vanlig anvendelse.

Det foregående kan bli bedre forstått ved referanse til de følgende eksemplene, som er presentert for illustrasjonsformål og ikke er ment å begrense omfanget av den foreliggende oppfinnelsen.

5 EKSEMPLER

I disse Eksemplene ble tilstrekkelig 50% vandig natriumhydroksid tilsatt for å oppnå passende pH for middelet eller sammensetningen som ble testet. Alle prosenter i disse eksemplene er gitt på en vektprosent tørr massebasis.

10 I disse Eksemplene skal de følgende termene ha den indikerte meningen.

Br for ISO glans R457 (TAPPI 525); Ye for E313 gulhet; WI for E313 Hvithet; TMP for termomekanisk masse; CTMP for kjemisk-termomekanisk masse; RMP for raffinør mekanisk masse; OBA for optisk glansmiddel; EDTA
15 for $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, etylendiamintetraeddiksyre; DTPA for $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, dietyltriainpentaeddiksyre; DTMPA for $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2]_2$, dietylen-triain-pentametylenfosfonsyre; PAA for pereddiksyre.

20 Behandling

Håndark ble fremstilt av bleket masse og deretter anvendt i eksperimentene, der reduksjonsmidlene ble anvendt enten på et vått ark (før eller etter pressen) før trommeltørking eller etter trommeltørking (temperatur under trommeltørking: 100 °C). Den tredje muligheten var splitt mating.
25 Overflatelimapplikasjonen ble etterfulgt av en eller flere runder på en trommeltørker.

Belastningen av den testede Middel- eller Sammensetningsløsningen ble bestemt basert på tørrvekten til masseprøven. Middel- eller
30 Sammensetningsløsningene ble anvendt ved å anvende en stav, så uniform som mulig, som løsninger i vann. Testarkene ble tørket ved å anvende en laborietrommeltørker under uniforme betingelser (en runde).

Håndarkene ble fremstilt ved å anvende (a) en Buchnertrakt (5 g o.d.

masse, 015 cm, presset og lufttørket) og (b) Noble&Wood håndarkform (8 in.sq., 60 g/m²). Glans ble målt ved å anvende Elrepho og Technidyne instrumenter.

5 Testutstyr

Laboratorietrommeltørker.

"Elrepho 3000," "Technidyne Color Touch 2 (Model ISO)" eller et annet instrument for glansmålinger.

Hitachi F-4500 fluorescensspektrometer eller et annet instrument for relativ
10 fluorescens intensitetsmålinger.

Mikropipette.

Overflatestørrelse applikasjonskit (pute og størrelse 3-applikasjonsstav).

Konstant fuktighetsrom (23 °C, 50% fuktighet).

Vannbad /termostat som er tilpasset en flytende plastikkboks med papirprøver
15 100-mL applikasjonskyvette for bløtleggingsfremgangsmåten.

Tørr overflate applikasjonsprosedyre (overflateliming, bløtleggingsfremgangsmåte)

1. Klargjør 8x8-inch håndark ifølge standardprosedyre. Måltørrvekten er 2.5 g.
- 20 Passer våte håndark gjennom en syklus på trommeltørkeren.
2. Skjær 1/8 remse av arket (0.31g).
3. I et 50 ml testrør, klargjør løsninger av for-kokt stivelse (dersom nødvendig) og reduksjonsmiddelsammensetningsløsninger basert på den forutbestemte oppsamlingsraten og måldosen.
- 25 4. Dypp papirremsen opp i løsningen i 10 sekunder, la den dryppe i 35 sekunder og passer den deretter gjennom pressen.
5. Trommeltørk testarket og ekvilibrer ved romtemperatur.
6. Mål glans og gulhet.

30 Masse applikasjonsprosedyre:

Kjemikaliene ble tilsatt direkte til massen (tynn masse eller tykk masse) og blandet med massen i forseglede poser. I en masse applikasjonsprosedyre for OBA-forbedring ble kjemikaliene tilsatt direkte til den blekede kraftpapirmassen ved 20% konsistens, blandet med massen i forseglede poser

og holdt ved 45-80 °C i 30 min. Massen ble fortynnet til 5% konsistens, OBA'et ble tilsatt, blandet med massen, og slurry'en ble holdt ved 50 °C i 20 min. Deretter ble slurry'en videre fortynnet og håndark fremstilt ifølge standardprosedyren. OBA er tilsatt som et kommersielt produkt.

5

1. Kombinert applikasjon av en oksidant og OBA i overflatelimløsning.

Tabell 1

Bløtt tre kraftpapir, trommeltørkede håndark, overflatelimingsapplikasjon i stivelse (4.4% i papir).

10

Behandling	Br	Br økning vs kontroll	OBA aktivering
Kontroll	85,5		
0,25 % Tinopal ABP-A(OBA)	90,2	4,7	
0,0375% PAA	86,2	0,7	
0,075% PAA	86,1	0,6	
0,0375% PAA + 0,25% OBA	91,0	5,5	0,8
0,075% PAA + 0,25% OBA	91,4	5,9	1,2
0,12% H ₂ O ₂	85,8	0,3	
0,12% H ₂ O ₂ + 0,25% OBA	90,8	5,3	0,6
0,41% NaClO	85,6	0,1	
0,041% NaClO + 0,25% OBA	90,7	5,2	0,5
0,5% OBA	94,2	8,7	
0,25% NaH ₂ PO ₄	94,8	9,3	0,6
0,12%H ₂ O ₂ + 0,25% NaH ₂ PO ₄ + 0,5% OBA	95,5	10,0	1,3
0,12%H ₂ O ₂ + 0,25% NaHCO ₃ + 0,5% OBA	95,1	9,6	1,0

15

Vi har oppdaget at optiske glansmidler kan bli kombinert med oksidantytelseforbedrere i en overflatelimløsning. Generelt kan optiske glansmidler reagere med oksidanter. Likevel fant vi at betingelsene til overflate limeprosessen er mild nok til å forhindre dette fra å inntreffe. Forskjellige oksidanter påvirker positivt ytelsen til optiske glansmidler.

2. Applikasjon av forskjellige oksidanter i tykk masse (OBA er anvendt etter fortynning av massen)

20

Tabell 2

Bløtt tre kraftpapir, trommel-tørkede håndark. Stadie I - 10 % konsistent; 60C, 1 time.

Stadie II - 4% konsistent, 60C, 20 min.

25

Behandling	Br	Br økning vs	OBA
------------	----	--------------	-----

		kontroll	aktivering
Kontroll	84,9		
0,374% Tinopal ABP-A(OBA)	96,9	12,0	
0.50% Ammoniumpersulfat	84,8	0,0	
0.50% Ammoniumpersulfat + 0.374% OBA	97,2	12,3	0,2
0.50% Natriumperkarbonat	86,1	1,3	
0.50% Natriumperkarbonat + 0.374% OBA	98,5	13,6	1,5
0.50% Natriumperborat	85,6	0,8	
0.50% Natriumperborat + 0.374% OBA	98,1	13,2	1,2
0.50% Klorulfamat	84,5	-0,4	
0.50% Klorulfamat + 0.374% OBA	97,3	12,4	0,3
Kontroll – ingen inkubering	84,4		

- I dette eksempelet er forskjellige oksidanter anvendt i tykk masse
 5 etterfulgt av applikasjon av et OBA i en mer fortynnet masse under papirfremstillingsprosessen. Flere oksidanter viser en synergistisk virkning med et optisk glansmiddel.

3. Synergistisk virkning av en oksidativ forbehandling på optiske glansmidler

10

Tabell 3

Hardtre kraftpapir, lufttørket håndark. Stadie I, oksidantapplikasjon - 10 % konsistent; 60 °C, 3 timer Stadie II, OBA applikasjon - 4% konsistent, 60C, 20 min (med eller uten OBA, Tinopal ABP-A).

Oksidant	Dosering, % Aktiver ¹	Br økning vs. OBA
NaOCl/NaBr/sulfaminsyre 1:1:5:2	0.075	4.2
Monokloramin	0.075	2.3
Natrium- hypokloritt/dimetylhydantoin 1:1	0.075	2.9
Natriumhypokloritt/urea 1:1	1.1 - 1.6	6.7

15

¹%Aktiver er bestemt ved å måle det totale restkloret i en fortynnet prøve ifølge EPA Fremgangsmåte 330.5

Tabell 4

20

Hardtre kraftpapir, lufttørket håndark. Stadie I, oksidantapplikasjon - 10 % konsistent; 60 °C, 3 timer Stadie II, OBA applikasjon - 4% konsistent, 60C, 20

min (med eller uten OBA, Tinopal ABP-A).

Oksidant	Dosering, % Aktiver ¹	Br vinning vs. Kontroll (intet OBA)	Br vinning vs. OBA
NaOCl/NaBr/sulfaminsyre 1:1:5:1	0.015	0.8	3.0
NaOCl/urea 1:1	0.015	1.1	2.0

¹%Aktiver er bestemt ved å måle det totale restkloret i en fortynnet prøve ifølge

5 EPA Fremgangsmåte 330.5

Dataene vist i Tabeller 3 og 4 viser den signifikante virkningen av forskjellige oksidanter som OBA-aktivatorer. Spesielt interessant er den dokumenterte signifikante forbedringen i OBA yteevne i fravær av faktisk
10 bleking med PAA.

4. Applikasjon av aktivert hydrogenperoksid

Tabell 5

15 Hardtre kraftpapir, lufttørket håndark. Stadie I, oksidantapplikasjon - 10 % konsistent; 60 °C, 3 timer Stadie II, OBA applikasjon - 4% konsistent, 60C, 20 min (med eller uten OBA, Tinopal ABP-A).

Oksidant	Br økning vs. OBA
0.12% H₂O₂	0.2
0.12% H ₂ O ₂ +0.79% Tetraacetyletyldiamin	1.7
0.12% H ₂ O ₂ +0.5% Mononatriumfosfat	1.8
0.12% H ₂ O ₂ +0.05% Ammoniummolybdat	1.0

20

Tabell 6

Hardtre kraftpapir, lufttørket håndark. Stadie I, oksidantapplikasjon - 10 % konsistent; 60 °C, 3 timer Stadie II, OBA applikasjon - 4% konsistent, 60C, 20

min (med eller uten OBA, Tinopal ABP-A).

Oksidant	Br økning vs. OBA
0.0375% H ₂ O ₂	0.5
0.0375% H ₂ O ₂ + 0.5% Mononatriumfosfat	3.1
0.0375% H ₂ O ₂ + 0.25% Mononatriumfosfat	2.6

Tabell 7

Hardtre kraftpapiir, lufttørket håndark. Stadie I, oksidantapplikasjon - 10 %
 5 konsistent; 60 °C, 3 timer Stadie II, OBA applikasjon - 4% konsistent, 60C, 20
 min (med eller uten OBA, Tinopal ABP-A).

Oksidant	Br økning vs. OBA
0.12% H ₂ O ₂	0.6
0.12% H ₂ O ₂ + 0.50% H ₃ PO ₄	4.0
0.12% H ₂ O ₂ + 0.25% NaHCO ₃	1.7
0.12% H ₂ O ₂ + 0.50% NaHCO ₃	4.3
0.12% H ₂ O ₂ + 0.05% Nalco 03PO0054 ¹	3.3

¹Peroksidstabilisator basert på DTMPA, tilgjengelig fra Nalco Company, Naperville, IL.

10

Dataene vist i Tabeller 5-7 illustrerer forskjellige måter å aktivere hydrogenperoksid på som resulterer i dens signifikant forbedrede ytelse i fremgangsmåten.

15 5. Applikasjon av oksidantsammensetninger i den tykke og tynne massen:
applikasjon av oksidantsammensetninger i den tykke massen sammen med en
OBA

Tabell 8

20 Hardtre, alkalisk masse, trommeltørket håndark. Stadie I, oksidantapplikasjon -

10 % konsistent; 60 °C, 3 timer Stadie II, OBA applikasjon - 4% konsistent, 60C, 20 min (med eller uten OBA, Tinopal ABP-A).

Oksidant	Br vinning vs. OBA, 4% Konsistens	Br. Vinning vs. OBA, 10% Konsistens
NaOCl/NaBr/sulfaminsyre 1:1:5:2 (0.0125% aktiver)	0.2	1.1
0.09% H ₂ O ₂ + 0.3% Mononatriumfosfat	0.5	1.0

Tabell 8 illustrerer applikasjon av den oksidative kjemien på masse med lavere (4%) og høyere (10%) konsistens (hardtre, 0.35% OBA som produkt).

Tabell 9

Hardtre, trommeltørket håndark.

Oksidant	Br vinning vs. OBA, 0.45% OBA tilsatt sammen med oksidanten ved 10% konsistens	Br vinning vs. OBA, oksidanten tilsatt ved 10% konsistens; 0.45% OBA tilsatt senere ved 4% konsistens (30 min, 60C)
Masse #1 alkalisk		
0.019% PAA	0.8	0.4
Masse #2, kraftpapir		
0.019% PAA	1.8	
0.038% PAA	2.4	
0.075% PAA	2.5	

Tabell 9 illustrerer ytelse av den oksidative kjemien når OBA og oksidanten er anvendt sammen i den tykke massen (10% konsistent). Til sammenligning er et eksempel på den mindre ytelsen som er oppnådd når kjemiene er anvendt gitt etter hverandre.

Mens den foreliggende oppfinnelsen er beskrevet over i forbindelse med representative eller illustrative utførelsesformer, er disse utførelsesformene ikke ment å være uttømmende eller begrensende for den foreliggende oppfinnelsen, hvis beskyttelsesomfang er definert av de medfølgende patentkrav.

Patentkrav

1.

- 5 En fremgangsmåte for å fremstille et bleket massemateriale som har forbedret glans og forbedret resistens mot termisk gulning som omfatter:

- v) tilveiebringe bleket massemateriale;
- vi) danne en vandig massesuspensjon innbefattende bleket masse;
- vii) drenere massesuspensjonen for å danne et ark; og

10 viii) tørke arket, hvor

- b) 0,0005 til 2 masse-%, basert på ovnstørket masse, av et eller flere oksidasjonsmidler innbefattende organiske peroksysyrer, og et eller flere optiske lysningsmidler blir tilsatt på arket.

15 2.

Fremgangsmåten i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t

v e d videre omfattende tilsetning av et eller flere chelatdannende midler, ett eller flere reduksjonsmidler, eller kombinasjoner derav, til den blekede massen, massesuspensjonen eller til arket.

20

3.

Fremgangsmåte i henhold til krav 2, hvor det chelatdannende middelet er valgt fra gruppen bestående av organiske fosfonater, fosfater, karboksylsyrer, salter av enhver av de nevnte forbindelsene, og enhver kombinasjon derav.

25

4.

Fremgangsmåten i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de optiske lysningsmidlene er valgt fra disulfonerte, tetrasulfonerte eller heksasulfonerte stilben-derivater.

30

5.

Fremgangsmåten i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at chelatdanneren er valgt fra gruppen som består av dietylen-triamin-pentametylenfosfonsyre (DTMPA) og salter derav,

dietylentriaminpentaeddiksyre (DTPA) og salter derav og etylendiamintetraeddiksyre (EDTA) og salter derav.

5 6.

Fremgangsmåten i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at reduksjonsmiddelet er valgt fra gruppen som består av substituerte fosfiner, sulfitter, bisulfitter og metabisulfitter.

10 7.

Fremgangsmåten i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at oksidasjonsmidlene er valgt fra gruppen som består av hydrogenperoksid, organiske peroksysyrer, uorganiske peroksider, superoksider og peroksid-superoksider, uorganiske peroksysyrer og salter derav,

15 peroksyhydrater, vannløselige organiske peroksider, nitrosodisulfonater, hypokloritter, hypobromitter, kloritter, klorater, bromater, perklorater, klor dioksid, kloraminer, kloramider, klorsulfamider, bromaminer, bromamider, bromsulfamider, klorsulfonsyre, bromsulfonsyre og klor.

20 8.

Fremgangsmåten i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at oksidasjonsmidlene er valgt fra gruppen som består av hydrogenperoksid, organiske peroksysyrer, uorganiske peroksider, superoksider og peroksid-superoksider, uorganiske peroksysyrer og salter derav, peroksyhydrater,

25 vannløselige organiske peroksider, nitrosodisulfonater, hypokloritter, hypobromitter, kloritter, klorater, bromater, perklorater, klordioksid, kloraminer, kloramider, klorsulfamider, bromaminer, bromamider, bromsulfamider, klorsulfonsyre, bromsulfonsyre.

30 9.

Fremgangsmåte i henhold til krav 1, hvor oksidasjonsmidlene blir tilsatt på et vått ark.

10.

Fremgangsmåte i henhold til krav 9, hvor oksidasjonsmiddelet er pereddiksyre.

11.

- 5 Fremgangsmåte i henhold til krav 10, videre innbefattende tilsetning av et eller flere optiske lysningsmidler til det blekede masse materialet i limpressen.

12.

- 10 Fremgangsmåte i henhold til krav 11, hvor et eller flere oksidasjonsmidler og et eller flere optiske lysningsmidler blir blandet i et enkelt produkt eller i en overflate limløsning som blir påført det blekede masse materialet i limpressen.