



УКРАЇНА

(19) UA (11) 94903 (13) C2

(51) МПК (2011.01)

D21C 9/00

D21H 23/00

D21H 11/00

D21H 21/32 (2006.01)

D21H 17/15 (2006.01)

D21H 21/30 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ ПАПЕРОВОГО ПРОДУКТУ З ПОЛІПШЕНОЮ БІЛІСТЮ ТА ПІДВИЩЕНОЮ СТІЙКІСТЮ ДО ЖОВТІННЯ ПІД ДІЄЮ ТЕПЛА

1

(21) а200710955  
(22) 07.04.2006  
(24) 25.06.2011  
(86) PCT/US2006/013479, 07.04.2006  
(31) 11/102,318  
(32) 08.04.2005  
(33) US  
(31) 60/718,475  
(32) 19.09.2005  
(33) US  
(31) 60/721,847  
(32) 29.09.2005  
(33) US  
(31) 11/387,499  
(32) 23.03.2006  
(33) US  
(46) 25.06.2011, Бюл.№ 12, 2011 р.  
(72) ДУГГІРАЛА ПРАСАД, US, ШЕВЧЕНКО СЕРГЕЙ, US  
(73) НАЛКО КОМПАНІ, US  
(56) JP 09 49195 A, 18.02.1997  
US 2002/0059999 A1, 23.05.2002  
US 2004/0154764 A1, 12.08.2004  
US 2003/0085008 A1, 08.05.2003  
WO 02/46522 A2, 13.06.2002  
Davidson R.S. et al. A Study of the Photoyellowing of paper made from bleached CTMP, Journal of Wood Chemistry and Technology, 1991, 11(4), abstract  
(57) 1. Спосіб приготування відбіленої паперової маси з поліпшеною білістю і підвищеною стійкістю до жовтіння під дією тепла, який полягає в тому, що  
i) беруть відбілену паперову масу і  
ii) вводять її в процесі виробництва паперу чи паперових виробів санітарно-гігієнічного призначення у контакт з ефективною кількістю одного або більше відновлювальних засобів, причому відновлювальні засоби додають до відбіленої паперової маси (а) у змішувальному басейні або перепускному чані, (b) після дегідратації з наступним сушінням на сушильному барабані або аерофонтан-

2

ним сушінням, (с) перед очищувачами або після них, (d) перед змішувальним насосом або після нього до напірного баку папероробної машини, (е) в очищену від паперової маси воду папероробної машини, (f) у бункер або масоуловлювач, або (g) у пресову частину, блок контролю скручування паперу, а відновлювальні засоби вибирають з групи, що складається із сульфітів, бісульфітів, метабісульфітів, сульфоксилатів, тіосульфатів, дитіонітів, політіонатів, формамідінсульфінової кислоти та її солей і похідних, формальдегід-бісульфітних адуктів та інших альдегід-бісульфітних адуктів, сульфінамідів і етерів сульфіннової кислоти, сульфенамідів і етерів сульфенової кислоти, сульфамідів, фосфінів, солей фосфонію, фосфітів і тіофосфітів, серед яких бісульфіти вибирають з одноосновних солей металу сірчистої кислоти, а сульфіти - з двоосновних солей металу сірчистої кислоти.

2. Спосіб за п.1, в якому відбілену паперову масу додатково вводять у контакт з одним або більше оптичними відбілювачами.

3. Спосіб за п.1, в якому відбілену паперову масу додатково вводять у контакт з одним або більше хелатоутворювачами.

4. Спосіб за п.1, в якому відновлювальний засіб вибирають з групи, що складається із заміщених фосфінів, сульфітів, бісульфітів і метабісульфітів.

5. Спосіб за п.4, в якому відновлювальним засобом є бісульфіт натрію.

6. Спосіб за п.3, в якому хелатоутворювач вибирають з групи, що складається з органічних фосфонатів, фосфатів, карбонових кислот, дитіокарбаматів, солей будь-яких зазначених сполук і будь-які комбінації елементів групи.

7. Спосіб за п.6, в якому хелатоутворювач вибирають з групи, що складається з діетилентриамінпентаметиленфосфонової кислоти та її солей, діетилентриамінпентаоцтової кислоти та її солей і етилендіамінтетраоцтової кислоти та її солей.

(13) C2

(11) 94903

(19) UA

8. Спосіб за п.2, в якому оптичні відбілювачі вибирають з дисульфонованих, тетрасульфонованих або гексасульфонованих похідних стилбену.

9. Спосіб за п.1, в якому відбілену паперову масу додатково вводять у контакт з одним або більше полікарбонатами.

10. Спосіб за п.9, в якому полікарбонатом є частково нейтралізована поліакрилова кислота.

11. Спосіб за п.1, в якому відбілену паперову масу додатково вводять у контакт з одним або більше оптичними відбілювачами, одним або більше хелатоутворювачами і одним або більше полікарбонатами.

12. Спосіб запобігання втраті білості та жовтіння під дією тепла відбіленої паперової маси під час зберігання, який полягає в тому, що до відбіленої паперової маси додають ефективну кількість одного або більше відновлювальних засобів, причому відновлювальні засоби додають до відбіленої паперової маси у змішувальному басейні або перепускному чані, а відновлювальні засоби вибирають з групи, що складається із сульфатів, бісульфатів, метабісульфатів, сульфоксилатів, тіосульфатів, дитіонітів, політіонатів, формамідинсульфінової кислоти та її солей і похідних, формальдегід-бісульфітних адуктів та інших альдегід-бісульфітних адуктів, сульфенамідів і етерів сульфенової кислоти, сульфенамідів, фосфінів, солей фосфонію, фосфітів і тіофосфітів, серед яких бісульфіти вибирають з одноосновних солей металу сірчистої кислоти, а сульфати - з двоосновних солей металу сірчистої кислоти.

13. Спосіб виготовлення паперового продукту з поліпшеною білістю та підвищеною стійкістю до жовтіння під дією тепла, який полягає в тому, що

i) беруть відбілену паперову масу;  
ii) утворюють водну суспензію з відбіленої паперової маси;  
iii) збезводнюють суспензію, утворюючи аркуш, і  
iv) додають до аркуша ефективну кількість одного або більше відновлювальних засобів та одного або більше хелатоутворювачів, одного або більше оптичних відбілювачів або одного або більше полікарбонатами або їх комбінацій, серед яких відновлювальний засіб вибирають з групи, що складається із сульфатів, бісульфатів, метабісульфатів, сульфоксилатів, тіосульфатів, дитіонітів, політіонатів, формамідинсульфінової кислоти та її солей і похідних, формальдегід-бісульфітних адуктів та інших альдегід-бісульфітних адуктів, сульфенамідів і етерів сульфенової кислоти, сульфенамідів і етерів сульфенової кислоти, сульфенамідів, фосфінів, солей фосфонію, фосфітів і тіофосфітів, а бісульфіти вибирають з одноосновних солей металу сірчистої кислоти, і сульфати - з двоосновних солей металу сірчистої кислоти.

14. Спосіб за п.13, в якому відновлювальний засіб вибирають з групи, що складається із заміщених фосфінів, сульфатів, бісульфатів і метабісульфатів.

15. Спосіб за п.14, в якому відновлювальним засобом є бісульфіт натрію.

16. Спосіб за п.13, в якому хелатоутворювач вибирають з групи, що складається з органічних фосфонатів, фосфатів, карбонових кислот, дитіокар-

баматів, солей будь-яких зазначених сполук і будь-яких комбінацій елементів групи.

17. Спосіб за п.16, в якому хелатоутворювач вибирають з групи, що складається з діетилентриамінпентаметиленфосфонові кислоти та її солей, діетилентриамінпентаоцтової кислоти та її солей і етилендіамінтетраоцтової кислоти та її солей.

18. Спосіб за п.13, в якому оптичні відбілювачі вибирають з дисульфонованих, тетрасульфонованих або гексасульфонованих похідних стилбену.

19. Спосіб за п.13, в якому до аркуша додають один або більше полікарбонатами.

20. Спосіб за п.19, в якому полікарбонатом є частково нейтралізована поліакрилова кислота.

21. Спосіб за п.13, в якому відновлювальні засоби та оптичні відбілювачі додатково змішують з розчином для поверхневого проклеювання і додають до відбіленої паперової маси в клеїльному пресі.

22. Спосіб за п.1, в якому відбілену паперову масу вибирають з групи, що складається з первинної маси, рециклової маси, крафт-целюлози, сульфитної целюлози, механічної деревної целюлози, комбінації таких мас, вторинний папір, папір санітарно-гігієнічного призначення та будь-який папір або паперові вироби, виготовлені з таких мас або їх комбінацій.

23. Спосіб за п.1, в якому відбілена паперова маса має білість щонайменше приблизно 86,64 за стандартом R457 ISO.

24. Спосіб за п.13, в якому відбілена паперова маса має білість щонайменше приблизно 86,64 за стандартом R457 ISO.

25. Спосіб виготовлення паперового продукту з поліпшеною білістю та підвищеною стійкістю до жовтіння під дією тепла, який полягає в тому, що

i) беруть відбілену паперову масу;  
ii) утворюють водну суспензію з відбіленої паперової маси;  
iii) збезводнюють суспензію, утворюючи аркуш,  
iv) сушать аркуш і  
v) наносять на аркуш ефективну кількість композиції, що містить один або більше відновлювальних засобів та один або більше оптичних відбілювачів, серед яких відновлювальний засіб вибирають з групи, що складається із сульфатів, метабісульфатів, сульфоксилатів, тіосульфатів, дитіонітів, політіонатів, формамідинсульфінової кислоти та її солей і похідних, формальдегід-бісульфітних адуктів та інших альдегід-бісульфітних адуктів, сульфенамідів і етерів сульфенової кислоти, сульфенамідів і етерів сульфенової кислоти, сульфенамідів, фосфінів, солей фосфонію, фосфітів і тіофосфітів, а бісульфіти вибирають з одноосновних солей металу сірчистої кислоти, і сульфати - з двоосновних солей металу сірчистої кислоти.

26. Спосіб за п.25, в якому відновлювальні засоби та оптичні відбілювачі додатково змішують з розчином для поверхневого проклеювання і додають до відбіленої паперової маси в клеїльному пресі.

27. Спосіб за п.25, в якому відбілена паперова маса має білість щонайменше приблизно 86,64 за стандартом R457 ISO.

28. Спосіб за п.25, в якому оптичні відбілювачі вибирають з дисульфонованих, тетрасульфонованих або гексасульфонованих похідних стилбену.

29. Спосіб за п.25, в якому відновлювальний засіб вибирають з групи, що складається із заміщених фосфінів, сульфідів, бісульфідів і метабісульфідів.

30. Спосіб за п.29, в якому відновлювальним засобом є бісульфід натрію.

31. Спосіб за п.12, в якому до відбіленої паперової маси у змішувальному басейні або перепускному чані додатково додають один або більше хелатоутворювачів, один або більше полікарбоксилатів або їх комбінацію.

Винахід стосується композицій і способів поліпшення яскравості і оптичних <sup>c</sup> властивостей, запобігання втраті яскравості і підвищення стійкості до термічного/ жовтіння у пульпі і при виготовленні паперу. Зокрема, винахід стосується композицій, які : як такі або у присутності підвищувача оптичної яскравості ефективно поліпшують яскравість і оптичні властивості паперового продукту, а також підвищують його термічну стабільність.

Пульпа, виготовлена механічними або хімічними методами, має колір у межах від темно-коричневого до кремового залежно від типу деревини і використаного способу дефібрування. Пульпу відбілюють для отримання білих паперових продуктів, призначених для різноманітного використання.

Відбілюванням є видалення або зміна світло-абсорбентів, присутніх у невідбіленій пульпі. При відбілюванні механічної пульпи метою є знебарвлення пульпи без солюбілізуючого лігніну. Звичайно використовуються відновлювальні (наприклад, гідросульфід натрію) або окислювальні (наприклад, пероксид гідрогену) відбілювачі. Часто відбілювання є багатостадійним процесом. Відбілювання хімічної пульпи є продовженням делігніфікації, яка починається на стадії розм'якшення/розкладення. Відбілювання є багатостадійним процесом, стадії якого включають відбілювання діоксидом хлору, оксигено-лужну делігніфікацію і відбілювання пероксидом.

Знебарвлення, причиною якого звичайно вважають термічне старіння, спричиняє жовтіння і втрату яскравості на різних стадіях процесу виготовлення паперу при використанні відбіленої пульпи і у кінцевих паперових продуктах. У галузікладаються значні кошти у такі хімікати, як відбілювальні агенти і оптичні брайтнери, які поліпшують оптичні властивості паперу або паперових продуктів. Однак, поки що результати є менш, ніж задовільними, і економічні втрати від знебарвлення і жовтіння є важким тягарем у галузі. Відповідно, існує потреба у практичному і ефективному вирішенню проблеми втрати яскравості і небажаного жовтіння пульпи і паперу.

Винахід стосується композицій і способів поліпшення і стабілізації яскравості і підвищення стійкості до жовтіння у процесі виготовлення паперу.

Згідно з цим аспектом, винахід стосується способу приготування відбіленого пульпового матеріалу поліпшеної яскравості і підвищеної стійкості до термічного жовтіння, який включає (1) утворення відбіленого пульпового матеріалу; і (2) введення відбіленого пульпового матеріалу у контакт з ефе-

ктивною кількістю одного або більше відновлювальних агентів.

В іншому аспекті винахід включає спосіб виготовлення паперового продукту з поліпшеними яскравістю і стійкістю до термічного жовтіння, який включає (1) утворення відбіленої пульпи; (2) утворення водної основної суспензії, що містить цю відбілену пульпу; (3) зливання цієї основної суспензії для отримання листа; і (4) висушування цього листа для отримання паперового продукту, причому ефективну кількість одного або більше відновлювальних агентів додають до відбіленої пульпи, до основної суспензії або на лист.

В іншому аспекті винахід включає спосіб відвертання втрати яскравості і жовтіння відбіленого пульпового матеріалу під час зберігання, який включає додання ефективної кількості одного або більше відновлювальних агентів і, як варіант, одного або більше хелантів і одного або більше полікарбоксилатів до відбіленого пульпового матеріалу.

В іншому аспекті винахід включає відбілений пульповий матеріал, який містить суміш відбіленої пульпи і ефективної кількості одного або більше відновлювальних агентів, причому зазначений відбілений пульповий матеріал має вищу яскравість і поліпшену стійкість до термічного жовтіння порівняно з такою ж пульпою, не обробленою зазначеними відновлювальними агентами.

Нами було виявлено, що відновлювальні агенти у комбінації з хелантами ефективно поліпшують яскравість паперових продуктів, а відновлювальні агенти разом з оптичними брайтнерами підсилюють дію оптичних брайтнерів і покращують схему кольорів. Відповідно, згідно з ще одним аспектом, винахід включає способи застосування відновлювальних агентів у комбінації з хелантами і/або оптичними брайтнерами для приготування відбілених пульпових матеріалів з підвищеною яскравістю, поліпшеною стійкістю до термічного жовтіння і покращеними схемами кольору.

Відновлювальний агент, оптичні брайтнери і хеланти можна використовувати окремо або у комбінації з відомими добавками для підвищення якості бажаного паперового продукту.

Винахід пропонує удосконалений спосіб виготовлення паперу і паперових продуктів з високою оптичною яскравістю. Стабілізація яскравості в умовах термічного жовтіння, покращення кольору і поліпшення яскравості відбіленої пульпи і паперового продукту, приготовленого з відбіленої пульпи можуть бути забезпечені доданням одного або більше відновлювальних агентів, описаних тут, до пульпи, паперу, картону або речовин на будь-якій стадії процесу виготовлення паперу.

Яскравість є терміном, що визначає білизну пульпи або паперу за шкалою від 0% (абсолютно чорний) до 100% (згідно з стандартом  $MgO$ , який визначає абсолютну яскравість приблизно у 96%) за відбиттям блакитного світла (457 нм) від паперу. "Термічною втратою яскравості" є втрата яскравості паперу і пульпи під дією часу, температури і вологості (нефотохімічна втрата яскравості). "Втраченою яскравості під час зберігання" є термічна втрата яскравості з часом в умовах зберігання.

Жовтіння відбіленого пульпового матеріалу (реверсія яскравості) є втрата яскравості відбіленої пульпи, паперу, картону, паперової тканини і пов'язаних з ними матеріалів, приготовлених з відбіленої пульпи протягом певного часу.

Описані тут відновлювальні агенти є придатними для використання з будь-яким відбіленим пульповим матеріалом, що використовується у виготовленні паперу і з будь-яким паперовим продуктом, приготовленим з відбіленої пульпи. Тут "відбілений пульповий матеріал" означає відбілену пульпу і паперові продукти, приготовлені з відбіленої пульпи, включаючи папір, картон, тканину тощо.

Відновлювальні агенти згідно з винаходом включають хімічні сполуки, здатні у відбіленій пульпі перетворювати функціональні групи вищої окислювальної категорії у групи нижчої окислювальної категорії. Перевагами такого перетворення є підвищення стабільності яскравості у паперового виробничого машини і поліпшення ефективності оптичних брайтнерів.

В одному з втілень відновлювальні агенти вибрано з групи, яку складають сульфіді, бісульфіді, метабісульфіді (піросульфіді), сульфоксилати, тіосульфати, дитіоніти (гідросульфіді), політіонати, формамідинсульфінова кислота і її солі і похідні, формальдегід-бісульфідні адукти і інші альдегід-бісульфідні адукти, сульфінаміді і етери сульфурової кислоти, сульфенаміді і етери сульфенової кислоти, сульфаміді, фосфіни, солі фосфонію, фосфіти і тіофосфіти.

Тут "сульфіді" означає діосновні металеві солі сульфурової кислоти,  $H_2SO_3$ , включаючи діосновні солі лужних і лужноземельних металів, наприклад, сульфід натрію ( $Na_2SO_3$ ), сульфід кальцію ( $CaSO_3$ ) тощо.

"Бісульфіді" означає моноосновні металеві солі сульфурової кислоти,  $H_2SO_3$ , включаючи моноосновні солі лужних і лужноземельних металів, наприклад, бісульфід натрію ( $NaHSO_3$ ), бісульфід магнію ( $Mg(HSO_3)_2$ ) тощо.

"Сульфоксилати" означає солі of сульфоксидної кислоти,  $H_2SO_2$ , включаючи цинк сульфоксилат ( $ZnSO_2$ ) тощо.

"Метабісульфіді (піросульфіді)" означає солі піросульфурової кислоти,  $H_2S_2O_5$ , включаючи метабісульфід натрію ( $Na_2S_2O_5$ ) тощо.

"Тіосульфати" означає солі тіосульфурової кислоти,  $H_2S_2CO_3$ , включаючи тіосульфат натрію ( $Na_2S_2O_3$ ) тощо.

"Політіонати" означає солі політіонової кислоти,  $H_2S_nO_6$  ( $n = 2 - 6$ ), включаючи тритіонат натрію ( $Na_2S_3O_6$ ), солі дитіонової кислоти,  $H_2S_2O_6$ , наприклад, дитіонат натрію,  $Na_2S_2O_5$  тощо.

"Дитіоніти (гідросульфіді)" означає солі дитіонової (гідросульфурової, гіпосульфурової) кислоти,  $H_2S_2O_4$ , включаючи дитіоніт натрію (гідросульфід) ( $Na_2S_2O_4$ ), дитіоніт магнію ( $MgS_2O_4$ ) тощо.

"Формамідинсульфінова кислота (FAS)" означає сполуку формули  $H_2NC(=NH)SO_2H$  і її солі і похідні, включаючи сіль натрію,  $H_2NC(=NH)SO_2Na$ .

"Альдегідобісульфідні адукти" означає сполуки формули  $R_1CH(OH)SO_3H$  і її металеві солі, в яких  $R_1$  вибрано з алкілу, алкенілу, арилу і арилалкілу. Типові альдегідобісульфідні адукти включають формальдегід бісульфід адукт  $HOCH_2SO_3Na$  тощо.

"Сульфінаміді і етери сульфіненової кислоти" означає сполуки формули  $R_1S(=O)-R_2$ , де  $R_1$  визначено вище, а  $R_2$  вибрано з  $OR_3$  і  $NR_4R_5$ , де  $R_3 - R_5$  незалежно вибрані з алкілу, алкенілу, арилу і арилалкілу. Типові сульфінаміді включають етилсульфіндиметиламід ( $CH_3CH_2S(=O)N(CH_3)_2$ ) тощо.

"Сульфенаміді і етери сульфенової кислоти" означає сполуки формули  $RiS-R_2$ , де  $R_1$  і  $R_2$  визначено вище. Типові сульфенаміді включають етилсульфендиметиламід ( $CH_3CH_2SN(CH_3)_2$ ) тощо.

"Сульфаміді" означає сполуки формули  $R_1-C(=S)-NR_4R_5$ , де  $R_1$ ,  $R_4$  і  $R_5$  визначено вище. Типові сульфаміді включають  $CH_3CH_2C(=S)N(CH_3)_2$  тощо.

"Фосфіни" означає похідні фосфіну,  $PH_3$ , звичайно органічні заміщені фосфіни формули  $R_6R_7R_8P$ , де  $R_6 - R_8$  незалежно вибрані з H, алкілу, алкенілу, арилу, арилалкілу і  $NR_4R_5$ , де  $R_4$  і  $R_5$  визначено вище. Типові фосфіни включають  $(HOCH_2)_3P$  (THP) тощо.

"Фосфіти" означає похідні фосфористої кислоти  $P(OH)_3$ , включаючи органічні заміщені фосфіти формули  $(R_3O)(R_4O)(R_5O)P$ , де  $R_3 - R_5$  визначені вище. Типові фосфіти включають  $(CH_3CH_2O)_3P$  тощо.

"Тіофосфіти" означає похідні фосфоротіонової кислоти  $HSP(OH)_2$ , включаючи органічні заміщені тіофосфіти формули  $(R_3O)(R_4O)(R_5S)P$ , де  $R_3 - R_5$  визначено вище. Типові тіофосфіти включають  $(CH_3CH_2O)_2(CH_3CH_2S)P$  тощо.

"Солі фосфонію" означає органічні заміщені фосфіни формули  $R_1R_3R_4R_5P^+X^-$ , де  $R_1$  і  $R_4 - R_5$  визначено вище, а  $X$  є будь-яким органічним або неорганічним аніоном. Типові солі фосфонію включають  $(HO_2CCH_2CH_2)_3P^+HCl^-$  (THP),  $[(HOCH_2)_4P^+]_2(SO_4)^{2-}$  (BTNP) тощо.

"Алкеніл" означає моновалентну групу, отриману з лінійного або розгалуженого гідрокарбону, що містить щонайменше один карбон-карбонний подвійний зв'язок, видаленням єдиного атому гідрогену. Алкеніл може бути незаміщений або заміщений однією або більше групами, вибраними з аміно, алкокси, гідрокси і галогену.

"Алкокси" означає алкільну групу, приєднану до батьківського молекулярного компоненту через атом кисню. Типові алкоксигрупи включають метокси, етокси, пропокси, бутокси тощо. Бажаними є метокси і етокси.

"Алкіл" означає моновалентну групу, отриману з лінійного або розгалуженого ланцюгового насиченого гідрокарбону видаленням єдиного атому гідрогену. Алкіл може бути незаміщений або заміщений однією або більше групами, вибраними з

аміно, алкокси, гідрокси і галогену. Типові алкільні групи включають метил, етил, n- і ізо-пропіл, n-, втор-, ізо- і трет-бутил тощо.

"Алкільен" означає дивалентну групу, отриману з лінійного або розгалуженого ланцюгового насиченого гідрокарбону видаленням двох атомів гідрогену, наприклад, метилен, 1,2-етилен, 1,1-етилен, 1,3-пропілен, 2,2-диметилпропілен тощо.

"Аміно" означає групу формули  $-NY_1Y_2$ , де  $Y_1$  і  $Y_2$  незалежно вибрані з Н, алкілу, алкенілу, арилу і арилалкілу. Типові аміногрупи включають аміно ( $-NH_2$ ), метиламіно, етиламіно, ізопропіламіно, діетиламіно, диметиламіно, метилетиламіно тощо.

"Арил" означає ароматичні карбоциклічні радикали і гетероциклічні радикали з приблизно 5-14 кільцевими атомами. Арил може бути незаміщений або заміщений однією або більше групами, вибраними з аміно, алкокси, гідрокси і галогену. Типовий арил включає феніл, енафтил, фенантрил, антрацил, піридил, фурил, піроліл, хіноліл, тієніл, тiazоліл, піримідил, індолил тощо. "Арилалкіл" означає арильну групу, приєднану до батьківського молекулярного компонента через алкіленову групу. Типові арилалкільні групи включають бензил, 2-фенілетил тощо.

"Галоген" означає хлор, флуор, бром і йод.

"Сіль" означає сіль металу, амонію, заміщеного амонію або фосфонію, утворену з неорганічним або органічним аніонним контріоном. Типові метали включають натрій, літій, калій, кальцій, магній тощо. Типові аніонні контріони включають сульфат, бісульфат, сульфоксилат, метабісульфат, тіосульфат, політіонат, гідросульфат, формамідинсульфінат тощо.

В одному з втілень, відновлювальний агент вибрано з групи, яку складають заміщені фосфіни, сульфати, бісульфати і метабісульфати. В іншому втіленні відновлювальним агентом є бісульфат натрію.

Спосіб винаходу може бути реалізований на звичайному обладнанні для виготовлення паперу. Хоча таке обладнання може варіюватись за операціями і механічною конструкцією, процеси, якими папір виготовляють на різному обладнанні, мають спільні операції. Виготовлення паперу звичайно включає стадію приготування пульпи, стадію відбілювання, стадію приготування основи, вологу кінцеву стадію і суху кінцеву стадію.

У стадії приготування пульпи окремі волокна целюлози вивільняються з джерела целюлози механічно або хімічно, або обома методами. Типові джерела целюлози включають (але без обмеження) деревину і подібні "деревинні" рослини, сою, рис, бавовну, солому, льон, абаку, коноплю, багасу, лігніновмісні рослини тощо, а також первісний і рециркульований папір, паперову тканину і картон. Така пульпа включає (не лише) мелену деревину (GWD), відбілену мелену деревину, термомеханічну пульпу (TMP), відбілену термомеханічну пульпу, хемі-термомеханічну пульпу (CTMP), відбілену хемі-термомеханічну пульпу, знебарвлену пульпу, крафт-целюлозу, відбілену крафт-целюлозу, сульфатну пульпу і відбілену сульфатну пульпу. Рециркульована пульпа може бути відбілена (або не відбілена) на стадії рециркуляції, але ми

вважатимемо її первісно відбіленою. Будь-яка пульпа, описана вище і не відбілена заздалегідь, може бути піддана відбілюванню, як це було описано для пульпового матеріалу.

В одному з втілень, відбілений пульповий матеріал вибирають з групи, яку складають первісна пульпа, рециркульована пульпа, крафт, сульфатна пульпа, механічна пульпа, будь-яка комбінація таких пульп, рециркульований папір, паперова тканина і будь-який папір, виготовлений з перелічених пульп або їх комбінацій.

Перевагою винаходу є також те, що він дозволяє використовувати дешеву механічну пульпу замість дорогої крафт-пульпи при виготовленні придатного для друку крафт-механічного паперу. Використання хімії і описаних тут способів підвищує яскравість і стійкість до жовтіння і, отже, дозволяє використовувати більші кількості механічної пульпи, забезпечуючи цим зниження вартості без зниження якості кінцевого паперового продукту.

Пульпу суспендують у воді на стадії приготування основи. На цій стадії можуть бути додані добавки, наприклад, підвищувачі яскравості, барвники, пігменти, наповнювачі, антимікробні агенти, знижувачі піни, агенти контролю рН і дренажні засоби. Термін "приготування основи" включає такі операції, як розрідження і просіювання основної суспензії, які можуть проводитись до формування рулону.

Волога кінцева стадія виготовлення паперу включає осадження основної суспензії або пульпової суспензії на дроти або войлок машини для виготовлення паперу для формування безперервного рулону волокон, дренажу волокна і консолідації рулону ("пресування") для отримання листа. Для застосування способу винаходу може бути використана будь-яка існуюча машина для виготовлення паперу. Такі машини можуть включати циліндричні машини, фордринерні машини, подвійно-дротові формувальні машини, тканеві машини тощо і їх модифікації.

У сухій кінцевій стадії виготовлення паперу рулон висушують і, можливо, піддають додатковій обробці, наприклад, проклеювальному пресуванню, покриттю розприскуванням модифікаторами поверхні, друкуванню, нарізанню, гофруванню тощо. Крім проклеювального пресування і каландрування у водній камері, висушений папір може бути покритий розприскуванням з використанням розприскувальної штанги.

Було виявлено, що відновлювальні агенти у комбінації хелантами, описаними нижче, ефективно підвищують яскравість паперового продукту, підвищуючи термічну стабільність пульпи і зниження у ній хромофорних структур.

В одному з втілень до відбіленої пульпи або паперового продукту додають один або більше хелантів. Придатні для цього хеланти згідно з втіленням включають сполуки, здатні хелувати перешкідні метали, що створюють кольорові продукти з компонентів пульпи, і каталізувати реакції утворення кольору у відбіленій пульпі або паперових продуктах.

В іншому втіленні хелантом є сполука, вибрана з групи, яку складають органічний фосфонат, фосфат, карбонові кислоти, дитіокарбамати, солі цих сполук і будь-які їх комбінації.

"Органічні фосфонати" означає органічні похідні фосфонової кислоти,  $\text{HP(O)(OH)}_2$ , яка містить одиночний зв'язок C-P, наприклад, HEDP ( $\text{CH}_3\text{C(OH)(P(O)(OH)}_2)$ ), 1-гідрокси-1,3-пропанедилфосфонові кислота (( $\text{HO})_2\text{P(O)CH(OH)CH}_2\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2$ )); бажано, з одиночним зв'язком C-N, суміжним до зв'язку C-P, наприклад, DTMPA (( $\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2\text{N[CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2$ ]), AMP ( $\text{N(CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_3$ ), PAPEMP (( $\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2\text{NCH(CH}_3\text{)CH}_2\text{(OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{))}_2\text{N(CH}_2)_6\text{N(CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2$ ), HMDTMP (( $\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2\text{N(CH}_2)_6\text{N(CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2$ ), NEBMP ( $\text{N(CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) тощо.

"Органічні фосфати" означає органічні похідні фосфористої кислоти,  $\text{P(O)(OH)}_3$ , які містять одиночний зв'язок C-P, включаючи тріетаноламін три(фосфатний естер) ( $\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OH)}_2)_3$ ) тощо.

"Карбонові кислоти" означає органічні сполуки, які містять одну або більше карбоксильних груп, -C(O)OH, бажано, амінокарбонові кислоти, що містять одиночний зв'язок C-N, суміжний до зв'язку C-CO<sub>2</sub>H, наприклад, EDTA (( $\text{HO}_2\text{CCH}_2$ )<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>), DTPA (( $\text{HO}_2\text{CCH}_2$ )<sub>2</sub>NMCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>)<sub>6</sub> тощо, і їх солі з лужними і лужноземельними металами.

"Дитіокарбамати" включають мономерні дитіокарбамати, полімерні дитіокарбамати, полідіаліламін-дитіокарбамати, 2,4,6-тримеркапто-1,3,5-тріазин, етиленбісдитіокарбамат динатрію, диметилдитіокарбамат динатрію тощо.

В одному з втілень хелантом є фосфонат.

В іншому втіленні фосфонатом є діетилентріамін-пентаметилен-фосфонові кислота (DTMPA) і її солі.

В іншому втіленні хелантом є карбонова кислота.

В одному з втілень карбоксилат вибрано з діетилентріамінпентаоцтової кислоти (DTPA) і її солей і етилендіамінтетраоцтової кислоти (EDTA) і її солей.

Було виявлено, що відновлювальні агенти у комбінації з оптичними брайтнерами ("ОВА") поліпшують дію оптичних брайтнерів (ОВА). Відновлювальні агенти також покращують схему кольорів. Цим забезпечується зниження кількості ОВА і брайтнерів, наприклад, блакитної фарби, необхідної для отримання задовільних яскравості і кольору. Заміна деяких з ОВА і барвників відновлювальними агентами дозволяє знизити вартість приготування пульпи і виготовлення паперу і знизити кількість ОВА і барвників з збереженням прийняттого рівня яскравості у паперовому продукті і отриманням бажаного кольору. У деяких випадках можна взагалі усунути барвники і отримати бажаний колір.

В іншому втіленні до відбіленої пульпи або паперового продукту додають один або більше оптичних брайтнерів ("ОВА").

"Оптичними брайтнерами" є флюоресцентні барвники або пігменти, які абсорбують ультрафіолетове опромінювання і випромінюють його з високою частотою у видимому спектрі (блакитному), забезпечуючи білий яскравий вигляд листа паперу, якщо їх додають до основи. Типові оптичні брайтнери включають (не лише) азоли, біфеніли, кумарини; фурані; іонні брайтнери, включаючи аніонні, катіонні і аніонні (нейтральні) сполуки, наприклад, Eccobrite® і Eccowhite® від Eastern Color & Chemical Co. (Providence, RI); нафталіміди; піразини; заміщені (наприклад, сульфоновані) стилбени, наприклад, ряд оптичних брайтнерів Leucophor® від Clariant Corporation (Muttenz, Switzerland) і Tinopal® від Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland); солі таких сполук, включаючи (не лише) солі з лужними металами, солі з лужноземельними металами, солі з перехідними металами, органічні солі і солі амонію таких підвищувачів яскравості; і комбінації з одним або більше таких агентів.

В одному з втілень оптичні брайтнери вибрано з групи, яку складають дисульфоновані, тетра-сульфоновані і гексасульфоновані Tinopal®.

Дози відновлювальних агентів, хелантів і/або оптичних брайтнерів визначаються кількостями, необхідними для отримання бажаної яскравості і стійкості до жовтіння відбіленої пульпи або паперового продукту, приготовленого з цієї відбіленої пульпи, і можуть бути легко визначені, базуючись на характеристиках хеланту або оптичного брайтнера, пульпи або паперу, що обробляються ними, і способів застосування.

Ефективною кількістю відновлювального агента, який додають до відбіленої пульпи або паперового продукту є кількість відновлювального агента, яка поліпшує яскравість і стійкість до термічного жовтіння пульпи або паперу порівняно з пульпою або папером, не обробленими цими відновлювальними агентами. Методи визначення яскравості і стійкості до термічного жовтіння розглядаються нижче.

Звичайно до відбіленої пульпи або паперового продукту додають приблизно 0,005 - 2%, бажано, приблизно 0,05 - 0,25% (за масою) відновлювального агента від висушеної у печі пульпи.

У типовому випадку до відбіленої пульпи або паперового продукту додають від приблизно 0,001% до приблизно 1%, бажано, від приблизно 0,01% до приблизно 0,1% (відмаси висушеної у печі пульпи) фосфонатного, фосфатного або карбонокислотного хеланту і/або приблизно від 0,002% до приблизно 0,02% (за масою) дитіокарбаматного хеланту.

Оптичні брайтнери звичайно додають у кількостях від приблизно 0,005% до приблизно 2%, бажано, від 0,05% до приблизно 1% (від маси висушеної у печі пульпи).

Відновлювальні агенти, хеланти і/або оптичні брайтнери можна додавати до відбіленої пульпи або паперу на будь-якій стадії виготовлення паперу або тканини. Типовими стадіями додання є (не лише) (a) пульпова суспензія у камері затримання; (b) пульпа після відбілювання у місці зберігання, камера змішування або передачі; (c) пульпа після

відбілювання, промивання і зневоднення з подальшими циліндровим або флеш-сушінням; (d) перед або після чищення; (e) перед або після гвинтової подачі у напірний бак паперової машини; (f) біла вода паперової машини; (g) бункер або місце зберігання; (h) секція пресування з використанням, наприклад, проклеювального пресу, обкладної або розприскувальної форсунки; (i) сушильна секція з використанням, наприклад, проклеювального пресу, обкладної або розприскувальної форсунки; (j) каландр, з використанням пластинної камери; і/або (k) папір у позамашинному напілювальному пристрої або проклеювальному пресі; і/або (l) у вузлі контролю скручування.

Місце додання відновлювальних агентів, хелантів і/або оптичних брайтнерів залежить від конкретного обладнання, що використовується. У деяких випадках відновлювальні агенти, хеланти і/або оптичні брайтнери можна додавати в одному або більше місцях для оптимізації ефективності.

Таке додання можна здійснювати будь-якими засобами, що звичайно використовуються у процесах виготовлення паперу, включаючи "розщеплене додання", при якому частину відновлювального агента, хеланта і/або оптичного брайтнера додають на одній стадії виготовлення паперу, наприклад, у пульпу або на вологий лист (перед сушінням), а решту - на наступній стадії, наприклад, у проклеювальному пресі.

Хелант і/або оптичний брайтнер можна додавати до відбіленої пульпи або паперового продукту перед, після або одночасно з відновлювальним агентом. Оптичний брайтнер і/або хелант можна вводити у композицію з відновлювальним агентом.

В одному з втілень один або більше відновлювальних агентів і один або більше оптичних брайтнерів змішують з поверхневим клейовим розчином і накладають у проклеювальному пресі.

В іншому втіленні відновлювальний агент додають до відбіленої пульпи після відбілювання у камері зберігання, змішування або передачі.

В усіх цих місцях відновлювальні агенти, хеланти і/або оптичні брайтнери можна також додавати з носієм або добавками, що звичайно використовуються при виготовленні паперу, наприклад, засобами утримання, клейовими засобами і розчинами, крохмалю, осадженим карбонатом кальцію, меленим карбонатом кальцію або іншими глинами або наповнювачами і підвищувачами яскравості.

В одному з втілень відновлювальні агенти, хеланти і/або оптичні брайтнери використовують у комбінації з однією або більше частково нейтралізованих полікарбонових кислот, бажано полікарбонових кислот, наприклад, поліакриловою кислотою,  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$ , де  $n$  дорівнює від приблизно 10 до приблизно 50000. Полікарбонова кислота може бути нейтралізована до бажаного рН, (звичайно 5-6) лугою, наприклад, гідроксидом натрію.

В іншому втіленні винахід включає композицію, що містить один або більше хелантів, один або більше відновлювальних агентів і одну або більше полікарбонових кислот. Бажане значення рН цієї

композиції становить приблизно 4 - 7, більш бажано, приблизно 5 - 6.

В іншому втіленні винахід включає композицію, що містить один або більше відновлювальних агентів і один або більше оптичних брайтнерів і, як варіант, один або більше хелантів або один або більше полікарбоксилатів, або їх комбінації. Бажане значення рН такої композиції становить приблизно 7 - 11, більш бажано, приблизно 9 - 10.

Відновлювальні агенти, хеланти, оптичні брайтнери і полікарбоксилати можна використовувати разом з іншими добавками, що звичайно використовуються у виготовленні паперу для поліпшення однієї або більше властивостей паперового продукту, сприяють проходженню процесу виготовлення паперу або і тому, і іншому. Ці добавки звичайно називають функціональними або контрольними.

Функціональними добавками звичайно є ті, що покращують або змінюють конкретні бажані властивості паперового продукту і включають (не лише) підвищувачі яскравості, барвники, наповнювачі, проклеювальні агенти, крохмалі і адгезиви.

Контрольні добавки вводять у процесі виготовлення паперу для поліпшення загального процесу без суттєвого впливу на фізичні властивості паперу. Контрольні добавки включають біоциди, засоби утримання, знижувачі піноутворення, агенти контролю рН, регулятори подачі і дренажні засоби. Папір і паперові продукти, виготовлені згідно з способом винаходу, можуть містити один або більше функціональних добавок і/або контрольних добавок.

Пігменти і барвники змінюють колір паперу. Барвники включають органічні сполуки, які мають кон'юговані системи подвійних зв'язків; азо-сполуки; металеві азо-сполуки; антрахінони; тріариллові сполуки, наприклад, тріарилметан; хіноліни і споріднені сполуки; кислотні барвники (аніонні органічні барвники, що містять сульфонатні групи і використовуються з органічними добавками, наприклад, галуном); основні барвники (катионні органічні барвники, що містять амінові функціональні групи) і прямі барвники (високомолекулярні кислотні барвники з специфічною прямою спорідненістю до целюлози); а також комбінації перелічених забарлюючих сполук. Пігменти є тонко подрібненими мінералами, білими або кольоровими. Пігментами, які звичайно використовують у паперовій галузі, є глина, карбонат кальцію і діоксид титану.

Наповнювачі додають до паперу для підвищення непрозорості і яскравості. Наповнювачі включають (не лише) карбонат кальцію (кальцит); осаджений карбонат кальцію (PCC); сульфат кальцію (включаючи різні гідратовані форми); алюмінат кальцію; оксиди цинку; силікати магнезії, наприклад, тальк; діоксид титану ( $\text{TiO}_2$ ), наприклад, анатазу або рутил; глину або каолін, що складаються з гідратованого  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; синтетичну глину; слюду; вермікуліт; неорганічні агрегати; перліт; пісок; гравій; піщаник; скляні кульки; аерогелі; ксерогелі; сикелі; попіл; глинозем; мікросфери; порожнисті скляні сфери; пористі керамічні сфери; корок; насіння; легкі полімери; ксонотит (кристалічний гелі силікату кальцію); пемзу; розшароване каміння; цементні відходи; частково

гідратовані або негідратовані гідралічні частки цементу і діатомову землю, а також комбінації цих речовин.

Клейові агенти додають до паперу під час виготовлення для створення стійкості до проникнення рідин через папір. Клейові агенти можуть бути внутрішніми або зовнішніми (поверхневими) і можуть бути використані для жорсткого проклеювання, м'якого проклеювання або для обох типів. Зокрема, клейові агенти включають живицю; живицю, осажену з галуном ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ); абіетинову кислоту і гомологи абіетинової кислоти, наприклад, неоабіетинову кислоту і левопімарову кислоту; стеаринову кислоту і похідні стеаринової кислоти; цирконієвий карбонат амонію; кремній і кремнійвмісні сполуки, наприклад, RE-29 від GE-OSI і SM-8715 від Dow Corning Corporation (Midland, MI); флуорохімічні сполуки загальної структури  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{R}$ , де R - аніонна, катіонна або інша функціональна група, наприклад, Gortex; алкілкітиновий димер (AKD), наприклад, Aquapel 364, Aquapel (I752, Heron) 70, Hereon 79, Precise 787, Precise 2000 і Precise 300, всі від Hercules Incorporated (Wilmington, DE); і алкілсукциновий ангідрид (ASA); емульсії ASA або AKD з катіонним крохмалем; ASA з галуном; крохмаль; гідроксиметилловий крохмаль; карбоксиметилцелюлоза (CMC); поліві-

ніловий спирт; метил-целюлоза; альгірати; воски; воскові емульсії і комбінації цих клейових агентів.

Крохмаль широко застосовується у виготовленні паперу, наприклад, як утримуючий агент, зміцнюючий агент і поверхневий клейовий агент. Крохмалі включають (не лише) амілозу; амілопектин; крохмалі, що містять різні кількості амілози і амілопектину, наприклад, 25% амілози і 75% амілопектину (кукурудзяний крохмаль) і 20% амілози і 80% амілопектину (картопляний крохмаль); ферментично оброблені крохмалі; гідролізовані крохмалі; прогріті крохмалі, відомі також як "пастоподібні крохмалі"; катіонні крохмалі, наприклад, отримані реакцією крохмалю з третинним аміном для утворення четвертинної солі амонію; аніонні крохмалі; амфолітичні крохмалі (з катіонними і аніонними функціональностями); целюлозу і сполуки целюлозного походження; і комбінації цих сполук.

Спосіб згідно з винаходом дає паперові продукти з яскравою поверхнею. Крім того, нові композиції захищають папір від довготривалого знебарвлення при регулярному використанні.

Наведений вище опис ілюструється подальшими прикладами (не обмежувачими об'єм винаходу).

ТАБЛИЦЯ 1

Типові композиції (вода не включена)

	Компонент	Вміст компонента (%)
Композиція А	DTMPA	7,6
	Поліакрилат натрію	3,5
	NaOH	1,5
	Метабісульфіт натрію	26,6
Композиція В	DTMPA	9,0
	NaOH	3,6
	Метабісульфіт натрію	27
Композиція С	DTMPA	6,0
	NaOH	3,0
	Метабісульфіт натрію	30
Композиція D	DTMPA	5,0
	DTPA	4,1
	NaOH	1,5
	Метабісульфіт натрію	30
Композиція E	DTMPA	7,4
	NaOH	5,5
	Метабісульфіт натрію	16,7
	FAS	7,7
Композиція F	DTMPA	4,2
	NaOH	2,8
	Метабісульфіт натрію	19,9
	THPS	9,8
	DTPA	4,1
	NaNO <sub>2</sub>	0,1
Композиція G	DTPA	2,9
	Поліакрилат натрію	1,0
	NaOH	1,3
	Метабісульфіт натрію	30,0



## ПРИКЛАДИ

У Прикладах додають 50%-й водний гідроксид натрію для отримання належного pH агента або композицій, що підлягають тестуванню. Всі % у Прикладах - за масою, відносно сухої пульпи.

Терміни у Прикладах мають такі значення.

Br - яскравість згідно з R457 ISO (TAPPI525); Ye - жовтизна за E313; Im Br - яскравість після накладання згідно з R457; TABr - яскравість після термічного старіння за R457; TA - втрата яскравості після термічного старіння; % Inh. - зниження (%) втрати яскравості:  $\% Inh. = 100 - 100 \cdot (ImBr - TABr) / (ImBr - TABr)_{\text{контрольн.}}$ ; WI - білизна за E313; TMP - термомеханічна пульпа; CTMP - хемі-термомеханічна пульпа; RMP - рафінована механічна пульпа; OBA - оптичний брайтнер; FAS - формамідинсульфінова кислота; TSP -  $(HOCH_2CH_2)_3PHCl$ , гідрохлорид трискарбоксіетилфосфонію; BTNP -  $[(HOCH_2)_4P]_2(SO_4)$ , сульфат тетра-гідроксиметилфосфонію; THP -  $(HOCH_2)_3P$ , трис-гідроксиметилфосфін; EDTA -  $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$ , етилендіамінтетраоцтова кислота; DTPA -  $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)CH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$ , діетилентріамінпентаоцтова кислота; DTPMA -  $H_2O_3PCH_2N[CH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2]_2$ , діетилентріамінпентаетилен-фосфонова кислота; i DTC - диметилдитіокарбамат натрію.

## Обробка

Ручні листи виготовляють з відбіленої пульпи і використовують в експериментах, в яких відновлювальні агенти наносять на вологий лист (перед або після пресу) перед барабанним сушінням або після барабанного сушіння (температура сушіння 100°C). Третім варіантом є розщеплене нанесення. Поверхнєве проклеювання виконують після одного додаткового циклу на сушильному барабані.

Завантаження тестових агента або розчину композиції визначають, базуючись на масі сухого зразка пульпи. Агент або розчини композиції наносять, використовуючи штангу, з максимально можливою однорідністю як розчини у воді. Тестові листи сушать на лабораторному сушильному барабану в однорідних умовах (один цикл) і потім після вимірювання яскравості піддають прискореному тесту на старіння (див. нижче).

Експерименти з реверсії яскравості (термічне старіння, папір):

Зразки 3×9 см, вирізані з тестового листа витримують у водяній ванні при 70°C і 100%-й вологості протягом приблизно 3 днів. Зразки еквілібрують у приміщенні з постійною вологістю перед вимірюванням яскравості.

Експерименти з реверсії яскравості (термічне старіння, пульпа):

Зразки пульпи (10%-а консистенція, 5 г пульпи на о.д.-основі) герметично запаковують у пластикові мішки і витримують у водяній ванні при 70°C протягом 3-6 год. Приготовлюють ручні листи і еквілібрують у приміщенні з постійною вологістю перед вимірюванням яскравості..

## Обладнання для тестів

Лабораторний сушильний барабан.

"Elrepho 3000", "Technidyne Color Touch 2 (Model ISO)" або інший інструмент для вимірювання яскравості.

Спектрометр флюоресценції Hitachi F-4500 або інший інструмент для вимірювання відносної інтенсивності флюоресценції.

Мікропіпетка.

Комплект для нанесення клею на поверхню (подушка і штанга для нанесення розміру 3).

Приміщення з постійною вологістю (23°C, вологість 50%).

Водяна ванна/термостат для плаваючої пластикової коробки з зразками паперу.

100-мілілітрова кювета для накладання методом просочування.

Суша процедура нанесення на поверхню (проклеювання поверхні):

1. Приготувати ручний лист 8×8 дюймів (20×20 см) згідно з стандартною процедурою. Бажана суха вага - 2,5 г. Пропустити вологий ручний лист через сушильний барабан (1 цикл).

2. Розрізати листи на 4 менші квадрати (прибл. 0,625 г кожний).

3. Закріпити скотчем одну сторону меншого квадрату (тестовий лист) на скляній підкладці з довжиною, більшою за сторону листа.

4. Накласти накладальну штангу на стрічку скотчу і нанести 0,2 мл суміші на стрічку мікропіпеткою.

5. Наносячи розчин агента рівномірно на стрічку, покрити весь тестовий лист.

6. Швидко перетягти розчин з стрічки на лист штангою, рівномірно розподіляючи розчин відновлювального агента по листу.

7. Сушити тестовий лист на барабані і еквілібрувати при кімнатній температурі.

8. Виміряти яскравість і жовтизну.

Суша процедура нанесення на поверхню (проклеювання поверхні, метод просочування):

1. Приготувати ручний лист 8×8 дюймів (20×20 см) згідно з стандартною процедурою. Бажана суха вага - 2,5 г. Пропустити вологий ручний лист через сушильний барабан (1 цикл).

2. Вирізати з листа 1/8 стрічку (0,31 г).

3. У 50-мілілітровій тестовій пробірці приготувати розчини заздалегідь приготовленого крохмалю (за потреби) і розчини відновлювального агента згідно з заздалегідь визначеною швидкістю зняття і бажаною дозою.

4. Занурити паперову стрічку у розчин на 10 сек., дати стекти краплям протягом 35 сек. і пропустити через прес.

5. Сушити тестовий лист на барабані і еквілібрувати при кімнатній температурі.

6. Виміряти яскравість і жовтизну.

Процедура вологого кінцевого нанесення:

1. Приготувати лист 8×8 дюймів (20×20 см) і зневодити, використовуючи прес з двома промокними паперами - донним і верхнім. Консистентність листа має бути приблизно 40%.

2. Після пресування видалити верхній промокний папір і більшу частину донного промокного паперу.

3. Лист разом з одним донним промокним папом розрізати на 4 менші тестові листи однакового розміру (приблизна вага - 0,625 г).

4. Тестовий лист прикріпити стрічкою уздовж промокного паперу до скляної підкладки, як це було описано для сухої процедури нанесення на поверхню.

5. Нанести розчин 1, як у сухій процедурі нанесення.

6. Після нанесення тестовий лист з вологим промокним папером зняти з скляної підкладки і відділити промокний папір від тестового листа. Промокний папір викинути.

7. Сушити тестовий лист на барабані і еквілібрувати при кімнатній температурі. Процедура нанесення з розщепленою подачею:

1. Приготувати ручний лист 8×8 дюймів (20×20 см) згідно з стандартною процедурою.

2. На ситі сформувати лист і обкласти 4 промокними паперами.

3. Лист з промокними паперами прогладити важким металевим роликком для видалення надлишку води і підвищення консистенції листа до приблизно 20%.

4. Видалити з листа три промокні папери.

5. Лист і один промокний папір зняти з сита і розрізати на 4 менші частини, як у попередній процедурі.

6. Лист і промокний папір закріпити стрічкою на скляній підкладці, як це було описано для сухої процедури нанесення на поверхню.

7. Розчин 2 наносить, як описано у попередній процедурі.

8. Тестовий лист пресувати з 2 промокними паперами по обидва боки.

9. Після пресу всі промокні папери видалити і лист сушити на барабані.

Після цього на лист нанести розчин 2, сушити і виміряти, як це описано в операціях 3 - 8 сухої процедури нанесення на поверхню.

Процедура нанесення пульпи:

Хімікати додають до пульпи безпосередньо (тонка основа або товста основа) і змішують з пульпою у закритих мішках. У процедурі нанесення пульпи добавки, що поліпшують ОВА, додають безпосередньо до відбіленої крафт-пульпи при 20%-й консистенції, змішують у закритих мішках і витримують при 45-80°C протягом 30 хвил. Пульпу розріджують до 5%-ї консистенції, додають ОВА, змішують з пульпою і суспензію витримують при 50°C протягом 20 хвил. Суспензію розріджують і приготівляють ручні листи згідно з стандартною процедурою.

Результати тестів

1. Випробування на пресі

Дані випробувань отримують на крафт-пресі Southern. У таблиці нижче наведено дані для зразків. У декількох тестах нанесення продукту (Композиція А) у проклеювальному пресі, з ОВА у клейовому розчині, при 5 фунт/т (2,25 кг/т) і більших дозах давало підвищення яскравості на 1,5 пункти і поліпшення кольору паперового листа (згідно з зниженням значення DE). Повернення до стандартних умов пресування (без нанесення проникної композиції) знижувало яскравість до фонового рівня. Цей експеримент був повторений тричі.

ТАБЛИЦЯ 2

Дані випробувань: яскравість - R457, білизна - E313,  $DE(AE) = \sqrt{(L_0 - L) + (a_0 - a)^2 + (b_0 - b)^2}$

Час, год.	Доза, фунт/т	Яскравість	DE	WI 313
0	0	94,5	1,99	142,24
0,58	0	94,5	1,61	144,95
1,17	0	94,5	1,83	143,34
1,75	0	94,5	1,93	143,52
2,33	0	94,5	1,52	146,66
2,92	4	95,25	0,71	150
3,5	4	95,25	0,89	148,29
4,08	4	95,5	0,88	148,4
4,67	5	96	0,76	149,46
5,25	5	96	0,72	149,84
5,83	6	96	0,44	152,6
6,42	8	96	0,44	156,01
7	8	96	0,35	154,15
7,58	8	95,75	0,4	154,92
8,17	10	96	0,52	152,24

Були тестовані декілька композицій з високими результатами при лабораторному моделюванні нанесення РМ. Хімікати (композиції) не показані у табл. 1 були нанесені у 40%-х розчинах.

2. Відновлювальний агент: метабісульфіт натрію (30%-й розчин)

ТАБЛИЦЯ 3

Суміш крафт-СТМР 1, головна частина,  
нанесення крохмалю на обидва боки поверхні (поверхневий клейовий розчин)

№	Обробка	Br
1	Контроль	94,34
2	0,27%-й метабісульфіт натрію	96,17

ТАБЛИЦЯ 4

Суміш крафт-СТМР 2, головна частина,  
нанесення крохмалю на обидва боки поверхні (поверхневий клейовий розчин)

№	Обробка	Br
1	Контроль	94,93
2	0,27%-й метабісульфіт натрію	95,63

ТАБЛИЦЯ 5

Суміш крафт-СТМР 3, головна частина

№	Обробка	Br	Покращення порівняно з контролем	Покращення порівняно з ОВА
1	Контроль	85,47	0	
2	0,2% ОВА	89,78	4,31	0
3	0,2% ОВА+0,2% композиції А	91,05	5,58	1,27
4	0,2% ОВА+0,054% метабісульфіту натрію	90,6	5,13	0,82
5	0,054%-й метабісульфіт натрію	86,31	0,84	

ТАБЛИЦЯ 6

Кінцевий (проклеєний ОВА) крафт 2 нанесення  
крохмалю на один бік поверхні (поверхневий клейовий розчин)

№	Обробка	Br
1	Контроль	80,00
2	0,27%-й метабісульфіт натрію	80,50

ТАБЛИЦЯ 7

Кінцевий (проклеєний) фотокопіювальний крафт 1,  
нанесення крохмалю на один бік поверхні (поверхневий клейовий розчин)

№	Обробка	Br
1	Контроль	94,78
2	0,27% Метабісульфіт натрію	95,39

ТАБЛИЦЯ 8

Механічний крафт 1

№	Обробка	Br
1	0,2%-й метабісульфіт натрію	63,81
2	Барабанне сушіння (100°C)	62,28
3	Сушіння повітрям (23°C)	64,87

Таблиці 3-8 ілюструють дію відновлювального агента - бісульфіту натрію (метабісульфіту) і композиції, що поліпшує яскравість, на яскравість паперу: відновлювальний агент покращує яскравість (табл. 3-8), частково компенсуючи втрату яскравості при сушінні (табл. 8). Хімікати додат-

ково покращують яскравість присутності ОВА (табл. 5).

3. Відновлювальні агенти, відмінні від метабісульфіту натрію.

Нанесення у модельованому клейовому розчині для поверхні з крохмалем

ТАБЛИЦЯ 9

TMP1

№	Обробка	Br	Ye
1	0,2% THP	78,66	12,38
2	0,2% FAS	78,75	12,20
3	0,2% TCP	79,20	12,13
4	0,2% FAS	78,00	12,17
5	0,2% THP + 0,01% NaNO <sub>2</sub> *	79,22	12,00
6	0,2% TCP + 0,01% NaNO <sub>2</sub> *	79,11	12,12
7	Контроль	77,51	12,98

\* Активатор

ТАБЛИЦЯ 10

TMP1

№	Обробка	Br	Ye
1	Контроль	78,83	11,95
2	0,2% ВТНР	81,06	10,90

ТАБЛИЦЯ 11

RMP

№	Обробка	Br	Ye
1	Контроль	76,75	13,57
2	0,2% ВТНР	78,59	12,64
3	0,2% ВТНР + 0,01% NaNO <sub>2</sub> *	78,75	12,54
4	0,2% TCP + 0,01% NaNO <sub>2</sub> *	78,38	12,70

\* Активатор

Таблиці 9-11 ілюструють дію хімічних відновлювачів, відмінних від метабісульфії натрію, наприклад, FAS і фосфорних (III) сполук. 4. Хелант-метабісульфітні композиції

ТАБЛИЦЯ 12

Крафт- пульпа 3 з твердої деревини, головна частина

№	Обробка	Br
1	0% ОВА 2	87,56
2	0% ОВА 2 + 0,1% композиції С	88,07
3	20% ОВА	92,08
4	20% ОВА + 0,1% композиції С	92,80
5	40% ОВА	93,05
6	40% ОВА + 0,1% композиції С	93,60
7	100% ОВА	93,43
8	100% ОВА + 0,1 % композиції С	93,95

ТАБЛИЦЯ 13

Суміш крафт-СТМР 3, активація оптичного брайтнера

№	Обробка	Br	Поліпшення порівняно з контролем	Синергія
1	Контроль	85,48	0	-
2	0,2% композиції С	86,79	1,35	-

Продовження таблиці 13

3	0,2% ОВА	89,7	4,21	-
4	0,35% ОВА	90,73	5,22	-
5	0,1% композиції С	86,34	0,81	-
6	0,2% ОВА + 0,2% композиції С	91,4	5,82	0,26
7	0,2% ОВА + 0,1% композиції С	90,78	5,25	0,23
8	0,35% ОВА + 0,2% композиції С	92,55	6,87	0,30
9	0,35% ОВА + 0,1% композиції С	92,06	6,54	0,51

ТАБЛИЦЯ 14

Активация оптического блайтнера: крафт-пульпа 4, композиция С (0, 0,2%) з ОВА (0,0,2%)

	Br	порівняно з (0,0)
ОВА1		
С0, ОВА0	78,24	0
С0, ОВА0,2	79,74	1,5
С0,2, ОВА0	80,43	2,19
С0,2, ОВА0,2	82,53	4,29
Синергія		0,6

ТАБЛИЦЯ 15

Суміш крафт-СТМР 1, головна частина, активация оптического блайтнера, виміряна через інтенсивність флюоресценції

Зразок	Інтенсивність флюоресценції
Контроль	33746
0,2%-на композиція А	36149
0,35% ОВА	106233
0,1% композиції А + 0,35% ОВА	111609
0,2% композиції А + 0,35% ОВА	116373
0,3% композиції А + 0,35% ОВА	119845

ТАБЛИЦЯ 16

Крафт-головна частина з ОВА, активация оптического блайтнера, виміряна через інтенсивність флюоресценції

Зразок	Інтенсивність флюоресценції
Контроль	87140
0,1%-на композиція А	106217
0,2%-на композиція А	108942
0,2% ОВА	117513
0,2% композиції А + 0,2% ОВА	120837

ТАБЛИЦЯ 17

Збіднена суміш (25% м'якої деревини, 40% крафту твердої деревини, 35% знебарвленої), активация оптического блайтнера, виміряна через інтенсивність флюоресценції

Зразок	Інтенсивність флюоресценції
Контроль	57121
0,2% Композиція А	57567
0,91% ОВА	61339
0,2% композиції А + 0,6% ОВА	60783
0,2% композиції А + 0,45% ОВА	60868
0,2% композиції А + 0,3% ОВА	59924

ТАБЛИЦЯ 18

TMP2

Обробка	Br	Ye
Контроль	78,43	12,06
0,2%-на композиція В	81,11	10,70
0,2%-й метабісульфіт натрію 3:ДТРА 1	81,31	10,52

ТАБЛИЦЯ 19

TMP2

№	Обробка	Br	Ye
1	Контроль	78,83	11,95
2	0,05% FAS + 0,15% композиції В	81,35	10,72
3	0,2% ВТНР	81,06	10,90
4	0,1% ВТНР + 0,1% композиції В	80,28	11,32
5	0,2% (ВТНР 3: ДТМРА1)	81,40	10,73
6	0,2%-на композиція В	81,30	10,90

ТАБЛИЦЯ 20

Крафт 2 твердої деревини

№	Обробка	Br	Ye
1	Контроль	87,48	4,21
2	0,2%-на композиція В	88,38	3,65
3	0,2% (метабісульфіт натрію 3О: ДТРА 5: ДТМРА 5)	88,40	3,35

ТАБЛИЦЯ 21

Крафт 2, проклеювання поверхні

№	Обробка	Br	Ye
1	0,513%-на композиція А, барабанне сушіння	88,41	3,51
2	Барабанне сушіння	87,50	4,01
3	Сушіння повітрям	88,16	3,56

ТАБЛИЦЯ 22

Крафт 2, проклеювання поверхні

№	Обробка	Br
1	0,2%-на композиція А, барабанне сушіння	88,31
2	Барабанне сушіння	87,76
3	Сушіння повітрям	88,67

ТАБЛИЦЯ 23

Механічна крафт-пульпова суміш, збіднена головна частина, вологе кінцеве нанесення

	Br
0,1 %-й метабісульфіт натрію + 0,1% (ДТМРА 2: поліакрилат 1, 33% активи.), барабанне сушіння	65,16
Барабанне сушіння	62,28
Сушіння повітрям	64,87

ТАБЛИЦЯ 24

Крафт 5, оброблені ручні листи, 4 дні при 70°C, 100%-ній вологості

№	Обробка	ImBr	TABr	Втрата ТА
1	Контроль	93,75	92,74	1,01
2	0,2%-на композиція А	94,41	93,57	0,84
3	0,5%-на композиція А	95,16	94,40	0,76
4	0,2%-на композиція G	94,23	93,41	0,82
5	0,5%-на композиція G	94,68	94,04	0,64

ТАБЛИЦЯ 25

Крафт 5, оброблені ручні листи, 4 дні при 70°C, 100%-ній вологості

№	Обробка	ImBr	TABr	Втрата ТА
1	Контроль	93,42	92,13	1,29
2	0,2% ОВ А	94,20	92,76	1,44
3	0,2% Композиція А+0,2%	95,05	94,59	0,46
4	0,2% Композиція G+0,2%	94,89	94,39	0,50
5	0,5% Композиція G	94,59	94,17	0,42

ТАБЛИЦЯ 26

Крафт 2, пульпа 10%-ї консистенції, 3 год. при 70°C

№	Обробка	Br
1	Первісна пульпа (без обробки теплом)	88,05
2	Контроль (обробка теплом)	87,11
3	0,2%-на композиція А	87,99
4	0,2%-на композиція G	87,90
5	0,5%-на композиція А	87,94
6	0,5%-на композиція G	88,47

ТАБЛИЦЯ 27

Крафт 2, пульпа 10%-ї консистенції, 6 год. при 70°C

№	Обробка	Br
1	Первісна пульпа (без обробки теплом)	88,67
2	Контроль(обробка теплом)	87,76
3	0,2%-на композиція А	88,31
4	0,2%-на композиція G	88,34
5	0,5%-на композиція А	88,61
6	0,5%-на композиція G	

Таблиці 12-27 ілюструють застосування композицій, в яких відновлювальний агент комбіновано з хелантами. Можуть бути порівняні різні комбінації (за ефективністю). Ці рецептури підвищують довготермінову стійкість яскравості до термічного старіння (табл. 24-27). Ці дані також ілюструють активацію ОВА цими композиціями (табл. 12-14, 25). Застосування цих рецептур дозволяє знизити

витрату оптичного брайтнера. Табл. 16 і 17 ілюструють дію цих рецептур на флюоресценцію.

5. Кінцеве вологе нанесення: окреме нанесення композиції на пульпу для підвищення ефективності ОВА, накладеного пізніше.

Процедура нанесення пульпи (80°C) для подальшого поліпшення ОВА

ТАБЛИЦЯ 28

Крафт 6

№	% композиції А	%ОВА	Br	Поліпшення порівняно з контролем
1	0	0	86,78	0,00
2	0	0,5	88,70	1,92
3	0	0,25	88,22	1,44
4	0,5	0	88,05	1,27
5	0,5	0,5	91,04	4,26
6	0,50	0,25	89,38	2,60
7	0,25	0,25	90,55	3,77

ТАБЛИЦЯ 29

Крафт 6

№	% композиції G	%ОВА	Br	Поліпшення порівняно з контролем
1	0	0	86,64	0,00
2	0,5	0,5	91,66	5,02
3	0,5	0,25	90,69	4,05
4	0,25	0,25	89,32	2,68
5	0	0,5	89,00	2,36
6	0,5	0	87,68	1,04

ТАБЛИЦЯ 30

Крафт 6, активація оптичного брайтнера, виміряна через інтенсивність флюоресценції

Зразок	Інтенсивність флюоресценції
Контроль	7871
0,5%-на композиція G	10370
0,5%-й ОВА	128578
0,5%-на композиція G, потім 0,5% ОВА	201199
0,25%-на композиція G, потім 0,5% ОВА	161354
0,5%-на композиція G, потім 0,25% ОВА	157359
0,5%-на композиція А, потім 0,5% ОВА	191759

Таблиці 28-30 ілюструють активацію ОВА попереднім нанесенням композиції.

ТАБЛИЦЯ 31

Нанесення (вологе кінцеве) проглаженням у воді

№	% композиції А	%DTC	Br	Ye
1	0,25%	0,0025%	79,53	11,65
2	0,25%	0,00125%	79,73	11,93
3	0,184%	0,0025%	80,05	11,63
4	0,184%	0,00125%	79,98	11,51
Сушіння повітрям			80,15	11,30
Барабанне сушіння			78,28	12,60

ТАБЛИЦЯ 32

RMP, проклеювання поверхні

№	% композиції А	%DTC	Im Br	ImYe	TABr	TAYe	Зниження (%)
1	0,513%	0,0025%	79,35	12,16	77,91	12,56	27
2	0,513%	0,0050%	79,78	12,65	77,79	12,7	50
Барабанне сушіння			77,9	12,92	75,93	13,82	



ТАБЛИЦЯ 33

Крафт, проклеювання поверхні

№	% композиції А	%DTC	Im Br	ImYe	TABr	TAYe	Зниження (%)
1	0,513%	0,0025%	87,74	3,98	86,24	4,46	31
2	0,513%	0,0050%	87,17	4,51	86,27	4,54	58
Барабанне сушіння			87,64	3,92	86,47	5,05	

Таблиці 31 - 33 ілюструють відновлення яскравості після нанесення запропонованих композицій.

Винахід описано на прикладах втілень, але ці втілення не обмежують об'єму винаходу. Винахід

включає всі альтернативи, модифікації і еквіваленти, які відповідають концепціям і об'єму винаходу, визначеному Формулою винаходу.