

REPUBLICA DE COLOMBIA



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

P-CT

PATENTE DE INVENCION

09-17594

EXPEIENTE No.

Contiene los documentos relativos a la solicitud de registro de:



Titulo: COMPOSICIONES Y PROCESOS
MEJORADOS PARA LA PRODUCCION DE
PAPEL.

Clase: de la Clasificación Internacional de Niza

Solicitante : NALCO COMPANY.

De : ILLINOIS, USA.

Apoderado: MAURICIO JARAMILLO

202099

Bogotá, D.C., Febrero de 2009

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-017594-00000-0000

FORMULARIO UNICO I

Fecha: 2009-02-23 12:47:49 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 83

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

☒ Patente de Invención

SOLICITUD DE :

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capitulo I

☐ Capitulo II

2
SOLICITANTE
(71)

Nombre: NALCO COMPANY

IDENTIFICACION

Dirección: 1601 WEST DIEHL ROAD, NAPERVILLE,
ILLINOIS 60563-1198

C.C.

NIT

(ESTADOS UNIDOS DE AMERICA)

Teléfono: Fax:

C.E.

Otro

E-Mail:

Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Número

3
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO

IDENTIFICACIÓN

Dirección: CRA. 9 No. 73-24, BOGOTA COLOMBIA

C.C.

NIT

Teléfono: 310 7055 Fax: 310 6657

C.E.

Otro

E-Mail: mjaramillo@gpzlegal.com

Número

80.421.942 IP 74 555
C.S.J.

4
INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: DUGGIRALA, Prasad Y.
SHEVCHENKO, Sergey M.
BROADUS, Catherine M.

Dirección: 2403 SISTERS COURT, NAPERVILLE, ILLINOIS
60564, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

C.C.

NIT

931 PARK HILL CIRCLE, AURORA, ILLINOIS
60504, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

5
PTC (86)

Solicitud internacional No. PCT/US2007/073901 Fecha 19.07.2007

Publicación Internacional No. WO-2008/011523 A1 Fecha 24.01.2008

6
TITULO (54)

COMPOSICIONES Y PROCESOS MEJORADOS PARA LA PRODUCCION DE PAPEL

7
Clasificación Internacional (51) D21C 9/16 (2006.01), D21C 9/10 (2006.01), D21H 21/30 (2006.01), D21H 21/32 (2006.01)

8
Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

ESTADOS UNIDOS DE
AMERICA

21/07/2006

11/490.738

SI ☒ NO ☐

9
Comprobante de pago No.

Fecha:

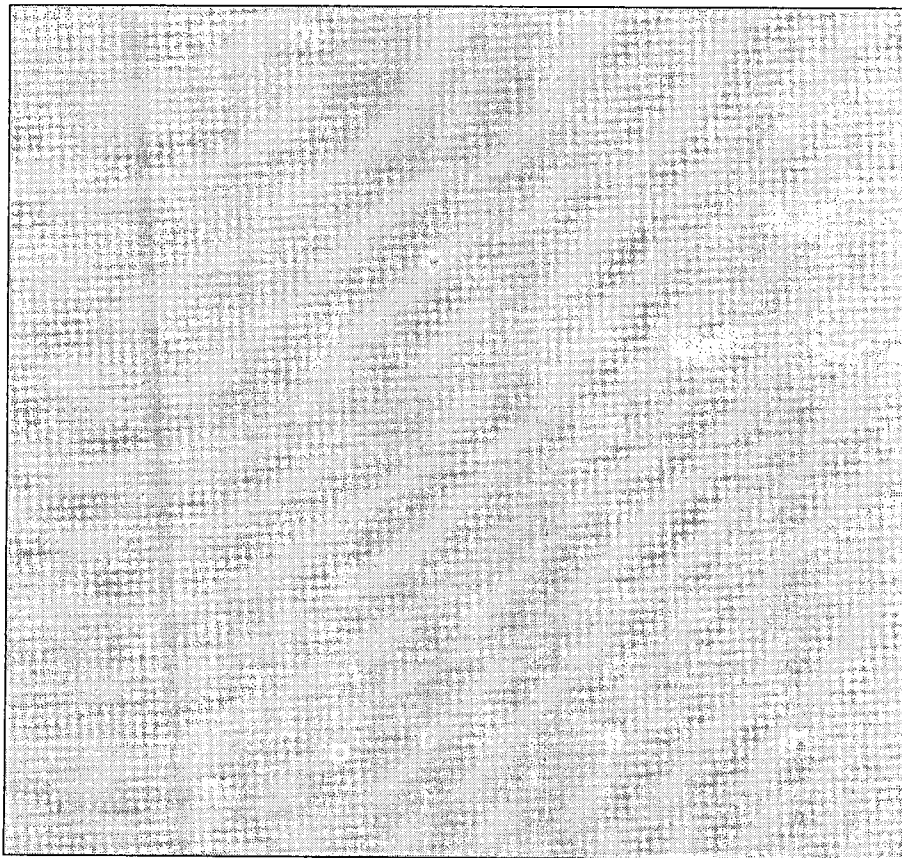
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 solicito la concesión de la patente

NOMBRE: MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO

FIRMA:

C.C. 80.421.942 de Usaquén T.P. 74.555 C.S.J.

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

 SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACION SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N. De solicitud : (22) fecha de solicitud : (30) prioridad (31) <i>No. Prioridad</i> (32) <i>fecha</i> 1: 11/490,738 - 21/07/2006 - US (33) país ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	(51) Int. Cl: D21C 9/16 (2006.01), D21C 9/10 (2006.01), D21H 21/30 (2006.01), D21H 21/32 (2006.01) (71) Solicitante (s) NALCO COMPANY (72) Inventor (es) DUGGIRALA, Prasad Y. SHEVCHENKO, Sergey M. BROADUS, Catherine M. (74) Apoderado: MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 21.02.2009 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 19.07.2007 No. De solicitud: PCT/US2007/073901	(87) publicación internacional fecha (dd/mm/aa): 24.01.2008 N. publicación: WO 2008/011523 A1
(54) Titulo: COMPOSICIONES Y PROCESOS MEJORADOS PARA LA PRODUCCION DE PAPEL	

RESUMEN

Se identifican composiciones y procesos oxidativos que preservan y mejoran la brillantez y mejoran el color de la pulpa o papel cuando se aplican durante las diferentes etapas del proceso de fabricación de papel. La composición y método oxidativos mantienen y/o mejoran la brillantez, evitan el amarillamiento y mejoran el desempeño de los productos de papel. Utilizados en combinación con abrillantadores ópticos y/o quelantes, los agentes oxidantes producen un efecto sinérgico no previamente identificado en el proceso de fabricación de papel.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
24 January 2008 (24.01.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/011523 A2

(51) International Patent Classification:

D21C 9/16 (2006.01) D21H 21/30 (2006.01)
D21C 9/10 (2006.01) D21H 21/32 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2007/073901

(22) International Filing Date: 19 July 2007 (19.07.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

11/490,738 21 July 2006 (21.07.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **NALCO COMPANY** [US/US]; 1601 W. Diehl Roa, Naperville, Illinois 60563-1198 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **DUGGIRALA, Prasad Y.** [US/US]; 2403 Sisters Court, Naperville, Illinois 60564 (US). **SHEVCHENKO, Sergey M.** [RU/US]; 931 Park Hill Circle, Aurora, Illinois 60504 (US). **BROADUS, Katherine M.** [US/US]; 95 St. Croix St., Aurora, Illinois 60504 (US).

(74) Agent: **MARTIN, Michael B.**; Nalco Company, 1601 W. Diehl Road, Naperville, Illinois 60563-1198, (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

- without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: IMPROVED COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PAPER PRODUCTION

(57) Abstract: Oxidative compositions and processes that preserve and enhance the brightness and improve color of pulp or paper when applied during different stages of the papermaking process are identified. The oxidative composition and method maintains and/or enhances brightness, prevents yellowing, and enhances the performance of paper products. Used in combination with optical brighteners and/or chelants the oxidative agents produce a synergistic effect not previously identified in the paper process.

WO 2008/011523 A2

IMPROVED COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PAPER PRODUCTION

TECHNICAL FIELD

This invention relates to compositions and processes for improving brightness and optical properties, preventing loss of brightness and for enhancing resistance to thermal yellowing in pulp and paper manufacture. More particularly, this invention concerns compositions comprising oxidizing agents, which either alone or in the presence of optical brightening agents effectively enhance the brightness and optical properties of a paper product as well as increase its thermal stability.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Pulps produced by either mechanical or chemical pulping methods possess a color that can range from dark brown to creamish depending on the wood type and defibering process used. The pulp is bleached to produce white paper products for a multiplicity of applications.

Bleaching is the removal or alteration of those light-absorbing substances found in unbleached pulp. In the bleaching of mechanical pulp, the object is to decolorize the pulp without solubilizing the lignin. Either reducing (e.g. sodium hydrosulfite) or oxidizing (e.g., hydrogen peroxide) bleaching agents are usually used. The bleaching is often a multistage process. The bleaching of chemical pulps is an extension of the delignification that started in the digestion stage. The bleaching is often a multistage process, which stages may include chlorine dioxide bleaching, oxygen-alkaline delignification, and peroxide bleaching.

Discoloration, mostly ascribed to thermal aging, results in yellowing and brightness loss in various stages of papermaking processes employing bleached pulp and in the resultant paper products. The industry invests significantly in chemicals such as bleaching agents and optical brighteners that improve optical properties of the finished paper or paper products.

For example, post bleaching processes in which pulp is brought to the desired whiteness using peracids acid are disclosed in WO 0052258 and WO 9932710. Addition of a composition comprising peracetic acid and hydrogen peroxide to thick stock prior to the addition of optical brightening agents (OBA's) is claimed to reduce the amount of OBA's required to achieve a comparable degree of brightness in GB2391011. Jukka Jakara et al., The effect of peracetic acid treatment of bleached kraft pulp in fine paper production, Preprint-PAPTAC Annual Meeting, 87th, Montreal, QC, Canada Jan. 30-Feb. 1, 2001 (2001) discloses that addition of peracetic acid to the stock preparation chests of paper machines limits brightness reversion in bleached pulp and results in significant savings in OBA addition in the paper machine. See also, Jukka Jakara et al., The effect of peracetic acid in fine paper production, Appita Annual Conference Proceedings (2000), 54th (Vol. 1), 169-174 and Jukka Jakara et al., The use of peracetic acid as a brightening agent, Appita Ann. General Conf. Proc. (1999), 53rd (Vol. 2), 463-467. Treatment of bleached stock with peroxyacid prior to addition of neutral size to the stock is disclosed in

FI104339B. Peroxide preparations containing optical brighteners in encapsulated form are disclosed in CA2292107.

To date, however, the results have been less than satisfactory and the economic losses resulting from discoloration and yellowing present significant ongoing challenges to the industry. Accordingly, there remains a need for a successful and practical solution to loss of brightness and undesirable yellowing of pulp and paper.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides compositions and methods for improving and stabilizing brightness and enhancing resistance to yellowing in the papermaking process.

In an aspect, this invention is a method of preparing a bleached pulp material having enhanced brightness and enhanced resistance to thermal yellowing comprising: i) providing bleached pulp material; and ii) contacting the bleached pulp material with an effective amount of one or more oxidizing agents excluding organic peroxyacids.

In another aspect, this invention is a method of making a paper product having enhanced brightness and resistance to thermal yellowing comprising i) providing bleached pulp; ii) forming an aqueous stock suspension comprising the bleached pulp; iii) draining the stock suspension to form a sheet; and drying the sheet, wherein a) an effective amount of one or more oxidizing agents excluding organic peroxyacids is added to the bleached pulp or the stock suspension, or b) an effective amount of one or more oxidizing agents including organic peroxyacids is added on to the sheet.

In another aspect, this invention is a method of making a paper product having enhanced brightness and resistance to thermal yellowing comprising i) providing bleached pulp; ii) forming an aqueous thick stock suspension comprising the bleached pulp; iii) adding an effective amount of one or more oxidants and one or more optical brighteners to the thick stock; iv) diluting the aqueous thick stock suspension to form a thin stock suspension; v) draining the thin stock suspension to form a sheet; and vi) drying the sheet.

In another aspect, this invention is a method of preventing brightness loss and yellowing of a bleached pulp material during storage comprising adding an effective amount of one or more oxidizing agents excluding organic peroxyacids to the bleached pulp material.

In another aspect, this invention is a bleached pulp material which comprises the mixed product of bleached pulp and an effective amount of one or more oxidizing agents, wherein said bleached pulp material has a higher brightness and enhanced resistance to thermal yellowing, when compared with similar pulp not treated with said reducing agents.

Applicant has also discovered that oxidizing agents in combination with chelants effectively enhances the brightness of paper products and further that oxidizing agents used in combination with optical brighteners enhance the effect of the optical brighteners and improve color scheme. Accordingly,

in additional aspects, this invention is methods of using oxidizing agents in combination with chelants and/or optical brighteners to prepare bleached pulp materials having higher brightness, enhanced resistance to thermal yellowing and improved color schemes.

The oxidizing agent, optical brighteners and chelants may be used alone or in combination with known additives to enhance the quality of the desired paper product.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention provides an improved process for making paper and paper products exhibiting high optical brightness. Brightness stabilization against thermal yellowing, color improvement and brightness enhancement of bleached pulp and paper product prepared from the bleached pulp can be achieved by adding one or more oxidizing agents as defined herein to pulp, paper, paperboard or tissue anywhere in the papermaking process.

Brightness is a term used to describe the whiteness of pulp or paper, on a scale from 0% (absolute black) to 100% (relative to a MgO standard, which has an absolute brightness of about 96%) by the reflectance of blue light (457 nm) from the paper. "Thermal brightness loss" is a brightness loss in paper and pulp under the influence of time, temperature and moisture (non-photochemical brightness loss). "Brightness loss during storage" is thermal brightness loss over time under storage conditions.

Yellowing of a bleached pulp material (brightness reversion) is the loss of brightness of bleached pulp, paper, paperboard, paper tissue and related materials prepared from the bleached pulp over a period of time. As used herein, "bleached pulp material" includes bleached pulps as well as paper products prepared from such pulps.

The oxidizing agents described herein are suitable for use on any bleached pulp material used in papermaking processes and any paper product prepared from the bleached pulp. As used herein, "bleached pulp material" means bleached pulp and paper products prepared from the bleached pulp including paper, paperboard, tissue, and the like.

Oxidizing agents according to this invention include chemical substances capable of transforming functional groups in the bleached pulp material from a lower oxidation category to a higher oxidation category. The benefits of this transformation include increased brightness stability in the paper machine and enhanced performance of optical brighteners.

Representative oxidizing agents include, but are not limited to, hydrogen peroxide, organic peroxyacids, organic and inorganic peroxides (hydroperoxides), superoxides and peroxide-superoxides, inorganic peroxy acids and salts thereof, peroxyhydrates, water-soluble organic peroxides including dioxiranes, nitrogen oxide, nitrosodisulfonates, hypochlorites, hypobromites, chlorites, chlorates and perchlorates, bromates, chlorine dioxide, chloroamines, chloroamides, chlorosulfonamides, bromoamines, bromoamides, bromosulfamides, chlorosulfonic acid, chlorine and all of the above in combinations.

As used herein, "hydrogen peroxide" means H_2O_2 .

"Organic peroxyacid" means compounds of formula $R_1C(O)O_2H$ and metal salts thereof where R_1 is selected from alkyl, alkenyl, aryl and arylalkyl. Representative organic peroxyacids include peroxybenzoic acid, $C_6H_5C(O)OOH$, peracetic acid (PAA), $CH_3C(O)OOH$, performic acid, $HC(O)OOH$, perpropionic acid, $CH_3CH_2C(O)OOH$, and the like.

"Inorganic peroxides" means monobasic (hydroperoxides) and dibasic (peroxides) metal derivatives of hydrogen peroxide, H_2O_2 , including alkali and alkaline earth metal derivatives such as sodium hydroperoxide ($NaOOH$), magnesium peroxide (MgO_2), and the like.

"Superoxides" means metal derivatives containing the group of O_2^- , including alkali and alkaline earth metal derivatives such as sodium superoxide (NaO_2), calcium superoxide (CaO_2), and the like.

"Peroxide-superoxides" means mixed alkali metal derivatives of a formula $2MO_2 \cdot M_2O_2$, where M is an alkali metal, such as K_2O_3 , and the like.

"Inorganic peroxy acids and salts thereof" means inorganic acids containing a $-O-O-$ group, including peroxy monoacids containing the group $-OOH$ and peroxy diacids containing the group $-O-O-$, and their metal salts, such as peroxy monosulfuric acid (Caro's acid, $(HO)_2SO_2OOH$), peroxydisulfuric acid ($HOSO_2OOSO_2OH$), peroxy monophosphoric acid H_3PO_5 , sodium peroxy monocarbonate Na_2CO_4 and peroxydicarbonate $Na_2C_2O_6$, and the like.

"Peroxyhydrates are inorganic salts containing hydrogen peroxide of crystallization, such as sodium metasilicate peroxyhydrate $Na_2SiO_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, and sodium borate peroxyhydrate $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, and the like.

"Organic peroxides" are any organic chemicals containing a $-O-O-$ group, including organic peroxyacids as defined herein, dioxiranes such as dimethyldioxirane $(CH_3)_2CO_2$, and the like.

"Nitrosodisulfonates" are alkali and alkaline earth metal salts of nitrosodisulfonic acid such as potassium nitrosodisulfonate (Fremy's salt) $(KSO_3)_2NO$, and the like.

"Hypochlorites", "chlorites", "chlorates" and "perchlorates", are water-soluble metal salts of hypochlorous $HOCl$, chlorous $HOClO$, chloric $HOClO_2$ and perchloric $HOClO_3$ acids, respectively, such as sodium hypochlorite, $NaOCl$, and the like.

"Hypobromites" and "bromites" are water soluble salts of hypobromous acid, $HOBr$, and bromic acid, $HBrO_3$, respectively, including sodium hypobromite, $NaOBr$, and the like.

"Chloroamines" and "bromoamines" are ammonium derivatives of the formulae NH_xHal_y , where Hal is Cl or Br, or alkylamine derivatives $NR_1R_2Hal_x$, where R_1 and R_2 are defined above and x and y are independently 1-3. In aqueous solution, chloramines and bromoamines may be present as the corresponding ammonium salts.

"Chloroamides" and "bromoamides" are amide derivatives containing $-C(O)N(R_1)_pH_qHal_r$ groups where Hal is defined above, p and q are independently 0-1 and r is 1-2, such as product compositions formed in a mixture of sodium hypochlorite $NaClO$ and urea H_2NCONH_2 or sodium hypochlorite $NaClO$ and 5,5-dimethylhydantoin, and the like.

"Chlorosulfamides" and "bromosulfamides" are amide derivatives containing

$-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_1)_p\text{H}_q\text{Hal}_r$, where R_1 , Hal, p , q and r are defined above, such as the product composition formed in a mixture of sodium hypochlorite, NaClO , and sulfamide, $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$, and the like.

Chlorosulfonic acid is a chemical of the formula ClSO_3H .

"Alkyl" means a monovalent group derived from a straight- or branched-chain saturated hydrocarbon by the removal of a single hydrogen atom. The alkyl may be unsubstituted or substituted with one or more groups selected from amino, alkoxy, hydroxy and halogen. Representative alkyl groups include methyl, ethyl, *n*- and *iso*-propyl, *n*-, *sec*-, *iso*- and *tert*-butyl, and the like.

"Alkylene" means a divalent group derived from a straight or branched chain saturated hydrocarbon by the removal of two hydrogen atoms, for example methylene, 1,2-ethylene, 1,1-ethylene, 1,3-propylene, 2,2-dimethylpropylene, and the like.

"Amino" means a group of formula $-\text{NY}_1\text{Y}_2$ where Y_1 and Y_2 are independently selected from H, alkyl, alkenyl, aryl and arylalkyl. Representative amino groups include amino ($-\text{NH}_2$), methylamino, ethylamino, isopropylamino, diethylamino, dimethylamino, methylethylamino, and the like. In aqueous solution, amines may be present as the corresponding ammonium salts.

"Aryl" means aromatic carbocyclic radicals and heterocyclic radicals having about 5 to about 14 ring atoms. The aryl may be unsubstituted or substituted with one or more groups selected from amino, alkoxy, hydroxy and halogen. Representative aryl include phenyl, naphthyl, phenanthryl, anthracyl, pyridyl, furyl, pyrrolyl, quinolyl, thienyl, thiazolyl, pyrimidyl, indolyl, and the like.

"Arylalkyl" means an aryl group attached to the parent molecular moiety through an alkylene group. Representative arylalkyl groups include benzyl, 2-phenylethyl, and the like.

"Halo" and "halogen" mean chlorine, fluorine, bromine and iodine.

"Salt" means the metal, ammonium, substituted ammonium or phosphonium salt of an inorganic or organic anionic counterion. Representative metals include sodium, lithium, potassium, calcium, magnesium, and the like. Representative anionic counterions include sulfite, bisulfite, sulfoxylate, metabisulfite, thiosulfate, polythionate, hydrosulfite, formamidinesulfinate, and the like.

The oxidizing agent may be used in combination with one or more "activators". The activators include compositions which enhance the effect of the oxidizing agent through catalysis of the oxidation reaction or change in the pH, or both. Representative activators include, but are not limited to, phosphoric acid, monosodium phosphate, monosodium sulfate, monosodium carbonate, TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy), 4-hydroxy-TEMPO (4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy), ammonium molybdate, tetraacetythylenediamine (TAED) and pH-changing chemicals affecting oxidation rates such as acetic acid. "Activated oxidizing agent" means an oxidizing agent used in combination with one or more activators. In some embodiments, the oxidizing agent is activated hydrogen peroxide.

In some embodiments, the bleached pulp material may be treated with one or more oxidizing agents and one or more reducing agents. "Reducing agents" refers to chemical substances capable of transforming functional groups in the bleached pulp material from a higher oxidation category to a lower oxidation category. The use of reducing agents for improving and stabilizing brightness and enhancing

resistance to yellowing in the papermaking process is described in copending Serial No. 11/397,499, filed March 23, 2006.

Representative reducing agents include sulfites, bisulfites, metabisulfites (pyrosulfites), sulfoxylates, thiosulfates, dithionites (hydrosulfites), polythionates, formamidinesulfinic acid and salts and derivatives thereof, formaldehyde bisulfite adduct and other aldehyde bisulfite adducts, sulfinamides and ethers of sulfinic acid, sulfenamides and ethers of sulfenic acid, sulfamides, phosphines, phosphonium salts, phosphites, and thiophosphites.

"Sulfites" means dibasic metal salts of sulfurous acid, H_2SO_3 , including dibasic alkali and alkaline earth metal salts such as sodium sulfite (Na_2SO_3), calcium sulfite (CaSO_3), and the like.

"Bisulfites" means monobasic metal salts of sulfurous acid, H_2SO_3 , including alkali and alkaline earth metal monobasic salts such as sodium bisulfite (NaHSO_3), magnesium bisulfite ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$), and the like.

"Sulfoxylates" means salts of sulfoxylic acid, H_2SO_2 , including zinc sulfoxylate (ZnSO_2), and the like.

"Metabisulfites (Pyrosulfites)" means salts of pyrosulfurous acid, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, including sodium metabisulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), and the like.

"Thiosulfates" means salts of thiosulfurous acid, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, including potassium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), and the like.

"Polythionates" means salts of polythionic acid, $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n=2-6$), including sodium trithionate ($\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$), salts of dithionic acid, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, such as sodium dithionate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, and the like.

"Dithionites (hydrosulfites)" means salts of dithionous (hydrosulfurous, hyposulfurous) acid, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, including sodium dithionite (hydrosulfite) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), magnesium dithionite (MgS_2O_4), and the like.

"Formamidinesulfinic acid (FAS)" means a compound of formula $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$ and its salts and derivatives including the sodium salt $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{Na}$.

"Aldehyde bisulfite adducts" means compounds of formula $\text{R}_1\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ and metal salts thereof where R_1 is selected from alkyl, alkenyl, aryl and arylalkyl. Representative aldehyde bisulfite adducts include formaldehyde bisulfite adduct $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, and the like.

"Sulfinamides and ethers of sulfinic acid" means compounds of formula $\text{R}_1\text{-S}(=\text{O})\text{-R}_2$, where R_1 is defined herein and R_2 is selected from OR_3 and NR_4R_5 , where $\text{R}_3\text{-R}_5$ are independently selected from selected from alkyl, alkenyl, aryl and arylalkyl. Representative sulfinamides include ethylsulfendimethylamide ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$), and the like.

"Sulfenamides and ethers of sulfenic acid" means compounds of formula $\text{R}_1\text{-S-R}_2$, where R_1 and R_2 are defined above. Representative sulfenamides include ethylsulfendimethylamide ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SN}(\text{CH}_3)_2$), and the like.

"Sulfamides" means compounds of formula $\text{R}_1\text{-C}(=\text{S})\text{-NR}_4\text{R}_5$, where R_1 , R_4 and R_5 are defined above. Representative sulfamides include $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, and the like.

"Phosphines" means derivatives of phosphine, PH_3 , normally organic substituted phosphines of the formula $\text{R}_6\text{R}_7\text{R}_8\text{P}$ where $\text{R}_6\text{-R}_8$ are independently selected from H, alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl and NR_4R_5 where R_4 and R_5 are defined above. Representative phosphines include $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}$ (THP), and the like.

"Phosphites" means derivatives of phosphorous acid $\text{P}(\text{OH})_3$, including organic substituted phosphites of the formula $(\text{R}_3\text{O})(\text{R}_4\text{O})(\text{R}_5\text{O})\text{P}$ where $\text{R}_3\text{-R}_5$ are defined above. Representative phosphites include $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$, and the like.

"Thiophosphites" means derivatives of phosphorothious acid $\text{HSP}(\text{OH})_2$, including organic substituted thiophosphites of formula $(\text{R}_3\text{O})(\text{R}_4\text{O})(\text{R}_5\text{S})\text{P}$ where $\text{R}_3\text{-R}_5$ are defined above. Representative thiophosphites include $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S})\text{P}$, and the like.

"Phosphonium salts" means organic substituted phosphines of the formula $\text{R}_1\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{P}^+\text{X}^-$, where R_1 and $\text{R}_4\text{-R}_5$ are as defined above and X is any organic or inorganic anion. Representative phosphonium salts include $(\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}^+\text{HCl}^-$ (THP), $[(\text{HOCH}_2)_4\text{P}^+]_2(\text{SO}_4)^{2-}$ (BTHP), and the like.

"Alkenyl" means a monovalent group derived from a straight or branched hydrocarbon containing at least one carbon-carbon double bond by the removal of a single hydrogen atom. The alkenyl may be unsubstituted or substituted with one or more groups selected from amino, alkoxy, hydroxy and halogen.

"Alkoxy" means an alkyl group attached to the parent molecular moiety through an oxygen atom. Representative alkoxy groups include methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, and the like. Methoxy and ethoxy are preferred.

In an embodiment, the reducing agent is selected from the group consisting of substituted phosphines, sulfites, bisulfites and metabisulfites. A preferred reducing agent is sodium bisulfite.

The process of the present invention can be practiced on conventional papermaking equipment. Although papermaking equipment varies in operation and mechanical design, the processes by which paper is made on different equipment contain common stages. Papermaking typically includes a pulping stage, bleaching stage, stock preparation stage, a wet end stage and a dry end stage.

In the pulping stage, individual cellulose fibers are liberated from a source of cellulose either by mechanical or chemical action, or both. Representative sources of cellulose include, but are not limited to, wood and similar "woody" plants, soy, rice, cotton, straw, flax, abaca, hemp, bagasse, lignin-containing plants, and the like, as well as original and recycled paper, paper tissue and paperboard. Such pulps include, but are not limited to, groundwood (GWD), bleached groundwood, thermomechanical pulps (TMP), bleached thermomechanical pulps, chemi-thermomechanical pulps (CTMP), bleached chemi-thermomechanical pulps, deinked pulps, kraft pulps, bleached kraft pulps, sulfite pulps, and bleached sulfite pulps. Recycled pulps may or may not be bleached in the recycling stage, but they are presumed to be originally bleached. Any of the pulps described above which have not previously been subjected to bleaching may be bleached as described herein to provide a bleached pulp material.

In an embodiment, the bleached pulp material is selected from the group consisting of virgin pulp, recycled pulp, kraft, sulfite pulp, mechanical pulp, any combination of such pulps, recycled paper, paper tissue, and any paper made from such listed pulps or combinations thereof.

A further advantage of this invention is that it allows for substituting lower-priced mechanical pulp for higher priced kraft in printing grade kraft-mechanical paper. Use of the chemistry and methods described herein increases the brightness and stability toward yellowing, therefore permitting the use of higher amounts of mechanical pulp, with corresponding reduction in cost, without loss of quality in the resulting paper product.

The pulp is suspended in water in the stock preparation stage. Additives such as brightening agents, dyes, pigments, fillers, antimicrobial agents, defoamers, pH control agents and drainage aids also may be added to the stock at this stage. As the term is used in this disclosure, "stock preparation" includes such operations as dilution, screening and cleaning of the stock suspension that may occur prior to forming of the web.

The wet end stage of the papermaking process comprises depositing the stock suspension or pulp slurry on the wire or felt of the papermaking machine to form a continuous web of fibers, draining of the web and consolidation of the web ("pressing") to form a sheet. Any papermaking machine known in the art is suitable for use with the process of the present invention. Such machines may include cylinder machines, fourdrinier machines, twin wire forming machines, tissue machines, and the like, and modifications thereof.

In the dry end stage of the papermaking process, the web is dried and may be subjected to additional processing like size pressing, calendering, spray coating with surface modifiers, printing, cutting, corrugating and the like. In addition to a size press and calender waterbox, the dried paper can be coated by spray coating using a sprayboom.

In embodiments where the oxidizing agents are added prior to sheet formation, oxidizing agents other than organic peroxyacids are used. When the oxidizing agents are applied after sheet formation or where oxidizing agents are added to thick stock in combination with optical brighteners, oxidizing agents including organic peroxyacids are used.

Accordingly, in embodiments where the oxidizing agents are added prior to sheet formation, the oxidizing agents may be selected from hydrogen peroxide, inorganic peroxides, superoxides and peroxide-superoxides, inorganic peroxyacids and salts thereof, peroxyhydrates, water-soluble organic peroxides, nitrosodisulfonates, hypochlorites, hypobromites, chlorites, chlorates, bromates, perchlorates, chlorine dioxide, chloroamines, chloroamides, chlorosulfamides, bromoamines, bromoamides, bromosulfamides, chlorosulfonic acid, bromosulfonic acid and chlorine.

In other embodiments where the oxidizing agents are added prior to sheet formation, the oxidizing agents may be selected from hydrogen peroxide, activated hydrogen peroxide, hypochlorites, hypobromites, chloroamines, chloroamides, chlorosulfamides, bromoamines, bromoamides, bromosulfamides, chlorosulfonic acid and bromosulfonic acid.

In embodiments where the oxidizing agents are added after sheet formation or where the oxidizing agents are added to thick stock in combination with optical brighteners, the oxidizing agents may be selected from hydrogen peroxide, organic peroxyacids, inorganic peroxides, superoxides and peroxide-superoxides, inorganic peroxyacids and salts thereof, peroxyhydrates, water-soluble organic

peroxides, nitrosodisulfonates, hypochlorites, hypobromites, chlorites, chlorates, bromates, perchlorates, chlorine dioxide, chloroamines, chloroamides, chlorosulfamides, bromoamines, bromoamides, bromosulfamides, chlorosulfonic acid, bromosulfonic acid and chlorine.

In other embodiments where the oxidizing agents are added after sheet formation or where the oxidizing agents are added to thick stock in combination with optical brighteners the oxidizing agents may be selected from is selected from hydrogen peroxide, activated hydrogen peroxide, peracetic acid, hypochlorites, hypobromites, chloroamines, chloroamides, chlorosulfamides, bromoamines, bromoamides, bromosulfamides, chlorosulfonic acid and bromosulfonic acid.

The oxidants may be pre-formulated or may be formed in-situ from mixed components as is known in the art. In-situ preparation may be desirable under certain circumstances, for example when the desired oxidizing agent is relatively unstable or is quickly consumed in the system. For example peracetic acid and peracetic acid-hydrogen peroxide mixtures may be formed in situ by mixing hydrogen peroxide and tetraacetylenediamine. Hypobromite can be prepared in-situ by mixing sodium bromide and sodium hypochlorite. Chloramines may be prepared in-situ by mixing ammonium bromide, urea or dimethylhydantoin and sodium hypochlorite. Chlorosulfamates may be prepared in-situ by mixing sodium bromide, sodium hypochlorite and sulfamic acid.

Applicant has also discovered that oxidizing agents in combination with chelants as described below effectively enhance the brightness of a paper product via increased thermal stability of the pulp and reduction of chromophoric structures in pulp.

In an embodiment, one or more chelants are added to the bleached pulp or paper product. Suitable chelants according to this embodiment include compounds that are capable of chelating transitional metals that form colored products with pulp constituents and catalyze color-forming reactions in the bleached pulp or paper products.

Representative chelants include, but are not limited to, organic phosphonates, phosphates, carboxylic acids, dithiocarbamates, salts of any of the previous members, and any combination thereof.

"Organic phosphonates" means organic derivatives of phosphonic acid, $\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$, containing a single C-P bond, such as HEDP ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$), 1-hydroxy-1,3-propanediylbis-phosphonic acid ($((\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$); preferably containing a single C-N bond adjacent (vicinal) to the C-P bond, such as DTMPA ($((\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2]_2$), AMP ($\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_3$), PAPEMP ($((\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$), HMDTMP ($((\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$), HEBMP ($\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), and the like.

"Organic phosphates" means organic derivatives of phosphorous acid, $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_3$, containing a single C-P bond, including triethanolamine tri(phosphate ester) ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2)_3$), and the like.

"Carboxylic acids" means organic compounds containing one or more carboxylic group(s), $\text{-C}(\text{O})\text{OH}$, preferably aminocarboxylic acids containing a single C-N bond adjacent (vicinal) to the C-CO₂H bond, such as EDTA ($((\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$), DTPA

$((\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2)$, and the like and alkaline and alkaline earth metal salts thereof.

"Dithiocarbamates" include monomeric dithiocarbamates, polymeric dithiocarbamates, polydiallylamine dithiocarbamates, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine, disodium ethylenebisdithiocarbamate, disodium dimethyldithiocarbamate, and the like.

In an embodiment, the chelant is selected from the group consisting of diethylene-triamine-pentamethylene phosphonic acid (DTMPA) and salts thereof, diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) and salts thereof and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and salts thereof.

Applicant has also discovered that oxidizing agents used in combination with optical brighteners ("OBA's") enhance the effect of optical brighteners (OBA). The oxidizing agents also improve the color scheme. This permits reduction of the amount of OBA's and brighteners such as blue dyes necessary to achieve comparable brightness and color. Replacing some of the OBA and dyes with oxidizing agents allows pulp and paper manufacturers to reduce production costs and reduce the overall amount of OBA and dyes present, while maintaining an acceptable level of brightness in the paper product and achieving the target color. In some cases it may be possible to eliminate dyes entirely and maintain color.

Accordingly, in another embodiment, one or more optical brighteners ("OBA's") are added to the bleached pulp or paper product.

"Optical brighteners" are fluorescent dyes or pigments that absorb ultraviolet radiation and reemit it at a higher frequency in the visible spectrum (blue), thereby effecting a white, bright appearance to the paper sheet when added to the stock furnish. Representative optical brighteners include, but are not limited to azoles, biphenyls, coumarins; furans; ionic brighteners, including anionic, cationic, and anionic (neutral) compounds, such as the Eccobrite® and Eccowhite® compounds available from Eastern Color & Chemical Co. (Providence, RI); naphthalimides; pyrazenes; substituted (e.g., sulfonated) stilbenes, such as the Leucophor® range of optical brighteners available from the Clariant Corporation (Muttenz, Switzerland), and Tinopal® from Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland); salts of such compounds including but not limited to alkali metal salts, alkaline earth metal salts, transition metal salts, organic salts and ammonium salts of such brightening agents; and combinations of one or more of the foregoing agents.

In an embodiment, the optical brighteners are selected from the group of disulfonated, tetrasulfonated and hexasulfonated Tinopal® OBAs.

The dosage of oxidizing agents, reducing agents, chelants and/or optical brighteners is the amount necessary to achieve the desired brightness and resistance to yellowing of the bleached pulp or paper product prepared from the bleached pulp and can be readily determined by one of skill in the art based on the characteristics of the reducing agent, chelant or optical brightener, the pulp or paper being treated and the method of application. Reducing agents may be added to the bleached pulp material before or after the oxidizing agents. Chelants and optical brighteners may be added before, after or simultaneously with the oxidizing agents or may be formulated with the oxidizing agents for addition to the bleached pulp material.

The effective amount of oxidizing agent added to the bleached pulp or paper product is the amount of oxidizing agent which enhances the brightness and resistance to thermal yellowing of the pulp or paper compared to pulp or paper which is not treated with the oxidizing agents. Methods for determining brightness and resistance to thermal yellowing are described herein.

Typically, about 0.0005 to about 2, preferably about 0.05 to about 0.25 weight percent, based on oven-dried pulp of oxidizing agent is added to the bleached pulp or paper product.

As noted above, the oxidizing agent may be used in combination with one or more reducing agents. The reducing agent may be added before or after the oxidizing agent. The effective amount of reducing agent added to the bleached pulp or paper product is the amount of reducing agent which, in combination with the oxidizing agents, enhances the brightness and resistance to thermal yellowing of the pulp or paper compared to pulp or paper which is not treated with the reducing agents.

Typically, about 0.005 to about 2, preferably about 0.05 to about 0.25 weight percent, based on oven-dried pulp of reducing agent is added to the bleached pulp or paper product.

In a typical application, about 0.001 to about 1, preferably about 0.01 to about 0.1 weight percent of phosphonate, phosphate or carboxylic acid chelant and/or about 0.002 to about 0.02 weight percent of dithiocarbamates chelant based on oven-dried pulp is added to the bleached pulp or paper product.

Optical brighteners are typically added in amounts of about 0.005 to about 2, preferably 0.05 to about 1 weight percent of optical brightener based on oven-dried pulp.

The oxidizing agents, reducing agents, chelants and/or optical brighteners can be added to bleached pulp or paper at any point in the papermaking or tissue making process. Representative addition points include, but are not limited to (a) to the pulp slurry in the latency chest; (b) to the pulp after the bleaching stage in a storage, blending or transfer chest; (c) to pulp after bleaching, washing and dewatering followed by cylinder or flash drying; (d) before or after the cleaners; (e) before or after the fan pump to the paper machine headbox; (f) to the paper machine white water; (g) to the silo or save all; (h) in the press section using, for example, a size press, coater or spray bar; (i) in the drying section using, for example, a size press, coater or spray bar; (j) on the calender using a wafer box; and/or (k) on paper in an off-machine coater or size press; and/or (l) in the curl control unit.

The precise location where the oxidizing agents, reducing agents, chelants and/or optical brighteners should be added will depend on the specific equipment involved, the exact process conditions being used and the like. In some cases, the reducing agents, chelants and/or optical brighteners may be added at one or more locations for optimal effectiveness.

Application can be by any means conventionally used in papermaking processes, including by "split-feeding" whereby a portion of the reducing agent, chelant and/or optical brightener is applied at one point in the papermaking process, for example on pulp or a wet sheet (before the dryers) and the remaining portion is added at a subsequent point, for example in the size press.

In an embodiment, the oxidizing agents are applied to the bleached pulp material in a thin stock. For purposes of this embodiment, "thin stock" means a stock solution having a consistency of less than about 5% based on dry solids.

In an embodiment, the oxidizing agents are applied to the bleached pulp material in a thick stock, where "thick stock" means a stock solution having a consistency of about 5 to about 30% based on dry solids.

In an embodiment, the oxidizing agents are applied to a wet sheet.

In an embodiment, the oxidizing agents are applied in the size press.

The activators, chelants and/or optical brighteners can be added to the bleached pulp or paper product before, after or simultaneously with the oxidizing agent and with one another. Any reducing agents should be added before or after the oxidizing agent.

In a representative application using reducing agents and optical brighteners, the reducing agents may be added to the bleached pulp material before or after the optical brighteners, for example in the blend chest or in the thin stock.

In an alternate application, oxidizing agents optical brighteners and chelants may be added to the bleached pulp material in the storage, blending or transfer chest, in a thin stock or at the wet end and in the size press, where the relative dose of optical brighteners added in the wet end is reduced and the relative dose of optical brighteners in the size press is increased based on the observed higher response of the optical brighteners in the size press when used in combination with oxidizing agents as described herein. A preferred oxidant for use in the size press is peracetic acid.

Applicant has also discovered that addition of oxidizing agents and optical brighteners to thick stock enhances brightness of the bleached pulp material, improves wet end brightness stability and increases fluorescence of the optical brightener ("OBA" activation") when compared to oxidant addition to thick stock followed by OBA addition to thin stock. The oxidizing agents may be added to the thick stock before, after or simultaneously with the optical brighteners. The oxidizing agents may also be formulated with the optical brighteners for addition to the thick stock. A preferred oxidizing agent according to this embodiment is peracetic acid.

The oxidants may also be formulated with any chelants, optical brighteners, and/or activators in a single product for application to the bleached pulp material. A representative formulation comprises the oxidizing agent, one or more activators and optionally one or more chelants.

An alternative formulation comprises one or more oxidizing agents and one or more optical brighteners. This formulation may be applied to a wet paper sheet as-is or mixed in a surface sizing solution for application to the wet paper sheet. The formulation may also be applied in the size press.

The oxidizing agents, reducing agents, chelants and/or optical brighteners may also be used in combination with one or more partially neutralized polycarboxylic acids, preferably polycarboxylic acids such as polyacrylic acid $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$, where n is about 10 to about 50,000. The polycarboxylic acid may be neutralized to the target pH, (typically 5-6 as discussed below) with alkali such as sodium hydroxide.

The oxidizing agents, reducing agents, chelants and optical brighteners and polycarboxylates may be used in addition to other additives conventionally used in papermaking to improve one or more

properties of the finished paper product, assist in the process of manufacturing the paper itself, or both. These additives are generally characterized as either functional additives or control additives.

Functional additives are typically those additives that are used to improve or impart certain specifically desired properties to the final paper product and include but are not limited to brightening agents, dyes, fillers, sizing agents, starches, and adhesives.

Control additives are additives incorporated during the process of manufacturing the paper so as to improve the overall process without significantly affecting the physical properties of the paper. Control additives include biocides, retention aids, defoamers, pH control agents, pitch control agents, and drainage aids. Paper and paper products made using the process of the present invention may contain one or more functional additives and/or control additives.

Pigments and dyes impart color to paper. Dyes include organic compounds having conjugated double bond systems; azo compounds; metallic azo compounds; anthraquinones; triaryl compounds, such as triarylmethane; quinoline and related compounds; acidic dyes (anionic organic dyes containing sulfonate groups, used with organic cations such as alum); basic dyes (cationic organic dyes containing amine functional groups); and direct dyes (acid-type dyes having high molecular weights and a specific, direct affinity for cellulose); as well as combinations of the above-listed suitable dye compounds. Pigments are finely divided mineral that can be either white or colored. The pigments that are most commonly used in the papermaking industry are clay, calcium carbonate and titanium dioxide.

Fillers, are added to paper to increase opacity and brightness. Fillers include but are not limited to calcium carbonate (calcite); precipitated calcium carbonate (PCC); calcium sulfate (including the various hydrated forms); calcium aluminate; zinc oxides; magnesium silicates, such as talc; titanium dioxide (TiO_2), such as anatase or rutile; clay, or kaolin, consisting of hydrated SiO_2 and Al_2O_3 ; synthetic clay; mica; vermiculite; inorganic aggregates; perlite; sand; gravel; sandstone; glass beads; aerogels; xerogels; seagel; fly ash; alumina; microspheres; hollow glass spheres; porous ceramic spheres; cork; seeds; lightweight polymers; xonotlite (a crystalline calcium silicate gel); pumice; exfoliated rock; waste concrete products; partially hydrated or unhydrated hydraulic cement particles; and diatomaceous earth, as well as combinations of such compounds.

Sizing agents are added to the paper during the manufacturing process to aid in the development of a resistance to penetration of liquids through the paper. Sizing agents can be internal sizing agents or external (surface) sizing agents, and can be used for hard-sizing, slack-sizing, or both methods of sizing. More specifically, sizing agents include rosin; rosin precipitated with alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); abietic acid and abietic acid homologues such as neoabietic acid and levopimaric acid; stearic acid and stearic acid derivatives; ammonium zirconium carbonate; silicone and silicone-containing compounds, such as RE-29 available from GE-OSI and SM-8715, available from Dow Corning Corporation (Midland, MI); fluorochemicals of the general structure $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{R}$, wherein R is anionic, cationic or another functional group, such as Gortex; alkylketene dimer (AKD), such as Aquapel 364, Aquapel (I 752, Heron) 70, Hercon 79, Precise 787, Precise 2000, and Precise 3000, all of which are commercially available from Hercules, Incorporated (Wilmington, DE); and alkyl succinic anhydride (ASA); emulsions of ASA or

AKD with cationic starch; ASA incorporating alum; starch; hydroxymethyl starch; carboxymethylcellulose (CMC); polyvinyl alcohol; methyl cellulose; alginates; waxes; wax emulsions; and combinations of such sizing agents.

Starch has many uses in papermaking. For example, it functions as a retention agent, dry-strength agent and surface sizing agent. Starches include but are not limited to amylose; amylopectin; starches containing various amounts of amylose and amylopectin, such as 25% amylose and 75% amylopectin (corn starch) and 20 % amylose and 80% amylopectin (potato starch); enzymatically treated starches; hydrolyzed starches; heated starches, also known in the art as "pasted starches"; cationic starches, such as those resulting from the reaction of a starch with a tertiary amine to form a quaternary ammonium salt; anionic starches; ampholytic starches (containing both cationic and anionic functionalities); cellulose and cellulose derived compounds; and combinations of these compounds.

The method of this invention yields paper products with a bright surface. Moreover, the novel composition further protects paper from long-term discoloration during regular use.

The foregoing may be better understood by reference to the following examples, which are presented for purposes of illustration and are not intended to limit the scope of the invention.

EXAMPLES

In these Examples, sufficient 50% aqueous sodium hydroxide was added to achieve appropriate pH for the agent or composition being tested. All percentages in these examples are given on a weight percent dry pulp basis.

In these Examples, the following terms shall have the indicated meaning.

Br for ISO brightness R457 (TAPPI 525); Ye for E313 yellowness; WI for E313 Whiteness; TMP for thermomechanical pulp; CTMP for chemi-thermomechanical pulp; RMP for refiner mechanical pulp; OBA for optical brightener; EDTA for $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, ethylenediaminetetraacetic acid; DTPA for $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, diethylenetriaminepentaacetic acid; DTPMA for $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2]_2$, diethylene-triamine-pentamethylene phosphonic acid; PAA for peracetic acid.

Treatment

Handsheets were made of bleached pulp and then used in the experiments, in which the reducing agents were applied either on a wet sheet (before or after the press) before drum drying or after drum drying (temperature during drum drying: 100 °C). The third option was split-feed application. The surface sizing application was followed by one more round on a drum dryer.

The load of the tested Agent or Composition solution was determined based on the dry weight of the pulp sample. The Agent or Composition solutions were applied using a rod, as uniformly as possible,

as solutions in water. The test sheets were dried using a laboratory drum drier under uniform conditions (one round).

The handsheets were made using (a) a Buchner funnel (5 g o.d. pulp, Ø15 cm, pressed and air-dried) and (b) Noble&Wood handsheet mold (8 in.sq., 60 g/m²). Brightness was measured using Elrepho and Technidyne instruments.

Test Equipment

Laboratory drum drier.

"Elrepho 3000," "Technidyne Color Touch 2 (Model ISO)" or another instrument for brightness measurements.

Hitachi F-4500 fluorescence spectrometer or another instrument for relative fluorescence intensity measurements.

Micropipette.

Surface size application kit (pad and size 3-application rod).

Constant humidity room (23 °C, 50% humidity).

Water bath /thermostat accommodating a floating plastic box with paper samples

100-mL application cuvette for the soaking method.

Dry Surface Application Procedure (Surface Sizing, Soaking Method)

1. Prepare 8x8-inch hand sheet according to the standard procedure. The target dry weight is 2.5 g. Pass wet hand sheets through one cycle on the drum dryer.
2. Cut 1/8th strip of the sheet (0.31g).
3. In a 50 ml test tube, prepare solutions of pre-cooked starch (if needed) and reducing agent compound solutions based on the pre-determined pickup rate and target dose.
4. Dip the paper strip into the solution for 10 seconds, let it drip for 35 seconds and then pass it through the press.
5. Drum-dry the test sheet and equilibrate at room temperature.
6. Measure brightness and yellowness.

Pulp Application Procedure:

The chemicals were added directly to the pulp (thin stock or thick stock) and mixed with the pulp in sealed bags. In a pulp application procedure for OBA enhancement the chemicals were added directly to the bleached kraft pulp at 20% consistency, mixed with the pulp in sealed bags and kept at 45-80 °C for 30 min. The pulp was diluted to 5% consistency, the OBA was added, mixed with the pulp, and the slurry was kept at 50 °C for 20 min. Then the slurry was further diluted and hand sheets prepared according to the standard procedure. OBA is added as a commercial product.

1. Combined application of an oxidant and OBA in surface sizing solution.

Table 1

Softwood kraft, drum-dried handsheets, surface sizing application in starch (4.4% in paper)

Treatment	Br	Br gain vs. Control	OBA activation
Control	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
0.041% 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 + 0.5% OBA	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

We have discovered that optical brighteners can be combined with oxidant performance enhancers in a surface sizing solution. Generally, optical brighteners can react with oxidants. However, we found that the conditions of the surface sizing process are mild enough to prevent this from happening. Different oxidants positively affect performance of optical brighteners.

2. Application of various oxidants in thick stock pulp (OBA is applied upon dilution of the stock)

Table 2

Softwood kraft, drum-dried handsheets. Stage I - 10 % consistency; 60C, 1 hr.

Stage II - 4% consistency, 60C, 20 min.

Treatment	Br	Br gain vs. Control	OBA activation
Control	84.9		
0.374% Tinopal ABP-A (OBA)	96.9	12.0	
0.50% Ammonium persulfate	84.8	0.0	
0.50% Ammonium persulfate + 0.374% OBA	97.2	12.3	0.2
0.50% Sodium percarbonate	86.1	1.3	
0.50% Sodium percarbonate + 0.374% OBA	98.5	13.6	1.5
0.50% Sodium perborate	85.6	0.8	
0.50% Sodium perborate + 0.374% OBA	98.1	13.2	1.2
0.50% Chlorosulfamate	84.5	-0.4	
0.50% Chlorosulfamate + 0.374% OBA	97.3	12.4	0.3
Control - no incubation	84.4		

In this example, different oxidants are applied in thick stock followed by application of an OBA in a more diluted stock during the papermaking process. Several oxidants show a synergistic effect with an optical brightener.

3. Synergistic effect of an oxidative pre-treatment on optical brighteners

Table 3

Hardwood kraft, air-dried handsheets. Stage I, oxidant application - 10 % consistency; 60 °C, 3 hr.

Stage II, OBA application - 4% consistency, 60C, 20 min (with or without OBA, Tinopal ABP-A).

Oxidant	Dosage, % Actives ¹	Br Gain vs. OBA
NaOCl/NaBr/sulfamic acid 1:1.5:2	0.075	4.2
Monochloramine	0.075	2.3
Sodium hypochlorite/dimethylhydantoin 1:1	0.075	2.9
Sodium hypochlorite/urea 1:1	1.1 - 1.6	6.7

¹%Actives are determined by measuring the total residual chlorine in a dilute sample according to EPA Method 330.5

Table 4

Hardwood kraft, air-dried handsheets. Stage I, oxidant application - 10 % consistency; 60 °C, 3 hr.

Stage II, OBA application - 4% consistency, 60C, 20 min (with or without OBA, Tinopal ABP-A).

Oxidant	Dosage, % Actives ¹	Br gain vs. Control (no OBA)	Br Gain vs. OBA
NaOCl/NaBr/sulfamic acid 1:1.5:2	0.015	0.8	3.0
NaOCl/urea 1:1	0.015	1.1	2.0

¹%Actives are determined by measuring the total residual chlorine in a dilute sample according to EPA Method 330.5

The data shown in Tables 3 and 4 show the significant effect of different oxidants as OBA activators. Especially interesting is the documented significant improvement in OBA performance in absence of actual bleaching with PAA.

4. Application of activated hydrogen peroxide

Table 5

Hardwood kraft, air-dried handsheets. Stage I, oxidant application - 10 % consistency; 60 °C, 3 hr. Stage II, OBA application - 4% consistency, 60C, 20 min (with or without OBA, Tinopal ABP-A).

Oxidant	Br Gain Vs. OBA
0.12% H ₂ O ₂	0.2
0.12% H ₂ O ₂ + 0.79% Tetraacetylenediamine	1.7
0.12% H ₂ O ₂ + 0.5% Monosodium phosphate	1.8
0.12% H ₂ O ₂ + 0.05% Ammonium molybdate	1.0

Table 6

Hardwood kraft, air-dried handsheets. Stage I, oxidant application - 10 % consistency; 60 °C, 3 hr. Stage II, OBA application - 4% consistency, 60C, 20 min (with or without OBA, Tinopal ABP-A).

Oxidant	Br Gain Vs. OBA
0.0375% H ₂ O ₂	0.5
0.0375% H ₂ O ₂ + 0.5% Monosodium phosphate	3.1
0.0375% H ₂ O ₂ + 0.25% Monosodium phosphate	2.6

Table 7

Hardwood kraft, air-dried handsheets. Stage I, oxidant application - 10 % consistency; 60 °C, 3 hr. Stage II, OBA application - 4% consistency, 60C, 20 min (with or without OBA, Tinopal ABP-A).

Oxidant	Br Gain 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

¹Peroxide stabilizer based on DTMPA, available from Nalco Company, Naperville, IL.

The data shown in Tables 5-7 illustrate different ways of activating hydrogen peroxide that results in its significantly improved performance in the process.

5. Application of oxidant compositions in the thick and thin stock; application of oxidant compositions in the thick stock together with an OBA

Table 8

Hardwood, alkaline pulp, drum-dried handsheets. Stage I, oxidant application - 10 % consistency; 60 °C, 3 hr. Stage II, OBA application - 4% consistency, 60C, 20 min (with or without OBA, Tinopal ABP-A).

Oxidant	Br gain vs. OBA, 4% Consistency	Br. Gain vs. OBA, 10% Consistency
NaOCl/NaBr/sulfamic acid 1:1.5:2 (0.0125% actives)	0.2	1.1
0.09% H ₂ O ₂ + 0.3% Monosodium phosphate	0.5	1.0

Table 8 illustrates application of the oxidative chemistry on pulp of lower (4%) and higher (10%) consistency (hardwood, 0.35% OBA as product).

Table 9
Hardwood, drum-dried handsheets.

Oxidant	Br gain vs. OBA, 0.45% OBA added together with the Oxidant at 10% consistency	Br gain vs. OBA, the Oxidant added at 10% consistency; 0.45% OBA added later at 4% consistency (30 min, 60C)
Pulp #1, alkaline		
0.019% PAA	0.8	0.4
Pulp #2, kraft		
0.019% PAA	1.8	
0.038% PAA	2.4	
0.075% PAA	2.5	

Table 9 illustrates performance of the oxidative chemistry when OBA and the oxidant are applied together in the thick stock (10% consistency). For comparison, an example of the lesser gain achieved when the chemistries are applied consecutively is given.

While the present invention is described above in connection with representative or illustrative embodiments, these embodiments are not intended to be exhaustive or limiting of the invention. Rather, the invention is intended to cover all alternatives, modifications and equivalents included within its spirit and scope, as defined by the appended claims.

CLAIMS

1. A method of preparing a bleached pulp material having enhanced brightness and enhanced resistance to thermal yellowing comprising:
 - i) providing bleached pulp material; and
 - ii) contacting the bleached pulp material with an effective amount of one or more oxidizing agents excluding organic peroxyacids.
2. The method of claim 1 further comprising contacting the bleached pulp material with one or more optical brighteners, one or more chelants, or one or more reducing agents, or combinations thereof.
3. The method of claim 1, wherein the bleached pulp material is selected from the group consisting of virgin pulp, recycled pulp, kraft pulp, sulfite pulp, mechanical pulp, any combination of such pulps, recycled paper, paper tissue, and any paper or paper products made from such pulps or combinations thereof.
4. The method of claim 1, wherein the oxidizing agent is applied in combination with one or more activators.
5. The method of claim 1 wherein the oxidizing agents are selected from the group consisting of hydrogen peroxide, inorganic peroxides, superoxides and peroxide-superoxides, inorganic peroxyacids and salts thereof, peroxyhydrates, water-soluble organic peroxides, nitrosodisulfonates, hypochlorites, hypobromites, chlorites, chlorates, bromates, perchlorates, chlorine dioxide, chloroamines, chloroamides, chlorosulfamides, bromoamines, bromoamides, bromosulfamides, chlorosulfonic acid, bromosulfonic acid and chlorine.
6. The method of claim 1 wherein the oxidizing agent is selected from the group consisting of hydrogen peroxide, activated hydrogen peroxide, hypochlorites, hypobromites, chloroamines, chloroamides, chlorosulfamides, bromoamines, bromoamides, bromosulfamides, chlorosulfonic acid and bromosulfonic acid.
7. The method of claim 2, wherein the reducing agent is selected from the group consisting of substituted phosphines, sulfites, bisulfites and metabisulfites.
8. The method of Claim 2, wherein the chelant is selected from the group consisting of organic phosphonates, phosphates, carboxylic acids, salts of any of the previous members, and any combination thereof.

9. The method of claim 2 wherein the optical brighteners are selected from dilsulfonated, tetrasulfonated or hexasulfonated stilbene derivatives.
10. The method of claim 2, wherein the chelant is selected from the group consisting of diethylene-triamine-pentamethylene phosphonic acid (DTMPA) and salts thereof, diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) and salts thereof and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and salts thereof.
11. The method of claim 1 wherein the oxidizing agents are applied to the bleached pulp material in a thin stock or in a thick stock.
12. A method of making a paper product having enhanced brightness and resistance to thermal yellowing comprising
- i) providing bleached pulp;
 - ii) forming an aqueous stock suspension comprising the bleached pulp;
 - iii) draining the stock suspension to form a sheet; and
 - iv) drying the sheet,
- wherein
- a) an effective amount of one or more oxidizing agents excluding organic peroxyacids is added to the bleached pulp or the stock suspension, or
 - b) an effective amount of one or more oxidizing agents including organic peroxyacids is added on to the sheet.
13. The method of claim 12 further comprising adding one or more chelants, one or more optical brightening agents, one or more reducing agents, or combinations thereof, to the bleached pulp, the stock suspension or on to the sheet.
14. The method of claim 13, wherein the chelant is selected from the group consisting of organic phosphonates, phosphates, carboxylic acids, salts of any of the previous members, and any combination thereof.
15. The method of claim 13 wherein the optical brighteners are selected from dilsulfonated, tetrasulfonated or hexasulfonated stilbene derivatives.
16. The method of claim 13, wherein the chelant is selected from the group consisting of diethylene-triamine-pentamethylene phosphonic acid (DTMPA) and salts thereof, diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) and salts thereof and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and salts thereof.

17. The method of claim 13, wherein the reducing agent is selected from the group consisting of substituted phosphines, sulfites, bisulfites and metabisulfites.
18. The method of claim 12 wherein the oxidizing agents are selected from the group consisting of hydrogen peroxide, organic peroxyacids, inorganic peroxides, superoxides and peroxide-superoxides, inorganic peroxyacids and salts thereof, peroxyhydrates, water-soluble organic peroxides, nitrosodisulfonates, hypochlorites, hypobromites, chlorites, chlorates, bromates, perchlorates, chlorine dioxide, chloramines, chloroamides, chlorosulfamides, bromoamines, bromoamides, bromosulfamides, chlorosulfonic acid, bromosulfonic acid and chlorine.
19. The method of claim 12 wherein the oxidizing agents are selected from the group consisting of hydrogen peroxide, activated hydrogen peroxide, peracetic acid, hypochlorites, hypobromites, chloramines, chloroamides, chlorosulfamides, bromoamines, bromoamides, bromosulfamides, chlorosulfonic acid, bromosulfonic acid.
20. The method of claim 12 wherein the oxidizing agents are added onto a wet sheet or added to the bleached pulp material in the size press.
21. The method of claim 20 wherein the oxidizing agent is peracetic acid.
22. The method of claim 21 further comprising adding one or more optical brighteners to the bleached pulp material in the size press.
23. A method of making a paper product having enhanced brightness and resistance to thermal yellowing comprising
- i) providing bleached pulp;
 - ii) forming an aqueous thick stock suspension comprising the bleached pulp;
 - iii) adding an effective amount of one or more oxidants and one or more optical brighteners to the thick stock;
 - iv) diluting the aqueous thick stock suspension to form a thin stock suspension;
 - v) draining the thin stock suspension to form a sheet; and
 - vi) drying the sheet.
24. The method of claim 23 wherein the oxidizing agent is peracetic acid.

COMPOSICIONES Y PROCESOS MEJORADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE PAPEL

Campo Técnico

Esta invención se refiere a composiciones y
5 procesos para mejorar la brillantez y propiedades ópticas,
evitando la pérdida de brillantez y mejorando la resistencia
al amarillamiento térmico en la pulpa y en la fabricación de
papel. Más particularmente esta invención se refiere a
composiciones que comprenden agentes oxidantes, que ya sea
10 solos o en la presencia de agentes abrillantares ópticos
mejoran de manera efectiva la brillantez y las propiedades
ópticas de un producto de papel así como incrementa su
estabilidad térmica.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las pulpas producidas por métodos de pulpación ya
sean mecánicos o químicos poseen un color que puede variar
desde café oscuro hasta cremoso dependiendo del tipo de
madera y el proceso de desfibración utilizado. La pulpa se
blanquea para producir productos de papel blancos para una
20 multiplicidad de aplicaciones.

El blanqueo es el retiro o alteración de las
sustancias que absorben luz encontradas en la pulpa no
blanqueada. En el blanqueo de la pulpa mecánica, el objetivo
es decolorar la pulpa sin solubilizar la lignina. Se
25 utilizan comúnmente agentes blanqueadores ya sea reductores

(e.g., hidrosulfito de sodio) u oxidantes (e.g., peroxido de hidrogeno). El blanqueo comúnmente es un proceso de múltiples etapas. El blanqueo de las pulpas químicas es una extensión de la deslignificación que se inicia en la etapa de digestión. El blanqueo comúnmente es un proceso de múltiples etapas, cuyas etapas pueden incluir blanqueo por dióxido de cloro, deslignificación alcalina por oxígeno y blanqueo por peróxido.

La decoloración, comúnmente atribuida a la maduración térmica, da como resultado el amarillamiento y la pérdida de brillantez en varias etapas de los procesos de fabricación de papel que emplean pulpa blanqueada y en los productos de papel resultantes. La industria invierte significativamente en químicos tales como agentes de blanqueo y abrillantadores ópticos que mejoran las propiedades ópticas del papel terminado o productos de papel.

Por ejemplo, los procesos de post-blanqueo en los cuales la pulpa se lleva hasta la blancura deseada utilizando ácidos perácidos se describen en la WO 0052258 y la WO 9932710. La adición de una composición que comprende ácido peracético y peróxido de hidrógeno para espesar la pasta papelera antes de la adición de agentes de abrillantamiento óptico (OBA's) se reivindica para reducir la cantidad de OBA's requerido para lograr un grado de brillantez comparable en la GB2391011. Jukka Jakara et al., The effect of

peracetic acid treatment of bleached kraft pulp in fine paper production (El efecto del tratamiento de ácido peracético de la pulpa blanqueada de papel kraft en la producción de papel fino), Preprint-PAPTAC Reunión Anual, 87^a, Montreal, QC, Canadá Enero 30-Febrero 1, 2001 (2001) describe que la adición de ácido peracético a las cajas de preparación de pasta papelera de las máquinas para fabricación de papel limitan la reversión de la brillantez en la pulpa blanqueada y da como resultado ahorros significativos en la adición de OBA en la máquina para fabricación de papel. Ver también Jukka Jakara et al., The effect of peracetic acid in fine paper production (El efecto del ácido paracético en la producción de papel fino, Procedimientos de la Conferencia Anual de APPITA (2000), 54^a (Vol.1), 169-174 y Jukka Jakara et al., The use of peracetic acid as a brightening agent (El uso de ácido paracético como un agente abrillantador), Proc. Conf. General Ann. de APPITA (1999), 53^a (Vol. 2), 463-467. El tratamiento de la pasta papelera blanqueada con peroxiácido antes de la adición de apresto neutro a la pasta papelera se describe en la FI104339B. Las preparaciones de peróxido que contienen abrillantadores ópticos en forma encapsulada se describen en la CA2292107.

Sin embargo, a la fecha, los resultados han sido menos que satisfactorios y las pérdidas económicas resultantes de la decoloración y amarillamiento presentan

significativos retos constantes a la industria. De acuerdo con lo anterior, permanece la necesidad para una solución exitosa y práctica para la pérdida de brillantez y el indeseable amarillamiento de la pulpa y el papel.

5

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona composiciones y métodos para mejorar y estabilizar la brillantez y mejorar la resistencia contra el amarillamiento en los procesos de fabricación de papel.

10

En un aspecto, esta invención es un método para preparar un material de pulpa blanqueada que tiene brillantez mejorada y resistencia mejorada al amarillamiento térmico que comprende: i) proporcionar material de pulpa blanqueada; y ii) poner en contacto el material de pulpa blanqueada con una cantidad efectiva de uno o más agentes oxidantes excluyendo peroxiácidos orgánicos.

15

En otro aspecto, esta invención es un método para fabricar un producto de papel que tiene brillantez y resistencia contra el amarillamiento térmico mejoradas que comprende i) proporcionar pulpa blanqueada; ii) formar una suspensión acuosa de pasta papelera que comprende la pulpa blanqueada; iii) drenar la suspensión de pasta papelera para formar una hoja; y secar la hoja, en donde a) se agrega una cantidad efectiva de uno o más agentes oxidantes excluyendo peroxiácidos orgánicos a la pulpa blanqueada o a la

20

25

suspensión de pasta papelera, o b) se agrega una cantidad efectiva de uno o más agentes oxidantes incluyendo peroxiácidos orgánicos sobre la hoja.

En otro aspecto, esta invención es un método para
5 fabricar un producto de papel que tiene brillantez y
resistencia al amarillamiento térmico mejoradas que comprende
i) proporcionar pulpa blanqueada; ii) formar una suspensión
acuosa de pasta papelera gruesa que comprende la pulpa
blanqueada; iii) agregar una cantidad efectiva de uno o más
10 oxidantes y uno o más abrillantadores ópticos a la pasta
papelera gruesa; iv) diluir la suspensión acuosa de pasta
papelera gruesa para formar una suspensión de pasta papelera
delgada; v) drenar la suspensión de pasta papelera delgada
para formar una hoja; y vi) secar la hoja.

15 En otro aspecto, esta invención es un método para
evitar la pérdida de brillantez y el amarillamiento de un
material de pulpa blanqueada durante el almacenamiento que
comprende agregar una cantidad efectiva de uno o más agentes
oxidantes excluyendo peroxiácidos orgánicos al material de
20 pulpa blanqueada.

En otro aspecto, esta invención es un material de
pulpa blanqueada que comprende el producto mezclado de la
pulpa blanqueada y una cantidad efectiva de uno o más agentes
oxidantes, en donde dicho material de pulpa blanqueada tiene
25 una mayor brillantez y resistencia mejorada al amarillamiento

térmico, en comparación con una pulpa similar no tratada con dichos agentes reductores.

El solicitante también ha descubierto que los agentes oxidantes en combinación con quelantes mejoran de
5 manera efectiva la brillantez de los productos de papel y además los agentes oxidantes utilizados en combinación con los abrillantadores ópticos mejoran el efecto de los abrillantadores ópticos y mejoran el esquema de color. De acuerdo con lo anterior, en aspectos adicionales, esta
10 invención son métodos para utilizar agentes oxidantes en combinación con quelantes y/o abrillantadores ópticos para preparar materiales de pulpa blanqueada que tienen mayor brillantez, resistencia mejorada al amarillamiento térmico y esquemas de color mejorados.

15 El agente oxidante, los abrillantadores ópticos y los quelantes pueden utilizarse solos o en combinación con aditivos conocidos para mejorar la calidad del producto de papel deseado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA IVENCIÓN

20 La presente invención proporciona un proceso mejorado para fabricar papel y productos de papel que exhiben mayor brillantez óptica. La estabilización de la brillantez contra el amarillamiento térmico, la mejora del color y la mejora de la brillantez de la pulpa blanqueada y el producto
25 de papel preparado de la pulpa blanqueada puede lograrse al

agregar uno o más agentes oxidantes como se define en la presente para la pulpa, papel, cartón o tejido en cualquier parte en el proceso de fabricación de papel.

Brillantez es un término utilizado para describir la blancura de la pulpa o papel, en una escala desde 0% (negro absoluto) hasta 100% (en relación a un estándar MgO, que tiene una brillantez absoluta de aproximadamente 96%) mediante la reflectancia de luz azul (457 nm) del papel. "Pérdida de brillantez térmica" es la pérdida de brillantez en el papel y la pulpa bajo la influencia del tiempo, temperatura y humedad (pérdida de brillantez no fotoquímica). "Pérdida de brillantez durante el almacenamiento" es la pérdida de brillantez térmica a través del tiempo bajo condiciones de almacenamiento.

El amarillamiento de un material de pulpa blanqueada (reversión de brillantez) es la pérdida de brillantez de una pulpa blanqueada, papel, cartón, papel de seda y materiales relacionados preparados a partir de la pulpa blanqueada durante un período de tiempo. Como se utiliza en la presente, "material de pulpa blanqueada" incluye pulpas blanqueadas así como productos de papel preparados de tales pulpas.

Los agentes oxidantes descritos en la presente son adecuados para el uso en cualquier material de pulpa blanqueada utilizados en el proceso de fabricación de papel y

cualquier producto de papel preparado de la pulpa blanqueada. Como se utiliza en la presente, "material de pulpa blanqueada" significa pulpa blanqueada y productos de papel preparados de la pulpa blanqueada incluyendo papel, cartón,
5 papel de seda y lo similar.

Los agentes oxidantes de acuerdo con esta invención incluyen sustancias químicas capaces de transformar grupos funcionales en el material de pulpa blanqueada partir de una categoría inferior de oxidación hasta una categoría mayor de
10 oxidación. Los beneficios de esa transformación incluyen la estabilidad de la brillantez incrementada en la máquina para fabricación de papel y el desempeño mejorado de los abrillantadores ópticos.

Los agentes oxidantes representativos incluyen,
15 pero no se limitan a peróxido de hidrógeno, peroxiácidos orgánicos, peróxidos orgánicos e inorgánicos (hidroperóxidos), superóxidos y peroxido-superóxidos, peroxiácidos inorgánicos y sales de los mismos, peroxihidratos, peróxidos orgánicos solubles en agua que
20 incluyen dioxiranos, oxido de nitrógeno, nitrosodisulfonatos, hipocloritos, hipobromitos, cloritos, cloratos y percloratos, bromatos, dióxido de cloro, cloroaminas, cloroamidas, clorosulfonamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromosulfamidas, ácido clorosulfónico, cloro y todos los anteriores en
25 combinaciones.

35

Como se utiliza en la presente, "peróxido de hidrógeno" significa H_2O_2 .

"Peroxiácido orgánico" significa compuestos de la fórmula $R_1C(O)O_2H$ y sales metálicas de los mismos en donde R_1 se selecciona de alquilo, alquenilo, arilo y arilalquilo. Los peroxiácidos orgánicos representativos incluyen ácido peroxibenzoico, $C_6H_5C(O)OOH$, ácido peracético (PAA), $CH_3C(O)OOH$ ácido perfórmico, $HC(O)OOH$, ácido perpropiónico, $CH_3CH_2C(O)OOH$, y lo similar.

10 "Peróxidos inorgánicos" significan derivados metálicos monobásicos (hidroperóxidos) y dibásicos (peróxidos) de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 incluyendo derivados metálicos alcalinos y alcalinotérreos tales como hidroperóxido de sodio ($NaOOH$), peróxido de magnesio (MgO_2) y
15 lo similar.

"Superóxidos" significan derivados metálicos que contienen el grupo de O_2^- , incluyendo derivados metálicos alcalinos y alcalinotérreos tales como superóxido de sodio (NaO_2), superóxido de calcio (CaO_2) y lo similar.

20 "Peroxido-superóxidos" significan derivados metálicos alcalinos mezclados de la fórmula $2MO_2 \cdot M_2O_2$ en donde M es un metal alcalino, tal como K_2O_3 y lo similar.

"Peroxi-ácidos inorgánicos y sales de los mismos" significan ácidos inorgánicos que contienen un grupo $-O-O-$,
25 incluyendo peroxi-monoácidos que contienen el grupo $-OOH$ y

peroxi-diácidos que contienen el grupo -O-O- y sus sales metálicas, tales como ácido peroximonosulfúrico (ácido de Caro, $(HO)_2SO_2OOH$), ácido peroxidisulfúrico ($HOSO_2OOSO_2OH$), ácido peroximonofosfórico H_3PO_5 , peroximonocarbonato de sodio Na_2CO_4 y peroxidicarbonato $Na_2C_2O_6$ y lo similar.

"Peroxihidratos" son sales inorgánicas que contienen peróxido de hidrógeno de cristalización, tales como peroxihidrato de metasilicato de sodio $Na_2SiO_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, y peroxihidrato de borato de sodio $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, y lo similar.

10 "Peróxidos orgánicos" son cualquier químico orgánico que contiene un grupo -O-O-, incluyendo peroxiácidos orgánicos como se define en la presente, dioxiranos tales como dimetildioxirano $(CH_3)_2CO_2$ y lo similar.

"Nitrosodisulfonatos" son sales metálicas alcalinas y alcalinotérreas de ácido nitrosodisulfónico tales como nitrosodisulfonato de potasio (sal de Fremy) $(KSO_3)_2NO$ y lo similar.

"Hipocloritos", "cloritos", "cloratos" y "percloratos", son sales metálicas solubles en agua de ácidos hipocloroso $HOCl$, cloroso $HOClO$, clórico $HOClO_2$ y perclórico $HOClO_3$, respectivamente, tales como hipoclorito, de sodio $NaOCl$ y lo similar.

"Hipobromitos" y "bromitos" son sales solubles en agua de ácido hipobromoso, $HOBr$ y ácido brómico, $HBrO_3$, respectivamente, incluyendo hipobromito de sodio, $NaOBr$ y lo

similar.

"Cloroaminas" y "bromoaminas" son derivados de amonio de la formula NH_xHal_y , en donde Hal es Cl o Br, o derivados de alquilamina $NR_1R_2Hal_x$ en donde R_1 y R_2 se definen
5 arriba y x y y son independientemente 1-3. En solución acuosa, las cloroaminas y bromoaminas pueden encontrarse presente como sales de amonio correspondientes.

"Cloroamidas" y "bromoamidas" son derivados de amida que contienen grupos $-C(O)N(R_1)_pH_qHal_r$ en donde Hal se
10 define arriba, p y q son independientemente 0-1 y r es 1-2, tal como composiciones de producto formadas en una mezcla de hipoclorito de sodio $NaClO$ y urea H_2NCONH_2 o hipoclorito de sodio $NaClO$ y 5,5-dimetilhidantoina y lo similar

"Clorosulfamidas" y "bromosulfamidas" son derivados
15 de amida que contienen $-SO_2N(R_1)_pH_qHal_r$, en donde R_1 , Hal, p, q y r se definen arriba, tal como la composición de producto formada en una mezcla de hipoclorito de sodio, $NaClO$ y sulfamida, $H_2NSO_2NH_2$ y lo similar.

Ácido clorosulfónico es un químico de la formula
20 $ClSO_3H$.

"Alquilo" significa un grupo monovalente derivado de hidrocarburo saturado de una cadena recta o ramificada mediante el retiro de un solo átomo de hidrogeno. El alquilo puede ser no sustituido o sustituido con uno o más grupos
25 seleccionados de amino, alcoxi, hidroxí y halógeno. Los

grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, *n*- e *iso*-propil, *n*-, *sec*-, *iso*- y *ter*-butilo y lo similar.

"Alquilenos" significa un grupo divalente derivado de hidrocarburo saturado de cadena recta o ramificada mediante el retiro de dos átomos de hidrógeno, por ejemplo metileno, 1,2-etileno, 1,1-etileno, 1,3-propileno 2,2-dimetilpropileno y lo similar

"Amino" significa un grupo de la fórmula $-NY_1Y_2$ en donde Y_1 y Y_2 se seleccionan independientemente de H, alquilo, alquienilo, arilo y arilalquilo. Los grupos amino representativos incluyen amino ($-NH_2$), metilamino, etilamino, isopropilamino, dietilamino, dimetilamino, metiletilamino y lo similar. En solución acuosa, las aminas pueden encontrarse presentes como las sales de amonio correspondientes.

"Arilo" significa radicales carbocíclicos aromáticos y radicales heterocíclicos que tienen aproximadamente de 5 hasta aproximadamente 14 átomos en anillo. El arilo puede ser no sustituido o sustituido con uno o más grupos seleccionados de amino, alcoxi, hidroxilo y halógeno. El arilo representativo incluye fenilo, naftilo, fenantrilo, antracilo, piridilo, furilo, pirrolilo, quinolilo, tienilo, tiazolilo, pirimidilo, indolilo y lo similar.

"Arilalquilo" significa un grupo arilo unido a la

residuo molecular original a través de un grupo alquileo. Los grupos arilalquilo representativos incluyen benzilo, 2-feniletilo y lo similar.

"Halo" y "halógeno" significan cloro, flúor, bromo y yodo.

"Sal" significa la sal metálica de amonio, amonio sustituido o fosfonio de un contraión aniónico inorgánico u orgánico, los metales representativos incluyen sodio, litio, potasio, calcio magnesio y lo similar. Los contraiones
10 aniónicos representativos incluyen sulfito, bisulfito, sulfoxilato, metabisulfito, tiosulfato, politionato, hidrosulfito, formamidinsulfinato y lo similar.

El agente oxidante puede utilizarse en combinación con uno o más "activadores". Los activadores incluyen
15 composiciones que mejoran el efecto del agente oxidante a través de la reacción de catálisis de la oxidación o cambio en el pH o ambos. Los activadores representativos incluyen, pero no se limitan a ácido fosfórico, fosfato monosódico, sulfato monosódico, carbonato monosódico, TEMPO (2,2,6,6-
20 tetrametilpiperididnioloxilo), 4-hidroxi-TEMPO(4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperididnioloxilo), molibdato de amonio, tetraacetiletilendiamina (TAED) y químicos que cambian el pH que afectan las tasas de oxidación tales como el ácido acético. "Agente oxidante activado" significa un agente
25 oxidante utilizado en combinación con uno o más activadores.

23

En algunas modalidades, el agente oxidante es peroxido de hidrogeno activado.

En algunas modalidades, el material de pulpa blanqueada puede tratarse con uno o más agentes oxidantes y uno o más agentes reductores. "Agentes reductores" se refiere a substancias químicas capaces de transformar grupos funcionales en el material de pulpa blanqueada desde una categoría de oxidación mayor a una categoría de oxidación menor. El uso de agentes reductores para mejorar y estabilizar la brillantez y mejorar la resistencia al amarillamiento en el proceso de fabricación de papel se describe en la solicitud copendiente No. de Serie 11/397.499, presentada el 23 de marzo de 2006.

Los agentes reductores representativos incluyen sulfitos, bisulfitos metabisulfitos (pirosulfitos), sulfoxilatos, tiosulfatos, ditionitos (hidrosulfitos), politionatos, ácido formamidinsulfínico y sales y derivados de los mismos, aducto de bisulfito de formaldehído y otros aductos de bisulfito de aldehído, sulfinamidas y éteres de ácido sulfínico, sulfenamidas y éteres de ácido sulfénico, sulfamidas, fosfinas, sales de fosfonio, fosfitos y tiofosfitos.

"Sulfitos" significa sales metálicas dibásicas de ácido sulfuroso, H_2SO_3 , que incluyen sales metálicas alcalinas y alcalinotérreas tales como sulfito de sodio (Na_2SO_3),

sulfito de calcio (CaSO_3) y lo similar.

"Bisulfitos" significa sales metálicas monobásicas de ácido sulfuroso, H_2SO_3 , que incluyen sales monobásicas metálicas alcalinas y alcalinotérreas tales como bisulfito de
5 sodio (NaHSO_3), bisulfito de magnesio ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$) y lo similar

"Sulfoxilatos" significa sales de ácido sulfoxílico, H_2SO_2 que incluyen sulfoxilato de zinc (ZnSO_2) y lo similar.

"Metabisulfitos (Pirosulfitos)" significa sales de
10 ácido pirosulfuroso, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, que incluyen metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) y lo similar.

"Tiosulfatos" significa sales de ácido tiosulfuroso $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, que incluye tiosulfato de potasio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y lo similar.

15 "Politionatos" significa sales de ácido politiónico, H_2SnO_6 ($n=2-6$), que incluyen tritionato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$), sales de ácido ditiónico, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, tales como ditionato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ y lo similar.

"Ditionitos (hidrosulfitos)" significa sales de
20 ácido ditionoso (hidrosulfuroso, hiposulfuroso), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, que incluye ditionito de sodio (hidrosulfito) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), ditionito de magnesio (MgS_2O_4) y lo similar.

"Ácido formamidinsulfínico (FAS)" significa un compuesto de la formula $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$ y sus sales y derivados
25 que incluyen la sal de sodio $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{Na}$.

42

"Aductos de bisulfito de aldehído" significa compuestos de la formula $R_1CH(OH)SO_3H$ y sales metálicas de los mismos en donde R_1 se selecciona de alquilo, alquenilo, arilo y arilalquilo. Los aductos de bisulfito de aldehído
5 representativos incluyen aducto de bisulfito de formaldehído $HOCH_2SO_3Na$ y lo similar.

"Sulfinamidas y éteres de ácido sulfínico" significa compuestos de la formula $R_1-S(=O)-R_2$, en donde R_1 se define en la presente y R_2 se selecciona de OR_3 y NR_4R_5 , en
10 donde R_3-R_5 se seleccionan independientemente de alquilo, alquenilo, arilo, y arilalquilo. Las Sulfinamidas representativas incluyen etilsulfidimetilamida $(CH_3CH_2S(=O)N(CH_3)_2)$ y lo similar.

Sulfinamidas y éteres de ácido sulfínico" significa
15 compuestos de la formula R_1-S-R_2 en donde R_1 y R_2 se definen arriba. Las sulfenamidas representativas incluyen etilsulfindimetilamida $(CH_3CH_2SN(CH_3)_2)$ y lo similar.

"Sulfamidas" significa compuestos de la formula $R_1-C(=S)-NR_4R_5$, en donde R_1 , R_4 y R_5 se definen arriba. Las
20 sulfamidas representativas incluyen $CH_3CH_2C(=S)N(CH_3)_2$, y lo similar.

"Fosfinas" significa derivados de fosfina, PH_3 , fosfinas sustituidas normalmente orgánicas de la fórmula $R_6R_7R_8P$ en donde R_6-R_8 se seleccionan independientemente de H,
25 alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo y NR_4R_5 en donde R_4 y

R₅ se definen arriba. Las fosfinas representativas incluyen (HOCH₂)₃P (THP), y lo similar.

"Fosfitos" significa derivados de ácido fosforoso P(OH)₃, que incluye fosfitos orgánicos sustituidos de la
5 fórmula (R₃O)(R₄O)(R₅O)P en donde R₃-R₅ se definen arriba. Los fosfitos representativos incluyen (CH₃CH₂O)₃P y lo similar.

"Tiofosfitos" significa derivados de ácido tiofosforoso HSP(OH)₂ que incluye tiofosfitos orgánicos sustituidos de la fórmula (R₃O)(R₄O)(R₅S)P en donde R₃-R₅ se
10 definen arriba. Los tiofosfitos representativos incluyen (CH₃CH₂O)₂(CH₃CH₂S)P y lo similar.

"Sales de fosfonio" significa fosfinas orgánicas sustituidas de la fórmula R₁R₃R₄R₅P⁺X⁻, en donde R₁ y R₄-R₅ son como se define anteriormente y X es cualquier anión orgánico
15 o inorgánico. Las sales de fosfonio representativas incluyen: (HO₂CCH₂CH₂)₃P⁺HCl⁻ (THP), [(HOCH₂)₄P⁺]₂(SO₄)²⁻ (BTHP) y lo similar.

"Alquenilo" significa un grupo monovalente derivado de un hidrocarburo recto o ramificado que contiene al menos
20 un doble enlace carbono-carbono por el retiro de un solo átomo de hidrógeno. El alquenilo puede ser no sustituido o sustituido con uno o más grupos seleccionados de amino, alcoxi, hidroxilo y halógeno.

"Alcoxi" significa un grupo alquilo unido al
25 residuo molecular original a través de un átomo de oxígeno.

Los grupos alcoxi representativos incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y lo similar. Se prefieren metoxi y etoxi.

En una modalidad, el agente reductor se selecciona del grupo que consiste de fosfinas, sulfitos, bisulfitos y metabisulfitos sustituidos. Un agente reductor preferido es bisulfito de sodio.

El proceso de la presente invención puede practicarse en un equipo de fabricación de papel convencional. Aunque el equipo de fabricación de papel varía en operación y diseño mecánico, los procesos mediante los cuales se hace el papel en diferentes equipos contienen etapas comunes. La fabricación de papel típicamente incluye una etapa de pulpación, una etapa de blanqueado, una etapa de preparación de pasta papelera una etapa final húmeda y una etapa final seca.

En la etapa de pulpación, las fibras de celulosa individuales se liberan de una fuente de celulosa ya sea mediante una acción mecánica o química, o ambas. Las fuentes representativas de celulosa incluyen, pero no se limitan a madera y plantas similares "leñosas", soya, arroz, algodón, caña, lino, abaca, cáñamo, bagazo, plantas que contienen lignina y lo similar, así como papel original y reciclado, papel de seda y cartón. Tales pulpas incluyen, pero no se limitan a madera desfibrada (GWD), madera desfibrada blanqueada, pulpas termo mecánicas (TMP), pulpas termo

45

mecánicas blanqueadas, pulpas químico-termo mecánicas (CTMP), pulpas químico-termo mecánicas blanqueadas, pulpas destintadas, pulpas de papel kraft, pulpas de papel kraft blanqueadas, pulpas de sulfito, y pulpas de sulfito
5 blanqueadas. Las pulpas recicladas pueden o no blanquearse en la etapa de reciclado, pero se presume que se encuentran blanqueadas originalmente. Cualquiera de las culpas descritas arriba que no se han sometido previamente a blanqueado, pueden blanquearse como se describe en la
10 presente para proporcionar un material de pulpa blanqueada.

En una modalidad, el material de pulpa blanqueada se selecciona del grupo que consiste de pulpa virgen, pulpa reciclada, papel kraft, pulpa de sulfito, pulpa mecánica, cualquier combinación de tales pulpas, papel reciclado, papel
15 de seda y cualquier papel hecho de tales pulpas enlistadas o combinaciones de las mismas.

Una ventaja adicional de esta invención es que permite la sustitución de pulpa mecánica de bajo peso por papel kraft de alto precio, en papel mecánico kraft de grado
20 de impresión. El uso de la química y métodos descritos en la presente incrementan la brillantez y estabilidad contra el amarillamiento, permitiendo por lo tanto el uso de mayores cantidades de pulpa mecánica, con la correspondiente reducción en costo, sin pérdida de calidad en el producto de
25 papel resultante.

La pulpa se suspende en agua en la etapa de preparación de la pasta papelera. También pueden agregarse en esta etapa a la pasta papelera aditivos tales como agentes
5 abrillantadores, tintas, pigmentos, cargas, agentes antimicrobianos, des-espumantes, agentes de control de pH y auxiliares del drenado. El término "preparación de pasta papelera" como se utiliza en esta descripción incluye operaciones tales como dilución, cribado, y limpieza de la suspensión de pasta papelera que puede ocurrir antes de la
10 formación de la red.

La etapa final húmeda del proceso de fabricación de papel comprende depositar la suspensión de pasta papelera o mezcla de pulpa sobre la tela metálica o banda sinfín de la máquina de fabricación de papel para formar una red de fibras
15 continua, drenado de la red y consolidación de la red ("prensando") para formar una hoja. Cualquier máquina de fabricación de papel conocida en la técnica es adecuada para utilizarse con el proceso de la presente invención. Tales máquinas pueden incluir máquinas de cilindro, máquinas
20 Fourdrinier, máquinas de formación de doble tela metálica, máquinas de papel de seda y lo similar y modificaciones de las mismas.

En la etapa final de desecado del proceso de fabricación de papel, la red se seca y puede someterse a
25 procesamiento adicional como prensado con encolado,

calandrado, revestimiento por rocío con modificadores de la superficie, impresión, corte, corrugado y lo similar. Además de la prensa de encolado y el depósito de agua de calandrado, el papel seco puede revestirse mediante revestimiento por
5 rocío utilizando una barra rociadora.

En modalidades en donde se agregan agentes oxidantes antes de la formación de la hoja, se utilizan agentes oxidantes diferentes a peroxiácidos orgánicos. Cuando los agentes oxidantes se aplican después de la
10 formación de la hoja o en donde los agentes oxidantes se agregan a la pasta papelera gruesa en combinación con los abrillantadores ópticos, se utilizan agentes oxidantes que incluyen peroxiácidos orgánicos.

De acuerdo con lo anterior, en modalidades en donde
15 los agentes oxidantes se agregan antes de la formación de la hoja, los agentes oxidantes pueden seleccionarse de peróxido de hidrógeno, peróxidos inorgánicos, superóxidos y peróxido-superóxidos, peroxiácidos inorgánicos y sales de los mismos, peroxihidratos, peróxidos orgánicos solubles en agua,
20 nitrosodiosulfonatos, hipocloritos, hipobromitos, cloritos, cloratos, bromatos, percloratos, dióxido de cloro, cloroaminas, cloroamidas, clorosulfamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromosulfamidas, ácido clorosulfónico ácido bromosulfónico y cloro.

25 En otras modalidades en donde los agentes oxidantes

se agregan antes de la formación de la hoja, los agentes oxidantes pueden seleccionarse de peróxido de hidrógeno, peróxido de hidrógeno activado, hipocloritos, hipobromitos, cloroaminas, cloroamidas, clorosulfamidas, bromoaminas, 5 bromoamidas, bromosulfamidas, ácido clorosulfónico y ácido bromosulfónico.

En modalidades en donde los agentes oxidantes se agregan después de la formación de la hoja o en donde los agentes oxidantes se agregan a la pasta papelera gruesa en 10 combinación con los abrillantadores ópticos, los agentes oxidantes pueden seleccionarse de peróxido de hidrógeno, peroxiácidos orgánicos, peróxidos inorgánicos, superóxidos y peroxido-superóxidos, peroxiácidos inorgánicos y sales de los mismos, peroxihidratos, peróxidos orgánicos solubles en agua, 15 nitrosodiosulfonatos, hipocloritos, hipobromitos, cloritos, cloratos, bromatos, percloratos, dióxido de cloro, cloroaminas, cloroamidas, clorosulfamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromosulfamidas, ácido clorosulfónico, ácido bromosulfónico y cloro.

20 En otras modalidades en donde los agentes oxidantes se agregan después de la formación de la hoja o en donde los agentes oxidantes se agregan a la pasta papelera gruesa en combinación con abrillantadores ópticos los agentes oxidantes pueden seleccionarse de peróxido de hidrógeno, peróxido de 25 hidrógeno activado, ácido peracético, hipocloritos,

hipobromitos, cloroaminas, cloroamidas, clorosulfamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromosulfamidas, ácido clorosulfónico, y ácido bromosulfónico.

Los oxidantes pueden pre-formularse o pueden
5 formarse *in-situ* a partir de componentes mezclados como se conoce en la técnica. La preparación *in-situ* puede ser deseable bajo ciertas circunstancias, por ejemplo cuando el agente oxidante deseado es relativamente inestable o se consume rápidamente en el sistema. Por ejemplo el ácido
10 peracético y las mezclas de ácido peracético-peróxido de hidrógeno pueden formarse *in-situ* al mezclar peróxido de hidrógeno y tetraacetiletilendiamina. El hipobromito puede repararse *in-situ* al mezclar bromuro de sodio e hipoclorito de sodio. Las cloroaminas pueden prepararse *in-situ* al
15 mezclar bromuro de amonio, urea o dimetilhidantoina e hipoclorito de sodio. Los clorosulfamatos pueden prepararse *in-situ* al mezclar bromuro de sodio, hipoclorito de sodio y ácido sulfámico.

El solicitante también ha descubierto que los
20 agentes oxidantes en combinación con los quelantes como se describe abajo mejoran de manera efectiva la brillantez de un producto de papel a través de la estabilidad térmica incrementada de la pulpa y la reducción de las estructuras cromofóricas en la pulpa.

25 En una modalidad, se agregan uno o más quelantes a

la pulpa blanqueada o producto de papel. Los quelantes adecuados de acuerdo con esta modalidad incluyen compuestos que son capaces de quelar metales de transición que forman productos coloreados con constituyentes de pulpa y catalizan reacciones que forman color en la pulpa blanqueada o productos de papel.

Los quelantes representativos incluyen, pero no se limitan a fosfonatos orgánicos, fosfatos, ácidos carboxílicos, ditiocarbamatos, sales de cualquiera de los miembros anteriores y cualquier combinación de los mismos.

"fosfonatos orgánicos" significa, derivados orgánicos de ácido fosfónico, $\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$, que contiene una sola unión C-P, tal como HEDP ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)$, ácido 1-hidroxi-1,3-propanodilbis-fosfónico

(($\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$); conteniendo preferentemente un solo enlace C-N adyacente (vecinal) al enlace C-P, tal como DTPMP (($\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2]_2$), AMP ($\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_3$), PAPEMP (($\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$), HMDTMP (($\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$), HEBMP ($\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) y lo similar.

"Fosfatos orgánicos" significa derivados orgánicos de ácido fosforoso, $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_3$, que contienen un solo enlace C-P, que incluye trietanolamina tri(éster de fosfato) ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2)_3$) y lo similar.

51

"Ácidos carboxílicos" significa compuestos orgánicos que contienen uno o más grupo(s) carboxílico(s), -C(O)OH, preferentemente ácidos aminocarboxílicos que contienen un solo enlace C-N adyacente (vecinal) al enlace C-CO₂H, tal como EDTA ((HO₂CCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂CO₂H)₂), DTPA ((HO₂CCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂CO₂H)CH₂CH₂N(CH₂CO₂H)₂) y lo similar y sales metálicas alcalinas y alcalinotérreas de los mismos.

"Ditiocarbamatos" incluye ditiocarbamatos monoméricos, ditiocarbamatos poliméricos, ditiocarbamatos de polidialilamina, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, etilenbisditiocarbamato disódico, dimetilditiocarbamato disódico y lo similar.

En una modalidad, el quelante se selecciona del grupo que consiste de ácido dietilen-triamina-pentametilén fosfónico (DTMPA) y sales del mismo, ácido dietilentriaminapentaacético (DTPA) y sales del mismo y ácido etilendiaminatetraacético (EDTA) y sales del mismo.

El solicitante también ha descubierto que los agentes oxidantes utilizados en combinación con abrillantadores ópticos ("OBA's" mejora el efecto de los abrillantadores ópticos (OBA). Los agentes oxidantes también mejoran el esquema de color. Esto permite la reducción de la cantidad de OBA'S y abrillantadores tales como los tintes azules necesarios para lograr una brillantez y color comparables. Reemplazar algunos de los OBA y tintes con

gl

agentes oxidantes permite a los fabricantes de pulpa y papel reducir los costos de producción y reducir la cantidad total de OBA y tintes presentes, mientras mantienen un nivel aceptable de brillantez en el producto de papel y logran el color objetivo. En algunos casos puede ser posible eliminar totalmente tintes y mantener el color.

De acuerdo con lo anterior, en otra modalidad, se agregan uno o más abrillantadores ópticos ("OBA's") a la pulpa blanqueada o producto de papel.

10 "Los abrillantadores ópticos" son tintes o pigmentos fluorescentes que absorben la radiación ultravioleta y la re-emiten a una mayor frecuencia en el espectro visible (azul), efectuando mediante esto una apariencia blanca brillante en la hoja de papel cuando se
15 agrega a la materia prima de pasta papelera. Los abrillantadores ópticos representativos incluyen, pero no se limitan a, azoles, bifenilos, coumarinas, furanos, abrillantadores iónicos, incluyendo aniónicos, catiónicos y compuestos aniónicos (neutros), tales como los compuestos
20 Eccobrite® y Eccowhite® disponibles de Eastern Color & Chemical Co. (Providence, RI); naftalimidas; pirazenos; estilbenos sustituidos (e.g., sulfonados), tales como del rango de Leucophor® de abrillantadores ópticos disponibles de la Clarian Corporation (Muttenez, Suiza) y Tinopal® de Ciba
25 Specialty Chemicals (Basel, Suiza); sales de tales compuestos

que incluyen pero no se limitan a sales metálicas alcalinas, sales metálicas alcalinotérreas, sales metálicas de transición, sales orgánicas y sales de amonio de tales agentes abrillantadores; y combinaciones de uno o más de los
5 agentes anteriores.

En una modalidad, los abrillantadores ópticos se seleccionan del grupo de OBA's de Tinopal® disulfonatados, tetrasulfonatados y hexasulfonatados.

La dosis de agentes oxidantes, agentes reductores,
10 quelantes y/o abrillantadores ópticos es la cantidad necesaria para lograr la brillantez deseada y la resistencia al amarillamiento de la pulpa blanqueada o producto de papel preparado a partir de la pulpa blanqueada y puede determinarse fácilmente por alguien de habilidad en la
15 técnica en base a las características del agente reductor, quelante o abrillantador óptico, la pulpa o papel a tratarse y el método de aplicación. Los agentes de reducción pueden agregarse al material de pulpa blanqueada antes o después de los agentes oxidantes. Los quelantes y abrillantadores
20 ópticos pueden agregarse antes, después o simultáneamente con los agentes oxidantes o pueden formularse con los agentes oxidantes para agregarse al material de pulpa blanqueada.

La cantidad efectiva de agente oxidante agregada a la pulpa blanqueada o producto de papel es la cantidad de
25 agente oxidante que mejora la brillantez y la resistencia al

41

amarillamiento térmico de la pulpa o papel en comparación a la pulpa o papel que no se trata con los agentes oxidantes. Se describen en la presente métodos para determinar la brillantez y resistencia al amarillamiento térmico.

5 Típicamente, se agrega a la pulpa blanqueada o producto de papel de aproximadamente 0.0005 hasta aproximadamente 2, de manera preferente de aproximadamente 0.05 hasta aproximadamente 0.25 por ciento por peso, en base a la pulpa secada en horno del agente oxidante.

10 Como se anotó arriba, el agente oxidante puede utilizarse en combinación con uno o más agentes reductores. El agente reductor puede agregarse antes o después del agente oxidante. La cantidad efectiva del agente reductor agregada a la pulpa blanqueada o producto de papel es la cantidad de
15 agente reductor que, en combinación con los agentes oxidantes, mejora la brillantez y resistencia al amarillamiento térmico de la pulpa o papel en comparación con la pulpa o papel que no se trata con agentes reductores.

 Típicamente se agrega, de aproximadamente 0.005
20 hasta aproximadamente 2, de manera preferente de aproximadamente 0.05 hasta aproximadamente 0.25 por ciento por peso, en base a la pulpa secada en horno del agente reductor, a la pulpa blanqueada o producto de papel.

 En una aplicación típica se agrega a la pulpa
25 blanqueada o producto de papel, de aproximadamente 0.001

6
4)

hasta aproximadamente 1, preferentemente de aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 0.1 por ciento por peso de fosfonato, fosfato o quelante de ácido carboxílico y/o de aproximadamente 0.002 hasta aproximadamente 0.02 por ciento
5 por peso de quelante de ditiocarbamatos en base a la pulpa secada en horno.

Los abrillantadores ópticos se agregan típicamente en cantidades de aproximadamente 0.005 hasta aproximadamente 2, preferentemente de 0.05 hasta aproximadamente 1 por ciento
10 por peso del abrillantador óptico en base a la pulpa secada en horno.

Los agentes oxidantes, agentes reductores, quelantes y/o abrillantadores ópticos pueden agregarse a la pulpa blanqueada o papel en cualquier punto en el proceso de
15 fabricación de papel o fabricación de papel de seda. Los puntos de adición representativos incluyen, pero no se limitan a (a) a la mezcla de pulpa en la caja de tiempo de preparación; (b) a la pulpa después de la etapa de blanqueado en una caja de almacenamiento, mezcla o transferencia; (c) a
20 la pulpa después del blanqueado, lavado y deshidratado seguido mediante secado en cilindro o por evaporación súbita; (d) antes o después de los limpiadores; (e) antes o después de la bomba de ventilación en la caja de alimentación de la máquina para fabricación de papel; (f) a las aguas de vertido
25 de la máquina para fabricación de papel; (g) al silo o se

46

guarda del todo; (h) en la sección de prensa utilizando, por ejemplo una prensa de encolado, un revestidor o barra de aspersión; (i) en la sección de secado utilizando, por ejemplo una prensa de encolado, un revestidor o barra de aspersión; (j) en el laminador utilizando una caja de oblea; y/o (k) en el papel en un revestidor fuera de la máquina o prensa de encolado; y/o (l) en la unidad de control de rizado.

La ubicación precisa en donde deben agregarse los agentes oxidantes, agentes reductores, quelantes y/o abrillantadores ópticos dependerá del equipo específico involucrado, las condiciones exactas del proceso que se utilizan y lo similar. En algunos casos, los agentes reductores, quelantes y/o abrillantadores ópticos pueden agregarse en una o más ubicaciones para la efectividad óptima.

La aplicación puede ser por cualquier medio utilizado convencionalmente en el proceso de fabricación de papel, incluyendo mediante "alimentación dividida" por medio de lo cual una porción del agente de reducción, quelante y/o abrillantador óptico se aplica en un punto en el proceso de fabricación de papel, por ejemplo en la pulpa o una hoja húmeda (antes de los secadores) y la porción restante se agrega en un punto subsecuente por ejemplo en la prensa de encolado.

En una modalidad, los agentes oxidantes se aplican al material de pulpa blanqueada en una pasta papelera delgada. Para propósitos de esta modalidad, "pasta papelera delgada" significa una solución de pasta papelera que tiene
5 una consistencia de menos de aproximadamente 5% en base a los sólidos secos.

En una modalidad, los agentes oxidantes se aplican al material de pulpa blanqueada en una pasta papelera gruesa, en donde "pasta papelera gruesa" significa una solución de
10 pasta papelera que tiene una consistencia de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 30% en base a los sólidos secos.

En una modalidad, los agentes oxidantes se aplican a una hoja húmeda.

En una modalidad, los agentes oxidantes se aplican
15 en la prensa de encolado.

Los activadores, quelantes y/o abrillantadores ópticos pueden agregarse a la culpa blanqueada o el producto de papel antes, después o simultáneamente con el agente oxidante y entre sí. Cualquier agente reductor debe
20 agregarse antes o después del agente oxidante.

En una aplicación representativa que utiliza los agentes reductores y abrillantadores ópticos, los agentes reductores pueden agregarse al material de pulpa blanqueada antes o después de los abrillantadores ópticos, por ejemplo
25 en la caja de mezcla o en la pasta papelera delgada.

50

En una aplicación alternativa, los agentes oxidantes, abrillantadores ópticos y quelantes pueden agregarse al material de pulpa blanqueada en la caja de almacenamiento, mezcla o transferencia, en una pasta papelera delgada o en el extremo húmedo y en la prensa de encolado, en donde la dosis relativa de abrillantadores ópticos agregados en el extremo húmedo se reduce y la dosis relativa de abrillantadores ópticos en la prensa de encolado se incrementa en base a la mayor respuesta observada de los
5
10
15
20
25
abrillantadores ópticos en la prensa de encolado cuando se utiliza en combinación con agentes oxidantes como se describe en la presente. Un oxidante preferido para el uso en la prensa de encolado es el ácido peracético.

El solicitante también ha descubierto que la
15
20
25
adición de agentes oxidantes y abrillantadores ópticos a la pasta papelera gruesa mejora la brillantez del material de pulpa blanqueada, mejora la estabilidad de la brillantez del extremo húmedo e incrementa la fluorescencia del abrillantador óptico ("Activación OBA") en comparación con la adición de oxidante a la pasta papelera gruesa seguido por la adición de OBA a la pasta papelera delgada. Los agentes oxidantes pueden agregarse a la pasta papelera gruesa antes, después o simultáneamente con los abrillantadores ópticos. Los agentes oxidantes también pueden formularse con los
25
abrillantadores ópticos por la adición a la pasta papelera

gruesa. Un agente oxidante preferido de acuerdo con esta modalidad es el ácido peracético.

Los oxidantes también pueden formularse con cualquier quelante, abrillantador óptico y/o activador en un solo producto para la aplicación al material de pulpa blanqueada. Una formulación representativa comprende el agente oxidante, uno o más activadores y opcionalmente uno o más quelantes.

Una formulación alternativa comprende uno o más agentes oxidantes y uno o más abrillantadores ópticos. Esta formulación puede aplicarse a una hoja de papel húmeda tal como se encuentra o mezclada en una solución de encolado de superficie para la aplicación a la hoja de papel húmeda. La formulación también puede aplicarse en la prensa de encolado.

Los agentes oxidantes, agentes reductores, quelantes y/o abrillantadores ópticos también pueden utilizarse en combinación con uno o más ácidos policarboxílicos parcialmente neutralizados, preferentemente ácidos policarboxílicos tales como ácido poliacrílico $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$, en donde n es de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 50,000. El ácido policarboxílico puede neutralizarse al pH objetivo, (típicamente 5-6 como se trata abajo) con álcali tal como hidróxido de sodio.

Los agentes oxidantes, agentes reductores,

quelantes y abrillantadores ópticos y policarboxilatos pueden utilizarse además de otros aditivos convencionalmente utilizados en la fabricación de papel para mejorar una o más propiedades del producto de papel terminado, ayudando en el
5 proceso de fabricación del papel en si o ambos. Estos aditivos se caracterizan en general como aditivos ya sea funcionales o aditivos de control.

Los aditivos funcionales típicamente son los aditivos que se utilizan para mejorar o impartir ciertas
10 propiedades específicamente deseadas al producto de papel final e incluyen pero no se limitan a agentes abrillantadores, tintes, cargas, agentes de encolado, almidones y adhesivos.

Los aditivos de control son aditivos incorporados
15 durante el proceso de fabricación del papel a fin de mejorar el proceso general sin afectar significativamente las propiedades físicas del papel. Los aditivos de control incluyen biocidas, auxiliares de retención, desespumantes, agentes de control de pH, agentes de control de separación y
20 auxiliares de drenado. El papel y los productos de papel hechos utilizando el proceso de la presente invención pueden contener uno o más aditivos funcionales y/o aditivos de control.

Los pigmentos y tintes imparten color al papel.
25 Los tintes incluyen compuestos orgánicos que tienen sistemas

conjugados de doble enlace; compuestos azo, compuestos azo metálicos, antraquinonas, compuestos de triarilo, tales como triarilmetano; quinolina y compuestos relacionados; tintes
5 sulfonato, utilizados con raciones orgánicas tales como alumbre); tintes básicos (tintes orgánicos catiónicos que contienen grupos amina funcionales); y tintes directos (tintes de tipo ácido que tienen altos pesos moleculares y una afinidad directa, específica para celulosa); así como
10 combinaciones de los compuestos de tinte adecuados de la lista anterior. Los pigmentos son minerales finamente divididos que pueden ser ya sea blancos o coloreados. Los pigmentos que se utilizan más comúnmente en la industria de la fabricación de papel son arcilla, carbonato de calcio y
15 dióxido de titanio.

Se agregan cargas al papel para incrementar la opacidad y la brillantez. Las cargas incluyen pero no se limitan a carbonato de calcio (calcita); carbonato de calcio precipitado (PCC); sulfato de calcio (incluyendo las diversas
20 formas hidratadas); aluminato de calcio; óxidos de zinc; silicatos de magnesio tales como talco; dióxido de titanio (TiO_2), tales como anatasa o rutilo; arcilla o caolín, que consiste de SiO_2 hidratado y Al_2O_3 ; arcilla sintética; mica, vermiculita; agregados inorgánicos; perlita; arena; grava;
25 piedra arenisca; perlas de vidrio, aerogeles, xerogeles;

seagel (gel de agar de emulsión segura); ceniza volátil; alúmina; microesferas; esferas huecas de vidrio; esferas porosas de cerámica; corcho; semillas; polímeros de bajo peso; xonotlita (un gel de silicato de calcio cristalino);
5 piedra pómez; roca exfoliada; productos de desperdicio de concreto; partículas de cemento hidráulico parcialmente hidratadas o no hidratadas; y tierra diatomácea, así como combinaciones de tales compuestos.

Los agentes de encolado se agregan al papel durante
10 el proceso de fabricación para ayudar en el desarrollo de la resistencia a la penetración de líquidos a través del papel. Los agentes de encolado pueden ser agentes de encolado internos o agentes de encolado externos (superficie) y pueden utilizarse para el encolado duro, encolado débil o ambos
15 métodos de encolado. Más específicamente, los agentes de encolado incluyen resina, resina precipitada con alumbre ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); ácido abiético y homólogos de ácido abiético tales como ácido neoabiético y ácido levopimárico; ácido esteárico y derivados de ácido esteárico; carbonato de
20 zirconio de amonio; silicona y compuestos que contienen silicona, tales como RE-29 disponible de GE-OSI y SM-8715, disponible de Dow Corning Corporation (Midland, MI); fluoroquímicos de la estructura general $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{R}$, en donde R es aniónico, catiónico u otro grupo funcional, tal como
25 Gortex; dímero de alquilcetena (AKD), tales como Aquapel 364,

Aquapel (I 752 Heron) 70, Hercon 79, Precise 787, Precise 2000 y Precise 3000, todos los cuales se encuentran comercialmente disponibles de Hercules, Incorporated (Willmington, DE); y anhídrido succínico de alquilo (ASA);
5 emulsiones de ASA o AKD con almidón catiónico; ASA que incorpora alumbre; almidón; almidón de hidroximetilo; carboximetilcelulosa (CMC); alcohol de polivinilo; metil celulosa; alginatos; ceras; emulsiones de cera; y combinaciones de tales agentes de encolado.

10 El almidón tiene muchos usos en la fabricación de papel. Por ejemplo, funciona como un agente de retención, agente de resistencia en seco y agentes de encolado de superficie. Los almidones incluyen pero no se limitan a amilosa; amilopectina; almidones que contienen varias
15 cantidades de amilosa y amilopectina, tales como 25% de amilosa y 75% de amilopectina (almidón de maíz) y 20% de amilosa y 80% de amilopectina (almidón de papa); almidones enzimáticamente tratados; almidones hidrolizados; almidones calentados, también conocidos en la técnica como "almidones
20 empastados"; almidones catiónicos, tales como los que resultan de la reacción de un almidón con una amina terciaria para formar una sal de amonio cuaternaria; almidones aniónicos; almidones anfóliticos (que contienen tanto funcionalidades catiónicas como aniónicas); celulosa y
25 compuestos derivados de celulosa y combinaciones de estos

compuestos.

El método de esta invención produce productos de papel con una superficie brillante. Además, la composición novedosa protege adicionalmente el papel de la decoloración a
5 largo plazo durante el uso regular.

Lo anterior puede entenderse mejor mediante la referencia a los siguientes ejemplos, los cuales se presentan para propósitos de ilustración y no se pretende limitar el alcance de la invención.

10 EJEMPLOS

En estos ejemplos, se agregó suficiente hidróxido de sodio acuoso al 50% para lograr el pH apropiado para el agente o la composición a probarse. Todos los porcentajes en
15 estos ejemplos se dan sobre la base de pulpa seca en por ciento por peso.

En estos ejemplos, los siguientes términos tendrán el significado indicado.

Br para la brillantez ISO R457 (TAPPI 525); Ye para amarillamiento E313; WI para blancura E313; TMP para pulpa
20 termomecánica; CTMP para pulpa químio-termomecánica; RMP para pulpa mecánica por refino; OBA para abrillantador óptico;
EDTA para $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, ácido
etilendiaminatetraacético; DTPA para
 $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, ácido
25 dietilentriaminaopentaacético; DTPA para

65

$\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2]_2$, ácido dietilen-triamina-pentametilen fosfónico; PAA para ácido peracético.

Tratamiento

Las hojas de prueba se hicieron de pulpa blanqueada
5 y se utilizaron después en los experimentos, en los cuales se
aplicaron los agentes reductores ya sea sobre una hoja húmeda
(antes o después de la prensa) antes del secado por tambor o
después del secado por tambor (temperatura durante el secado
por tambor: 100 °C). La tercera opción fue la aplicación de
10 alimentación dividida. La aplicación de encolado de
superficie fue seguida por una o más rondas en un secador de
tambor.

La carga de la solución de Agente o Composición de
prueba se determinó en base al peso seco de la muestra de
15 pulpa. Las soluciones de Agente o Composición se aplicaron
utilizando una varilla, tan uniformemente como fue posible,
como soluciones en agua. Las hojas de prueba se secaron
utilizando un secador de tambor de laboratorio bajo
condiciones uniformes (una ronda).

20 Las hojas de prueba se hicieron utilizando (a) un
embudo Buchner (pulpa 5 g o.d., Ø15 cm; prensado y secado por
aire) y (b) molde de hoja de prueba Noble & Wood (8 pulgadas
cuadradas, 60 g/m²). La brillantez se midió utilizando
instrumentos Elrepho y Technidyne.

25 Equipo de Prueba

66

Secador de tambor de laboratorio.

"Elrepho 3000", "Technidyne Color Touch 2 (Modelo ISO)" u otros instrumentos para mediciones de brillantez.

5 Espectrómetro de fluorescencia Hitachi F-4500 u otro instrumento para mediciones de intensidad de fluorescencia relativa.

Micropipeta.

Equipo de aplicación de encolado de superficie (almohadilla y varilla de aplicación de medida 3).

10 Humedad ambiental constante (23°C, 50% de humedad).

Baño María/termostato que acomoda una caja flotante de plástico con muestras de papel.

Cubeta de aplicación de 100 ml para el método de impregnación.

15 Procedimiento de Aplicación de Superficie Seca (Encolado de Superficie, Método de Impregnación)

1. Preparar una hoja de prueba de 8 x 8 pulgadas de acuerdo con el procedimiento estándar. El peso seco objetivo es 2.5 g. Pasar las hojas de prueba húmedas a
20 través de un ciclo sobre el secador de tambor.

2. Cortar una tira de 1/8 de la hoja (0.31 g).

3. En un tubo de pruebas de 50 ml, preparar soluciones de almidón pre-cocido (si es necesario) y soluciones de compuesto de agentes reductores en base a la
25 tasa de recolección predeterminada y la dosis objetivo.

4. Sumergir la tira de papel en la solución durante 10 segundos, dejar escurrir durante 35 segundos y después pasarla a través de la prensa.

5. Secar en tambor la hoja de prueba y equilibrar a temperatura ambiente.

6. Medir la brillantez y el amarillamiento.

Procedimiento de Aplicación de Pulpa:

Los químicos se agregaron directamente a la pulpa (pasta papelera delgada, o pasta papelera gruesa) y se
10 mezclaron con la pulpa en bolsas selladas. En un procedimiento de aplicación de pulpa para la mejora de OBA se agregaron los químicos directamente a la pulpa de papel Kraft blanqueada a 20% de consistencia, se mezclaron con la pulpa en bolsas selladas y se mantuvieron a 45-80°C durante 30 min.
15 La pulpa se diluyó hasta 5% de consistencia, se agregó el OBA, se mezcló con la pulpa y la mezcla se mantuvo a 50°C durante 20 min. Después la mezcla se diluyó adicionalmente y las hojas de prueba se prepararon de acuerdo con el procedimiento estándar. El OBA se agregó como un producto
20 comercial.

1. Aplicación combinada de un oxidante y OBA en solución de encolado de superficie.

Tabla 1

papel kraft de madera blanda, hojas de prueba secadas en
tambor, aplicación de escolado de superficie en almidón (4.4%
5 en papel) .

	Tratamiento	Br	Ganancia de Br Vs. Control	Activación OBA
	Control	85.5		
10	0.25% Tinopal ABP-A (OBA)	90.2	4.7	
	0.375% 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
15	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
	0.041% NaClO	85.6	0.1	
	0.041% NaClO + 0.25% OBA	90.7	5.2	0.5
	0.5% OBA	94.2	8.7	
20	0.25% NaH ₂ PO ₄ + 0.5% OBA	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

Hemos descubierto que los abrillantadores ópticos
pueden combinarse con mejoradores del desempeño del oxidante
25 en una solución de encolado de superficie. En general, los

abrillantadores ópticos pueden reaccionar con oxidantes. Sin embargo, encontramos que las condiciones del proceso de encolado de superficie son suficientemente moderadas para evitar que esto suceda. Diferentes oxidantes afectan positivamente el desempeño de los abrillantadores ópticos.

2. Aplicación de varios oxidantes en pulpa papelera gruesa (OBA se aplica después de la dilución de la pasta papelera)

Tabla 2

Papel kraft de madera blanda, hojas de prueba secadas en tambor. Etapa 1 - 10% de consistencia; 60C, 1 hora, Etapa II - 4% de consistencia, 60C, 20 min.

	Tratamiento	Br	Ganancia de Br Vs. Control	Activación OBA
15	Control	84.9		
	0.374% Tinopal ABP-A (OBA)	96.9	12.0	
	0.50% Persulfato de amonio	84.8	0.0	
	0.50% Persulfato de amonio+ 0.374% OBA	97.2	12.3	0.2
	0.50% Percarbonato de sodio	86.1	1.3	
20	0.50% Percarbonato de sodio + 0.374% OBA	98.5	13.6	1.5
	0.50% Perborato de sodio	85.6	0.8	
	0.50% Perborato de sodio + 0.372% OBA	98.1	13.2	1.2
	0.50% Clorosulfamato	84.5	-0.4	
	0.50% Clorosulfamato+ 0.372% OBA	97.3	12.4	0.3
25	Control-sin incubación	84.4		

En este ejemplo, se aplican diferentes oxidantes en la pasta papelera gruesa seguidos por la aplicación de un OBA en una pasta papelera más diluida durante el proceso de fabricación de papel. Varios oxidantes muestran un efecto
5 sinérgico con un abrillantador óptico.

3. Efecto sinérgico de un pre-tratamiento oxidativo sobre abrillantadores ópticos

Tabla 3

10 Papel kraft de madera dura, hojas de prueba secadas al aire. Etapa I, aplicación de oxidante - 10% de consistencia; 60°C, 3 horas, Etapa II, aplicación de OBA - 4% de consistencia, 60°C, 20 min. (con o sin OBA, Tinopal ABP-A).

15

Oxidante	Dosis, % Activos ¹	Ganancia de Br Vs. OBA
NaOCl/NaBr/ácido sulfámico 1:1.5:2	0.075	4.2
Monocloramina	0.075	2.3
Hipoclorito de sodio/dimetilidantoina 1:1	0.075	2.9
Hipoclorito de sodio/urea 1:1	1.1 - 1.6	6.7

20 ¹ El % de activos se determinó al medir el cloro residual total en una muestra diluida de acuerdo con el Método EPA 330.5

Tabla 4

Papel kraft de madera dura, hojas de prueba secadas al aire.
25 Etapa I, aplicación de oxidante - 10% de consistencia; 60°C,

3 horas. Etapa II, aplicación de OBA - 4% de consistencia, 60C, 20 min. (con o sin OBA, Tinopal ABP-A).

5

Oxidante	Dosis, % Activos ¹	Ganacia de Br Vs. control (sin OBA)	Ganacia de Br Vs. OBA
NaOCl/NaBr/ácido sulfámico 1:1.5:2	0.015	0.8	3.0
NaOCl/urea 1:1	0.015	1.1	2.0

10 ¹ El % de activos se determinó al medir el cloro residual total en una muestra diluida de acuerdo con el Método EPA 330.5

15 Los datos mostrados en las Tablas 3 y 4 muestran el efecto significativo de los diferentes oxidantes como activadores OBA. Es especialmente interesante la mejora significativa documentada en el desempeño de OBA en ausencia de blanqueado real con PAA.

4. Aplicación de peróxido de hidrógeno activado

20

Tabla 5

Papel kraft de madera dura, hojas de prueba secadas al aire. Etapa I, aplicación de oxidante - 10% de consistencia; 60°C, 3 horas. Etapa II, aplicación de OBA - 4% de consistencia, 60C, 20 min. (con o sin OBA, Tinopal ABP-A).

25

62

5

Oxidante	Ganancia Br Vs. OBA
0.12% H ₂ O ₂	0.2
0.12% H ₂ O ₂ + 0.79% tetraacetiletilendiamina	1.7
0.12% H ₂ O ₂ + 0.5% fosfato monosódico	1.8
0.12% H ₂ O ₂ + 0.05 molibdato de amonio	1.0

Tabla 6

10 Papel kraft de madera dura, hojas de prueba secadas al aire. Etapa I, aplicación de oxidante - 10% de consistencia; 60°C, 3 horas. Etapa II, aplicación de OBA - 4% de consistencia, 60C, 20 min. (con o sin OBA, Tinopal ABP-A).

15

Oxidante	Ganancia Br Vs. OBA
0.0375% H ₂ O ₂	0.5
0.0375% H ₂ O ₂ + 0.5% fosfato monosódico	3.1
0.0375% H ₂ O ₂ + 0.25% fosfato monosódico	2.6

Tabla 7

20 Papel kraft de madera dura, hojas de prueba secadas al aire. Etapa I, aplicación de oxidante - 10% de consistencia; 60°C, 3 horas. Etapa II, aplicación de OBA - 4% de consistencia, 60C, 20 min. (con o sin OBA, Tinopal ABP-A).

25

5

Oxidante	Ganancia de Br 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

¹Estabilizador de peróxido con base en DTMPA, disponible de Nalco Company, Naperville, IL.

10

Los datos mostrados en las Tablas 5-7 ilustran diferentes formas de activar el peróxido de hidrógeno que da como resultado su desempeño significativamente mejorado en el proceso.

15

5. Aplicación de composiciones oxidantes en pulpa papelera gruesa y delgada; aplicación de composiciones oxidantes en pulpa papelera gruesa junto con un OBA.

Tabla 8

20

Pulpa alcalina de madera dura, hojas de prueba secadas en tambor. Etapa I, aplicación de oxidante - 10% de consistencia; 60°C, 3 horas. Etapa II, aplicación de OBA - 4% de consistencia, 60C, 20 min. (con o sin OBA, Tinopal ABP-A).

25

64

5	Oxidante	Ganancia Br Vs. OBA, 4% de Consistencia	Ganancia Br Vs. OBA, 10% de Consistencia
	NaOCl/NaBr/ácido sulfámico 1:1.5:2 (0.0125% activos)	0.2	1.1
	0.09% H ₂ O ₂ + 0.3% fosfato monosódico	0.5	1.0

La Tabla 8 ilustra la aplicación de la química oxidativa sobre la pulpa de menor (4%) y mayor (10%) de consistencia (madera dura, 0.35% OBA como producto).

Tabla 9

Madera dura, hojas de prueba secadas en tambor.

15	Oxidante	Ganancia Br Vs. OBA, 0.45% OBA, agregado junto con el oxidante al 10% de consistencia	Ganancia Br Vs. OBA, el oxidante agregado al 10% de consistencia; 0.45% OBA agregado más tarde al 4% de consistencia (30 min, 60C)
	Pulpa #1, alcalina		
20	0.019% PAA	0.8	0.4
	Pulpa # 2 papel Kraft		
	0.019% PAA	1.8	
	0.038% PAA	2.4	
	0.075% PAA	2.5	

25

65

La Tabla 9 ilustra el desempeño de la química oxidativa cuando OBA y el oxidante se aplican juntos en la pasta papelera gruesa (10% de consistencia). Para comparación, se da un ejemplo de la menor ganancia lograda
5 cuando los químicos se aplican consecutivamente.

Aunque la presente invención se describe arriba en relación con modalidades representativas o ilustrativas, estas modalidades no se proponen para ser exhaustivas o limitar la invención. Más bien, la invención se propone para
10 cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes incluidas dentro de su espíritu y alcance, como se define por las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material de pulpa blanqueada que tiene brillantez mejorada y resistencia mejorada al amarillamiento térmico, que comprende:

- 5 i) proporcionar material de pulpa blanqueada; y
- ii) poner en contacto el material de pulpa blanqueada con una cantidad efectiva de uno o más agentes oxidantes excluyendo peroxiácidos orgánicos.

2. El método de la reivindicación 1, que
10 comprende además poner en contacto el material de pulpa blanqueada con uno o más abrillantadores ópticos, uno o más quelantes, o uno o más agentes reductores, o combinaciones de los mismos.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el
15 material de pulpa blanqueada se selecciona del grupo que consiste de pulpa virgen, pulpa reciclada, pulpa de papel Kraft, pulpa de sulfito, pulpa mecánica, cualquier combinación de tales pulpas, papel reciclado, papel de seda y cualquier papel o productos de papel hechos de tales pulpas o
20 combinaciones de las mismas.

4. El método de la reivindicación 1, en donde el agente oxidante se aplica en combinación con uno o más activadores.

5. El método de la reivindicación 1, en donde los
25 agentes oxidantes se seleccionan del grupo que consiste de

peróxido de hidrógeno, peróxidos inorgánicos, superóxidos y peróxido-superóxidos, peroxiácidos inorgánicos y sales de los mismos, peroxihidratos, peróxidos orgánicos solubles en agua, nitrosodisulfatos, hipocloritos, hipobromitos, cloritos, 5 cloratos, bromatos, percloratos, dióxido de cloro, cloroaminas, cloroamidas, clorosulfamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromosulfamidas, ácido clorosulfónico, ácido bromosulfónico y cloro.

6. El método de la reivindicación 1, en donde el 10 agente oxidante se selecciona del grupo que consiste de peróxido de hidrógeno, peróxido de hidrógeno activado, hipocloritos, hipobromitos, cloroaminas, cloroamidas, clorosulfamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromosulfamidas, ácido clorosulfónico y ácido bromosulfónico.

15 7. El método de la reivindicación 2, en donde el agente reductor se selecciona del grupo que consiste de fosfinas sustituidas, sulfitos, bisulfitos y metabisulfitos.

8. El método de la reivindicación 2, en donde el 20 quelante se selecciona del grupo que consiste de fosfonatos orgánicos, fosfatos, ácidos carboxílicos, sales y cualquiera de los miembros anteriores y cualquier combinación de los mismos.

9. El método de la reivindicación 2, en donde los 25 abrillantadores ópticos se seleccionan de derivados de estilbeno disulfonados, tetrasulfonados o hexasulfonados.

10. El método de la reivindicación 2, en donde el quelante se selecciona del grupo que consiste de ácido dietilen-triamina-pentametilen fosfónico (DTMPA) y sales del mismo, ácido dietilentriaminapentaacético (DTPA) y sales del mismo y ácido etilendiaminatetraacético (EDTA) y sales del mismo.

11. El método de la reivindicación 1, en donde los agentes oxidantes se aplican al material de pulpa blanqueada en una pasta papelera delgada o en una pasta papelera gruesa.

10 12 Un método para fabricar un producto de papel que tiene brillantez mejorada y resistencia al amarillamiento térmico mejorada que comprende:

i) proporcionar pulpa blanqueada;

15 ii) formar una suspensión de pasta papelera acuosa que comprende la pulpa blanqueada;

iii) drenar la suspensión de pasta papelera para formar una hoja; y

iv) secar la hoja,

en donde

20 a) se agrega una cantidad efectiva de uno o más agentes oxidantes excluyendo peroxiacidos orgánicos a la pulpa blanqueada o a la suspensión de pasta papelera, o

b) se agrega una cantidad efectiva de uno o más agentes oxidantes incluyendo peroxiacidos orgánicos sobre la
25 hoja.

13. El método de la reivindicación 12, que comprende además agregar uno o más quelantes, uno o más agentes abrillantadores ópticos, uno o más agentes reductores o combinaciones de los mismos, a la pulpa blanqueada, la
5 suspensión de pasta papelera o sobre la hoja.

14. El método de la reivindicación 13, en donde el quelante se selecciona del grupo que consiste de fosfonatos orgánicos, fosfatos, ácidos carboxílicos, sales de cualquiera de los miembros anteriores y cualquier combinación de los
10 mismos.

15. El método de la reivindicación 13, en donde los abrillantadores ópticos se seleccionan a partir de derivados de estilbeno disulfonados, tetrasulfonados o hexasulfonados.

16. El método de la reivindicación 13, en donde el quelante se selecciona del grupo que consiste de ácido dietilen-triamina-pentametilen fosfónico (DTMPA) y sales del mismo, ácido dietilentriaminapentaacético (DTPA) y sales del mismo y ácido etilendiaminatetraacético (EDTA) y sales del
20 mismo.

17. El método de la reivindicación 13, en donde el agente reductor se selecciona del grupo que consiste de fosfinas, fulfitos, bisulfitos y metabisulfitos sustituidas.

18. El método de la reivindicación 12, en donde
25 los agentes oxidantes se seleccionan del grupo que consiste

70

de peroxido de hidrogeno, peroxiácidos orgánicos, peróxidos inorgánicos, superoxidos y peroxido-superoxidos, peroxiácidos inorgánicos y sales de los mismos, peroxihidratos, peróxidos orgánicos solubles en agua, nitrosodisulfonatos, 5 hipocloritos, hipobromitos, cloritos, cloratos, bromatos, percloratos, dióxido de cloro, cloroaminas, cloroamidas, clorosulfamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromosulfamidas, ácido clorosulfónico, ácido bromosulfónico y cloro.

19. El método de la reivindicación 12, en donde 10 los agentes oxidantes se seleccionan del grupo que consiste de peroxido de hidrogeno, peroxido de hidrogeno activado, ácido peracético, hipocloritos, hipobromitos, cloroaminas, cloroamidas, clorosulfamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromosulfamidas, ácido clorosulfónico, ácido bromosulfónico.

15 20. El método de la reivindicación 12, en donde los agentes oxidantes se agregan sobre una hoja húmeda o se agregan al material de pulpa blanqueada en la prensa encoladora.

21. El método de la reivindicación 20, en donde el 20 agente oxidante es ácido peracético.

22. El método de la reivindicación 21, que comprende además agregar uno o más abrillantadores ópticos al material de pulpa blanqueada en la prensa encoladora.

23. Un método para fabricar un producto de papel 25 que tiene brillantez y resistencia al amarillamiento térmico

71

mejoradas que comprende:

- i) proporcionar pulpa blanqueada;
- ii) formar una suspensión de pasta papelera gruesa acuosa que comprende la pulpa blanqueada;
- 5 iii) agregar una cantidad efectiva de uno o más oxidantes y uno o más abrillantadores ópticos a la pasta papelera gruesa.
- iv) diluir la suspensión de pasta papelera gruesa acuosa para formar una suspensión de pasta papelera delgada;
- 10 v) drenar la suspensión de pasta papelera delgada para formar una hoja; y
- vi) secar la hoja.

24. El método de la reivindicación 23, en donde el agente oxidante es ácido peracético.

RESUMEN

Se identifican composiciones y procesos oxidativos que preservan y mejoran la brillantez y mejoran el color de la pulpa o papel cuando se aplican durante las diferentes etapas del proceso de fabricación de papel. La composición y método oxidativos mantienen y/o mejoran la brillantez, evitan el amarillamiento y mejoran el desempeño de los productos de papel. Utilizados en combinación con abrillantadores ópticos y/o quelantes, los agentes oxidantes producen un efecto sinérgico no previamente identificado en el proceso de fabricación de papel.



SPRINGFIELD, ILLINOIS

APOSTILLE

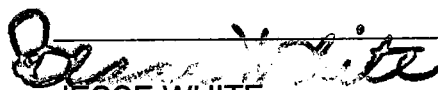
(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document
3. has been signed by SHERRY A. BINETTI
4. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC, DUPAGE COUNTY
5. bears the seal/stamp of STATE OF ILLINOIS

Certified

6. Springfield, Illinois
7. JANUARY 29, 2009
8. by the Secretary of State, State of Illinois
9. No. S09 DL10379
10. Seal/Stamp: Signature:




JESSE WHITE
SECRETARY OF STATE
STATE OF ILLINOIS



74

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo(nosotros), abajo firmado (s)/ I (we), the undersigned:

NALCO COMPANY

Domiciliado (s) en / Domiciled at:

1601 W. Diehl Road, Naperville, Illinois 60563-1198, USA

Por el presente nombro a: Mauricio Jaramillo Campuzano T.P. 74.555 and/or Paula Samper Salazar T.P. 56.190 and / or Patricia Arrazola Bustillo and/or José Luis Suarez Parra domiciliados en Bogotá, Colombia para que en obediencia a lo dispuesto por el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, actúen en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me (os) representen ante cualesquiera entidades o personas ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseññas, denominaciones de origen, nombres de dominio, registros sanitarios, variedades vegetales y registros de todo tipo ante el ICA (Instituto Colombiano Agropecuario); su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria, y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, acciones de infracciones, protección del consumidor, oposiciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, acciones administrativas o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos.

In due compliance with the terms of paragraph 1st of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint Mauricio Jaramillo Campuzano T.P. 74.555 and/or Paula Samper Salazar T.P. 56.190 and / or Patricia Arrazola Bustillo and/or José Luis Suarez Parra domiciled at Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of the court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or temporal or definitive impediment.

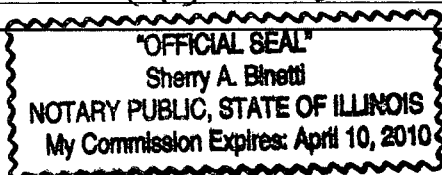
In addition, we grant a Power of Attorney to obtain protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, especially those administrative, administrative contentious and judicial, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, denominations of origin, domain names, public health registrations, vegetal varieties and all kind of registrations before the ICA (Instituto Colombiano Agropecuario); its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition protection, to the consumer, oppositions, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, custom procedures, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy / Given and signed this December 23, 2008 (Date)

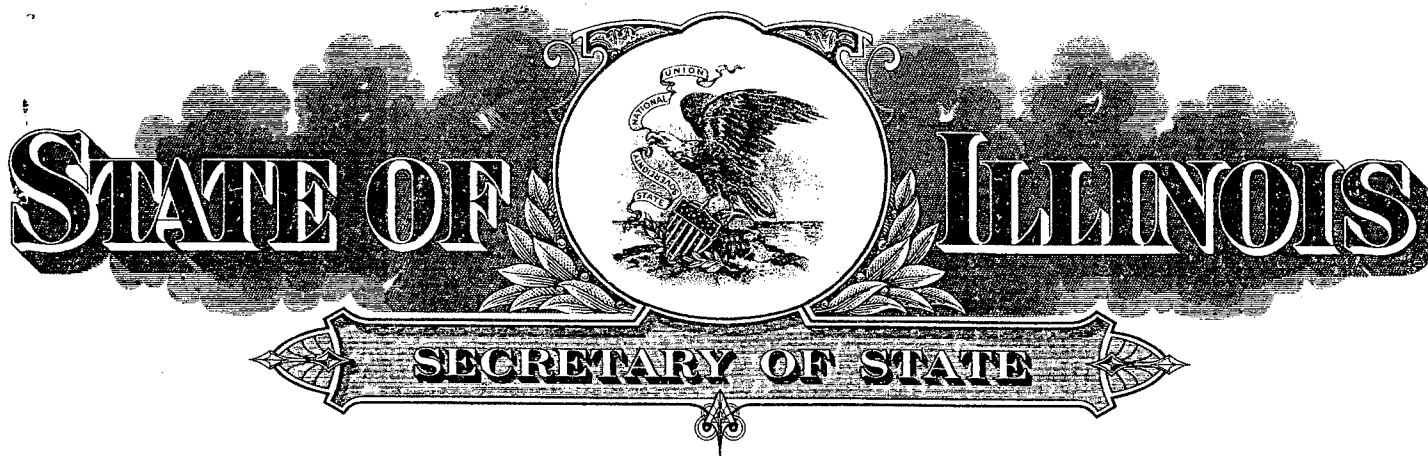
En/in Naperville, Illinois USA (Location signed)

Por/by Michael B. Martin, Chief IP Counsel (Print name of person signing)

Firma /Signature Michael B. Martin (Signature)



Sherry A. Binetti
NOTARY PUBLIC



SPRINGFIELD, ILLINOIS

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by SHERRY A. BINETTI

3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC, DUPAGE COUNTY

4. bears the seal/stamp of STATE OF ILLINOIS

Certified

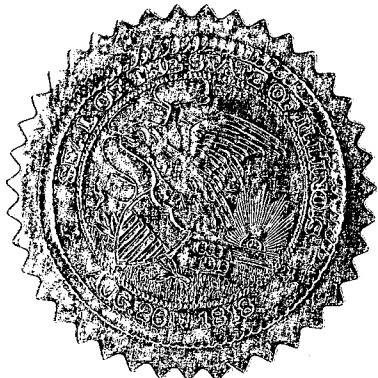
5. Springfield, Illinois

6. JANUARY 29, 2009

7. by the Secretary of State, State of Illinois

8. No. S09 DL10380

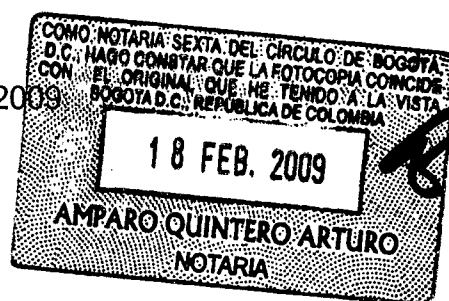
9. Seal/Stamp:



10. Signature:

Jesse White

JESSE WHITE
SECRETARY OF STATE
STATE OF ILLINOIS



70

INDUSTRIA Y COMERCIO DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE NUEVAS CREACIONES
CESIÓN DE INVENCION

DOCUMENTO DE TRASPASO

Yo, (nosotros), abajo firmado (s)

Domiciliado (s) en

Aquí llamado(s) CEDENTE, son los inventores (s)
de la invención denominada

ASSIGNMENT DOCUMENT

I (we), the undersigned:

Katherine M. BROADUS

Domiciled at:

95 St. Croix St., Aurora, Illinois 60504, USA

Hereinafter the inventor(s) of the following
invention:

IMPROVED COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PAPER PRODUCTION

declara(n) por el presente instrumento que cede(n)
dicha invención a:

(aquí llamada la CESIONARIA). Por el presente
acto, la CESIONARIA acepta dicho traspaso.

Dado y firmado hoy

en

Declares by this document that assigns the
mentioned invention to:

NALCO COMPANY

Domiciled at:

1601 W. Diehl Road, Naperville, Illinois 60563-1198,
USA

Which in this document will be called the
ASSIGNEE. The ASSIGNEE accepts the said
assignment.

Given and signed this (date)

December 29, 2008

In (location)

Naperville

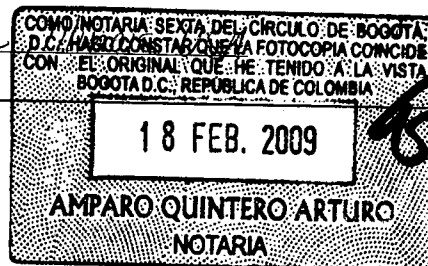
Cedente / Assignor

Katherine M. Broadus

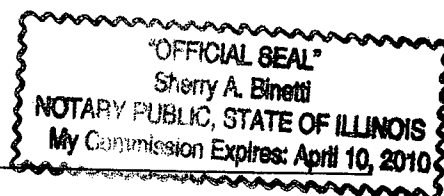
Cesionario / Assignee

Landsman

Stephen N. Landsman, Vice President



Sherry A. Binetti
NOTARY PUBLIC





SPRINGFIELD, ILLINOIS

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by SHERRY A. BINETTI

3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC, DUPAGE COUNTY

4. bears the seal/stamp of STATE OF ILLINOIS

Certified

5. Springfield, Illinois

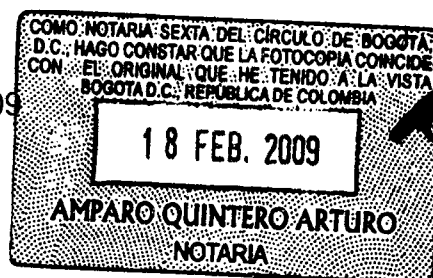
6. JANUARY 29, 2009

7. by the Secretary of State, State of Illinois

8. No. S09 DL10382

9. Seal/Stamp:

10. Signature:



Jesse White

JESSE WHITE
SECRETARY OF STATE
STATE OF ILLINOIS



UPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DE COLOMBIA
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
CESIÓN DE INVENCION

DOCUMENTO DE TRASPASO	ASSIGNMENT DOCUMENT
Yo, (nosotros), abajo firmado (s)	I (we), the undersigned:
Domiciliado (s) en	Prasad Y. DUGGIRALA
Aquí llamado(s) CEDENTE, son los inventores (s) de la invención denominada	Domiciled at: 2403 Sisters Court, Naperville, Illinois 60564, USA
	Hereinafter the inventor(s) of the following invention:

IMPROVED COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PAPER PRODUCTION

declara(n) por el presente instrumento que cede(n) dicha invención a:	Declares by this document that assigns the mentioned invention to:
(aquí llamada la CESIONARIA). Por el presente acto, la CESIONARIA acepta dicho traspaso.	NALCO COMPANY
Dado y firmado hoy	Domiciled at:
_____	1601 W. Diehl Road, Naperville, Illinois 60563-1198, USA
en	Which in this document will be called the ASSIGNEE. The ASSIGNEE accepts the said assignment.
_____	Given and signed this (date)
	<u>December 29, 2008</u>
	In (location)
	<u>Naperville,</u>

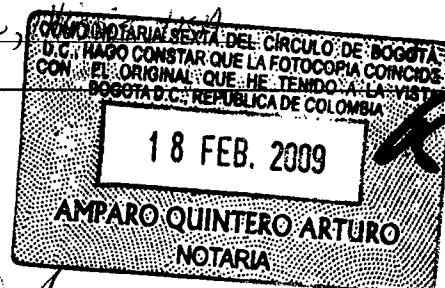
Cedente / Assignor

Prasad Y. Duggirala

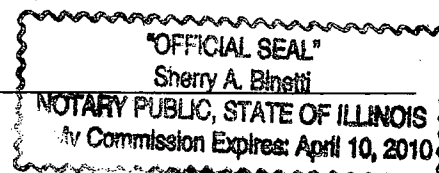
Cesionario / Assignee

Stephen N. Landsman

Stephen N. Landsman, Vice President



Sherry A. Binetti
NOTARY PUBLIC





SPRINGFIELD, ILLINOIS

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by SHERRY A. BINETTI

3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC, DUPAGE COUNTY

4. bears the seal/stamp of STATE OF ILLINOIS

Certified

5. Springfield, Illinois

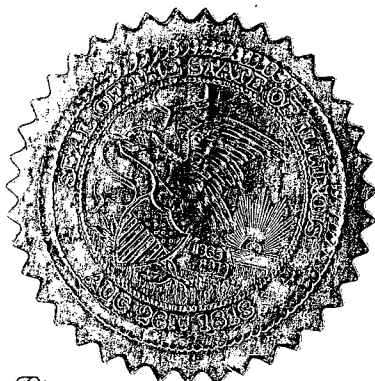
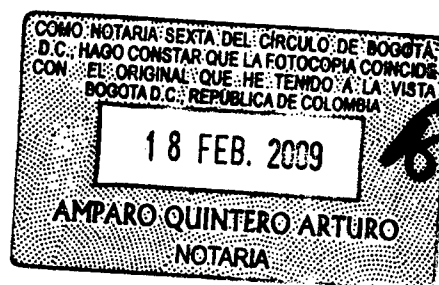
6. JANUARY 29, 2009

7. by the Secretary of State, State of Illinois

8. No. S09 DL10381

9. Seal/Stamp:

10. Signature:



Jesse White

JESSE WHITE
SECRETARY OF STATE
STATE OF ILLINOIS



UPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DE COLOMBIA
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
CESION DE INVENCION

DOCUMENTO DE TRASPASO	ASSIGNMENT DOCUMENT
Yo, (nosotros), abajo firmado (s)	I (we), the undersigned:
Domiciliado (s) en	Sergey M. SHEVCHENKO
Aquí llamado(s) CEDENTE, son los inventores (s) de la invención denominada	Domiciled at: 931 Park Hill Circle, Aurora, Illinois 60504, USA
	Hereinafter the inventor(s) of the following invention:

IMPROVED COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PAPER PRODUCTION

declara(n) por el presente instrumento que cede(n) dicha invención a:	Declares by this document that assigns the mentioned invention to:
(aquí llamada la CESIONARIA). Por el presente acto, la CESIONARIA acepta dicho traspaso.	NALCO COMPANY
Dado y firmado hoy	Domiciled at:
_____	1601 W. Diehl Road, Naperville, Illinois 60563-1198, USA
en	Which in this document will be called the ASSIGNEE. The ASSIGNEE accepts the said assignment.
_____	Given and signed this (date)
	<u>December 29, 2008</u>
	In (location)
	<u>Naperville, Illinois USA</u>

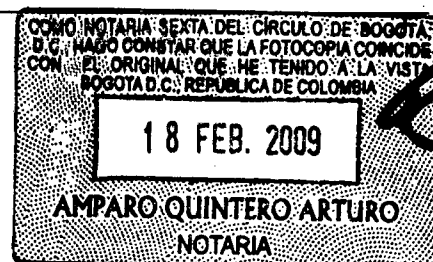
Cedente / Assignor

Sergey M. Shevchenko

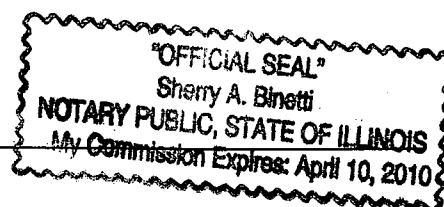
Cesionario / Assignee

Stephen N. Landsman

Stephen N. Landsman, Vice President



Sherry A. Binetti
NOTARY PUBLIC



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-017594- -00000-0000

Fecha: 2009-02-23 12:47:49 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 83

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 14,485
HA : FEBRERO 23 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
GOMEZ PINZON ASEMARCA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	117684836	20/02/2009	876,000.00

***** C O N C E P T O *****

CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	225,000.00
TOTAL :	\$ 225,000.00

DOSCIENTOS VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-017594- -00000-0000

Fecha: 2009-02-23 12:47:49 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 83

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 14,486
HA : FEBRERO 23 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
GOMEZ PINZON ASEMARCAS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	117684836	20/02/2009	876,000.00

***** CONCEPTO *****

CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	540,000.00
1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
TOTAL :	\$ 540,000.00

: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

83