

公告本

發明專利說明書

102 年 6 月 07 日修正本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95112411

※申請日期：95.04.07

※IPC 分類：

D21C 9/10 (2006.01)

D21H 21/32 (2006.01)

D21C 3/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於紙類製造的改良組成物及方法

IMPROVED COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PAPER PRODUCTION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

尼可公司 / NALCO COMPANY

代表人：(中文/英文)

蘭德斯曼 史蒂芬 N. / LANDSMAN, STEPHEN N.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國伊利諾州納帕市·西戴爾路 1601 號

1601 West Diehl Road, Naperville, Illinois 60563, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 都吉萊拉 帕沙德 / DUGGIRALA, PRASAD

2. 夏佛全寇 瑟瑞吉 / SHEVCHENKO, SERGEY

國籍：(中文/英文)

1. 美國 / U.S.A.

2. 俄羅斯 / RUSSIA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- | | | |
|--------|-------------|------------|
| 1. 美國、 | 2006/03/23、 | 11/387,499 |
| 2. 美國、 | 2005/04/08、 | 11/102,318 |
| 3. 美國、 | 2005/09/19、 | 60/718,475 |
| 4. 美國、 | 2005/09/29、 | 60/721,847 |

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種在製紙過程的不同階段使用能保留及提高紙漿或紙的光亮度的組成物及方法已被發現。這種組成物及方法能維持及／或提高光澤高，避免發黃，並且提高紙製品的性能。與光學增亮劑及／或螯合劑共同使用能產生一種協同效果，這是先前在製紙方法中並曾發現的。

六、英文發明摘要：

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 composition and method maintains and/or enhances brightness, prevent yellowing, and enhances the performance of paper products. Used in combination with optical brighteners and/or chelants the described agents produce a synergistic effect not previously identified in the paper process.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

相關申請案之交互參照

本申請案主張美國臨時申請案第 60/721,847 號(2005 年 9 月 29 日)及第 60/718,475 號(2005 年 9 月 19 日)之優勢。

發明領域

本發明係有關於在紙漿及紙的製造過程中改良光亮度及光學性質、防止光亮度降低及提高抗熱發黃性質之組成物及方法。

10 【先前技術】

發明背景

機械或化學製漿法所製得的紙漿的顏色從深棕色到淡黃色不等，視木材的種類以及所用的分離纖維的方法而定。紙漿被漂白得到白色的產品供各種應用。

15 漂白是將未漂白的紙漿中的吸光物質去除或改變。機械紙漿的漂白，目的是為了將紙漿去色而不溶解木質素。還原性(例如連二亞硫酸鈉)或氧化性(例如過氧化氫)漂白劑經常被使用。漂白通常是一種多級的方法。化學紙漿的漂白乃是脫木質素的延伸，而脫木質化則開始於消化階
20 段。漂白通常是一種多級的方法，包括二氧化氯漂白、氧-鹼脫木質化及過氧化物漂白。

脫色通常是由於熱老化，在使用漂白紙漿的製紙方法的各階段中以及在所得的紙製品中會造成發黃及光亮度降低。工業界大量地投資於化學品，例如漂白劑及能改良成

品紙或紙製品之光學性質的光學增亮劑。然而，至今，結果而不令人滿意，且由於脫色及發黃所造成的經濟損失對在工業界一直仍是巨大的挑戰。因此，仍需要一種成功且實用的方法來解決紙漿及紙的光亮度降低及不期望的發黃問題。

【發明內容】

發明概要

本發明提供在製紙方法中改良及穩定光亮度(brightness)及提高抗發黃(yellowing)性之組成物及方法。

10 在一方面，本發明是一種製備光亮度提高及抗熱發黃性提高的漂白紙漿材料的方法，包含(1)提供一漂白之紙漿及；(2)令該紙漿接觸有效量之一或多種還原劑。

在另一方面，本發明是一種製造光亮度及抗熱發黃性提高的紙製品的方法，包含：(1)提供一漂白之紙漿；(2)形
15 成一含有漂白紙漿的水性儲備懸浮液；(3)令儲備懸浮液排出水以形成一薄片；及(4)令薄片乾燥以形成紙製品，其中在漂白過的紙漿中、儲備懸浮液中或薄片上添加了有效量之一或多種還原劑。

在另一方面，本發明是一種避免漂白之紙漿材料在儲存期間光亮度降低或發黃的方法，包含：在漂白過的紙漿
20 中加入有效量之一或多種還原劑，以及視需要添加一或多種螯合劑及一或多種聚羧酸鹽。

在另一方面，本發明是一種經漂白的紙漿材料，其包含漂白之紙漿與一有效量之一或多種還原劑的混合產物，

其中該經漂白之紙漿材料相較於類似之未經過該還原劑處理的紙漿而言有較高的光亮度及較高之抗熱發黃性。

申請人也發現還原劑與螯合劑結合能有效地提高紙製品的光亮度，以及還原劑與光學增亮劑結合使用能提高光學增亮劑及功效並改良色彩圖譜。據此，就其它方面而言，本發明乃是將還原劑與螯合劑及／或光學增亮劑結合使用的方法，以製備具有較高光亮度、較高的抗熱發黃性及改良的色彩配置圖的漂白紙漿材料。

還原劑、光學增亮劑及螯合劑可以單獨使用或與已知之添加劑結合使用以提高所要之紙製品的性質。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

本發明提供一種改良的方法，用以製造具有高光學光亮度之紙及紙製品。對於漂白紙漿及由漂白紙漿製備而得的紙製品而言，其抵抗熱發黃的光亮度安定化、色彩改良及光亮度的提高可以藉由在製紙過程中任一處將一或多種還原劑添加至紙漿、紙、紙板或薄棉紙中而達成。

光亮度(brightness)是一用來描述紙漿或紙的白度(whiteness)的名詞，尺度從0%(絕對黑)到100%(相對於MgO標準，其絕對光亮度為約96%)，依據從紙上反射的藍色光(457nm)而定。“熱致光亮度降低”係紙與紙漿經過時間、溫度及溼度的影響所產生的光亮度降低(非光化學導致之光亮度降低)。“儲存期間之光亮度降低”是指在儲存條件下經過一段時間所發生的熱致光亮度降低。

經漂白的紙漿材料的發黃(光亮度反轉)是指漂白紙漿、紙、紙板、薄棉紙及由漂白紙漿所製備之相關材料經過一段時間之後所發生的光亮度降低。

本文中所述之還原劑適合用於製紙過程中的任何漂白
5 紙漿材料及由漂白紙漿所製備之任何紙製品。在本文中，“漂白紙漿材料”係指漂白紙漿及由漂白紙漿所製備之紙製品，包括紙、紙板、薄棉紙及類似物。

依據本發明之還原劑包括能夠將漂白紙漿中之官能基從高氧化態物種轉化成低氧化態物種之化學物質。這種轉
10 化的優點包括紙的光亮度安定性提高及光學增亮劑的性能提高。

在一實施例中，還原劑係選自於下列所組成之組群中：亞硫酸鹽(sulfites)、亞硫酸氫鹽(bisulfites)、偏二亞硫酸鹽(焦亞硫酸氫鹽)、烴硫酸鹽、硫代硫酸鹽、二硫亞磺酸、
15 多硫磺酸鹽(polythionates)、甲脒亞磺酸(formamidinesulfinic acid)及其鹽及衍生物、甲醛亞硫酸氫鹽加成物及其它醛亞硫酸氫鹽加成物、亞磺醯胺(sulfenamides)及亞磺酸(sulfinic acid)的醚類、次磺醯胺(sulfenamide)及次磺酸(sulfenic acid)的醚類、磺胺類
20 (sulfamides)、膦(phosphines)、磷鹽(phosphonium salts)、亞磷酸鹽(phosphites)及硫代亞磷酸鹽。

在本文中，“亞硫酸鹽(sulfites)”係指亞硫酸(H_2SO_3)的二鹽基金屬鹽，包括二鹽基鹼金屬及鹼土金屬鹽，例如亞硫酸鈉(Na_2SO_3)、亞硫酸鈣(CaSO_3)及類似物。

“亞硫酸氫鹽(Bisulfites)”係指亞硫酸(H_2SO_3)的單鹽基金屬鹽，包括鹼金屬及鹼土金屬單鹽基鹽，例如亞硫酸氫鈉(NaHSO_3)、亞硫酸氫鎂($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$)及類似物。

“煙硫酸鹽(Sulfoxylates)”係指次硫酸 H_2SO_2 的鹽類，包括次硫酸鋅(ZnSO_2)及類似物。

“偏二亞硫酸鹽(焦亞硫酸鹽)”係指焦亞硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的鹽類包括偏二亞硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)及類似物。

“硫代硫酸鹽”係指硫代硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的鹽類，包括硫代硫酸鉀($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)及類似物。

“多硫磺酸鹽(polythionates)”係指多硫磺酸 $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n=2-6$)的鹽類，包括三硫磺酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$)、二硫磺酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 的鹽類，例如二硫磺酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$)及類似物。

“二硫亞磺酸(亞硫酸氫鹽)”係指二亞硫磺酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的鹽類，包括二亞硫磺酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)、二亞硫磺酸鎂(MgS_2O_4)及類似物。

“甲脒亞磺酸(FAS)”係指式 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$ 之化合物及其鹽類及衍生物，包括鈉鹽 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{Na}$ 。

“醛亞硫酸氫鹽加成物”意指式 $\text{R}_1\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ 之化合物及其金屬鹽，其中係 R_1 選自於烷基、烯基、芳基及芳基烷基。代表性的醛亞硫酸氫鹽加成物包括醛亞硫酸氫鹽加成物 $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 及類似物。

“亞磺醯胺(sulfinamide)及亞磺酸(sulfinic acid)的醚類”意指式 $\text{R}_1-\text{S}(=\text{O})-\text{R}_2$ 之化合物，其中 R_1 如本文所定義， R_2 係選自於 OR_3 及 NR_4R_5 ，其中 R_3-R_5 係獨立地選自於烷基、烯

基、芳基及芳基烷基。代表性的亞磺醯胺包括乙基亞磺酸二甲基醯胺($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$)及類似物。

“次磺醯胺(sulfenamide)及次磺酸(sulfenic acid)的醯類”意指式 $\text{R}_1\text{-S-R}_2$ 之化合物，其中 R_1 如上述定義。代表性的次磺醯胺包括乙基次磺酸二甲基醯胺($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SN}(\text{CH}_3)_2$)及類似物。

“磺胺類”意指式 $\text{R}_1\text{-C}(=\text{S})\text{-NR}_4\text{R}_5$ 之化合物，其中 R_1 、 R_4 及 R_5 如上述定義。代表性的磺胺類包括 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 及類似物。

10 “磷”意指磷 PH_3 的衍生物，通常是式 $\text{R}_6\text{R}_7\text{R}_8\text{P}$ 的有機取代的磷類，其中 $\text{R}_6\text{-R}_8$ 係獨立地選自於H、烷基、烯基、芳基及芳基烷基及 NR_4R_5 ，其中 R_4 及 R_5 如上述所定義。代表性的磷包括 $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}(\text{THP})$ 及類似物。

“亞磷酸鹽”意指亞磷酸 $\text{P}(\text{OH})_3$ 的衍生物，包括式 $(\text{R}_3\text{O})(\text{R}_4\text{O})(\text{R}_5\text{O})\text{P}$ 的有機取代的亞磷酸鹽，其中 $\text{R}_3\text{-R}_5$ 係如上述定義。代表性的亞磷酸鹽包括 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ 及類似者。

“硫代亞磷酸鹽”意指硫代亞磷酸 $\text{HSP}(\text{OH})_2$ 的衍生物，包括式 $(\text{R}_3\text{O})(\text{R}_4\text{O})(\text{R}_5\text{S})\text{P}$ 的有機取代的硫代亞磷酸鹽，其中 $\text{R}_3\text{-R}_5$ 係如上述定義。代表性的硫代亞磷酸鹽包括

20 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S})\text{P}$ 及類似物。

“磷鹽”意指式 $\text{R}_1\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{P}^+\text{X}^-$ 的有機取代的磷，其中 R_1 及 $\text{R}_4\text{-R}_5$ 係如上述定義，且 X 是任何有機或無機的陰離子。代表性的磷鹽包括 $(\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}^+\text{HCl}^-$ (THP)、 $[(\text{HOCH}_2)_4\text{P}^+]_2(\text{SO}_4)^{2-}$ (BTHP)及類似物。

“烯基”意指從直鏈或支鏈烴衍生的單價基，藉著移除一個氫原子而含有至少一個碳-碳雙鍵。此烯基可為未經取代的或被氨基、烷氧基、羥基及鹵素中的一或多個基團所取代者。

- 5 “烷氧基”意指經由一個氧原子連接到由母分子部份的烷基。代表性的烷氧基包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及類似物。甲氧基與乙氧基為較佳。

- 10 “烷基”意指由一直鏈或支鏈飽和烴移除單一氫原子後所得到的單價基。烷基可為未經取代者或被氨基、烷氧基、羥基及鹵素中的一或多個基團所取代者。代表性的烷基包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基及叔丁基及類似物。

- 15 “伸烷基(alkylene)”意指由一直鏈或支鏈飽和烴移除兩個氫原子而得到的二價基團，例如亞甲基、1,2-伸乙基、1,1-伸乙基、1,3-伸丙基、2,2-二甲基伸丙基及類似物。

“胺基”意指式- NY_1Y_2 之基團，其中 Y_1 及 Y_2 係獨立地選自於H、烷基、烯基、芳基及芳基烷基。代表性的胺基包括胺基(- NH_2)、甲基胺基、乙基胺基、異丙基胺基、二乙基胺基、二甲基胺基、甲基乙基胺基及類似物。

- 20 “芳基”意指含有約5至約14個環原子的芳香族碳環基團及雜環基團。芳基可為未經取代者或被胺基、烷氧基、羥基及鹵素中的一或多個基團所取代者。代表性的芳基包括苯基、萘基、菲基、蒽基、吡啶基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、噻吩基、噻唑基、嘧啶基、吲哚基及類似物。

“芳基烷基”意指經由一伸烷基連接到母分子部份的芳基。代表性的芳基烷基包括苄基、2-苯基乙基及類似物。

“鹵素”意指氯、氟、溴及碘。

“鹽”意指一無機或有機陰離子性抗衡離子的金屬鹽、銨鹽、經取代之銨鹽或磷鹽。代表性的金屬包括鈉、鋰、鉀、鈣、鎂及類似物。代表性的陰離子性抗衡離子包括亞硫酸鹽(sulfites)、亞硫酸氫鹽(bisulfite)、烴硫酸鹽(sulfoxyate)、偏二亞硫酸鹽(metabisulfite)、硫代硫酸鹽(thiosulfate)、多鋰酸鹽類(polythionate)、二硫亞磺酸(hydrosulfite)、甲脒亞磺酸鹽(formamidinesulfinate)及類似物。

在一實施例中，還原劑係選自於經取代之膾、亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽及偏二亞硫酸鹽。

在一實施例中，還原劑為亞硫酸氫鈉。

本發明之方法可在皆用的製紙設備上實施。雖然各種製紙設備在操作及機械設計上各不相同，惟，在不同設備上製紙的程序皆含有共同的步驟。紙的製造通常包括製漿步驟、漂白步驟、儲備液製備步驟、溼部步驟(wet end stage)及乾部步驟(dry end state)。

在製漿步驟中，藉由機械或化學的作用，或者兩者共同的作用，從纖維素來源中提取出個別的纖維素纖維。代表性的纖維素來源包括但不限於：木材及類似的“木本”植物，大豆、米、棉花、麥桿、亞麻、蕉麻(abaca)、大麻、甘蔗渣、含木質素之植物及類似物，以及原生紙及再生紙、薄棉紙及紙板。這種紙漿包括但不限於：細磨木漿(GWD)、漂白之細

磨木漿、熱機械紙漿(TMP)、漂白之熱機械紙漿、化學-熱機械紙漿(CTMP)、漂白之化學-熱機械紙漿、脫墨廢紙漿、牛皮漿、漂白之牛皮漿、亞硫酸鹽紙漿及漂白之亞硫酸鹽紙漿。再生紙漿在再生階段中可被漂白或不被漂白，但均被假定為原本已漂白者。事先未經漂白的上述任一種紙漿可被漂白，如本文中所述，以提供一漂白之紙漿材料。

在一實施例中，漂白之紙漿材料係選自於原紙漿、再生紙漿、牛皮漿、亞硫酸鹽紙漿、機械紙漿、這些紙漿的任何組合、再生紙、薄棉紙及由上列紙漿或其組合所製得的任一種紙。

本發明的另一個優點是，在印刷級牛皮機械紙中，能夠將低價的機械紙漿換成高價的牛皮漿。利用本文中所述的化學以及方法能夠提高光亮度及變黃的安定性，因此能夠使用更大量的機械紙漿，使成本對應的降低，不會降低所得的紙製品的品質。

紙漿在漿料準備的階段係懸浮在水中。在此階段亦可加入添加劑如增亮劑、染料、顏料、填充劑、抗菌劑、消泡劑、pH值調控劑及排水助劑。在本文中，“漿料準備”一詞包括在形成紙卷(web)之前可能發生的稀釋、過篩及清潔儲備懸浮液等操作步驟。

造紙方法的濕部階段包含將儲備懸浮液或紙漿液沈積在製紙機的造紙網(web)或造紙毛毯(felt)上以形成一連續的纖維網、令造紙網排水，以及強化造紙網(壓榨)以形成薄片。習知的任一種製紙機皆適合使用本發明的方法。這樣

的製紙機可包括圓網造紙機(cylinder machines)、長網造紙機(fourdrinier machines)、夾網造紙機(twin wire forming machines)、薄棉紙造紙機(tissue machines)及類似者，以及其改良型。

5 在造紙方法的乾部階段中，紙卷被乾燥並且可能接受額外的加工處理例如施膠壓榨(size pressing)、壓延(calendering)、以表面改質劑進行噴塗、印刷、切割、起皺等。除了施膠壓榨機及壓延水箱之外，乾燥的紙可用噴塗柱以噴塗方式來塗覆。

10 申請人也發現還原劑與下述的螯合劑結合使用能提高紙將的熱安定性及減少紙漿中之發色結構，從而有效地提高紙製品的光亮度。

 在一實施例中，將一或多種螯合劑加至漂白的紙漿或紙製品中。依據本實施例之適當螯合劑包括能將會與紙漿
15 成份形成有色產物並會催化漂白紙漿或紙製品中之成色反應的過渡金屬予以螯合的化合物。

 在一實施例中，螯合劑係選自於下列所構成之組群中之化合物：有機膦酸鹽、磷酸鹽、羧酸、二硫胺甲酸鹽(dithiocarbamates)、前述任一項的鹽類及其組合。

20 “有機膦酸鹽”係指膦酸 HP(O)(OH)_2 的有機衍生物，含有C-P單鍵，例如HEDP ($\text{CH}_3\text{C(OH)(P(O)(OH)}_2)$)、1-羥基-1,3-丙二基雙-膦酸($((\text{HO})_2\text{P(O)CH(OH)CH}_2\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)$)；較佳地在含有C-N單鍵與C-P鍵相鄰，例如DTMPA ($((\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2]_2)$ ，

AMP ($\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_3$) ,

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 ($(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$) ,

5 HEBMP ($\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) , 及類似物。

“有機磷酸鹽”意指磷酸 $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_3$ 的有機衍生物，含有 C-P 單鍵，包括三乙醇胺三(磷酸酯) ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2)_3$)，及類似物。

“羧酸”意指含有一或多個羧基 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 的有機化合物，較佳為含有一個 C-N 單鍵與 C- CO_2H 鍵相鄰的氨基羧酸，例如 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 ($(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$)，及類似物，以及其鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽。

“二硫胺甲酸鹽(dithiocarbamates)”包括單體二硫胺甲酸鹽、聚二硫胺甲酸鹽、聚二烯丙基胺二硫胺甲酸鹽、2,4,6-三氫硫基-1,3,5-三嗪、伸乙基雙二硫胺甲酸二鈉、二甲基二硫胺甲酸二鈉及類似物。

在一實施例中，螯合劑為膦酸鹽。

在一實施例中，該膦酸鹽為二伸乙基-三胺-五亞甲基膦酸(DTMPA)及其鹽類。

在一實施例中，螯合劑為一羧酸。

在一實施例中，羧酸鹽係選自於二伸乙基二胺五乙酸(DTPA)及其鹽以及乙二胺四乙酸(EDTA)及其鹽類。

申請人又發現還原劑與光學增亮劑(“OBA's”)共同使

用能提高光學增亮劑(OBA)及效果。還原劑亦能改良色彩配置。這使得OBA's的及增亮劑的量得以降低，例如要達到相對亮度及顏色所需的藍色染料。將某些OBA與染料以還原劑取代能使製紙及製漿者能夠降低生產成本及降低OBA與存在染料的總量，而使所得的紙製品仍維持可接的光亮度並且達到目標顏色。在某些案例中，有可能完全免用染料而仍保持所要的顏色。

據此，在另一實施例中，在漂白之紙漿或紙製品中加有一或多種光學增亮劑(OBA's)。

“光學增亮劑”是能吸收紫外光並且以更高的頻率在可見光範圍(藍光)重新發光，因此若加至紙漿供料中，能使所得到的紙張具有一種白色、明亮的外觀。但表性的光學增亮劑包括但不限於：唑類、聯苯類、香豆素(coumarins)；呋喃類(furans)；離子型增亮劑，包括陰離子性、陽離子性及陰離子性(中性)化合物，例如來自於Eastern Color & Chemical Co.(Providence, RI)的Eccobrite®及Eccowhite®化合物；萘醌亞胺；pyrazenes；經取代(例如磺化)的二苯乙烯，例如來自於Clariant Corporation(Muttenz, Switzerland)的Leucophor®範圍的光學增亮劑，以及來自於Ciba specialty Chemicals(Basel, Switzerland)的Tinopal®；這些化合物的鹽類，包括但不限於這些增亮劑的鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、過渡金屬鹽、有機鹽及銨鹽；以及一種或多種前述增亮劑的組合。

在一實施例中，光學增亮劑係選自於二磺化、四磺化

及六磺化的 Tinopal®OBAs。

還原劑、螯合劑及／或光學增亮劑的劑量為使得漂白
紙漿或由漂白紙漿所製得之紙製品達到所需的光亮度及抗
黃化性質所需要的量，且熟於此技者根據螯合劑或光學增
5 亮劑的性質、被處理之紙漿或紙以及施用方法，即可決定
出該劑量。

加到漂白紙漿或紙製品之還原劑的有效量乃是能提高
紙漿或紙的光亮度及抗熱黃化性質(相較於未經還原劑處
理者)的還原劑的量。測定光亮度及抗熱發黃性質的方法述
10 於本文中。

通常，在漂白紙漿或紙製品中加入約0.005至約2重量
%，較佳地約0.05至約0.25重量%(以鍋爐乾燥的紙漿為基礎)
的還原劑。

在一典型的應用方式中，在漂白紙漿或紙製品中加入
15 約0.001至約1重量%，較佳地約0.01至約0.1重量%的膦酸
鹽、磷酸鹽或羧酸螯合劑及／或約0.002至約0.02重量%之
二硫代氨基甲酸酯螯合劑(以鍋爐乾燥的紙漿為基礎)。

光學增亮劑之添加量通常約0.005至約2重量%，較佳地
約0.05至約1重量%(以鍋爐乾燥的紙漿為基礎)。

20 還原劑、螯合劑及／或光學增亮劑係在製紙製程或薄
棉紙製程的任一個點上加到漂白紙漿或紙上。代表性的的
添加點包括但不限於：(a)在消潛漿池(latency chest)內加入
紙漿中；(b)儲存、攪拌或傳輸槽內加至漂白階段後的紙漿
中；(c)在漂白、清洗及脫水之後加至紙漿中，然後再進行

行滾筒乾燥及閃蒸乾燥；(d)在清潔劑之前或之後；(e)在扇
泵之前或之後加至造紙機頭箱(headbox)；(f)加至造紙機白
水中；(g)加至儲料罐；(h)在使用了諸如施膠壓榨機、塗覆
機或噴塗桿的壓榨區中；(i)在使用了諸如施膠壓榨機、塗
5 覆機或噴塗桿的乾燥區中；(j)在使用晶圓盒的壓延機上；
及／或(k)在造紙機外的塗覆機或施膠壓榨機的紙上；及／
或(l)在捲度控制單元中。

添加還原劑、螯合劑及／或光學增亮劑的實際位置將
視所用的具體設備、所使用之實際加工條件等等而定。

10 施加方式可為習知用於造紙方法的任何方式，包括“分
割式送料”：將一部份的還原劑、螯合劑及／或光學增亮劑
在製紙製程中的一個點施加，例如加到紙漿上或加到溼紙
片上(在乾燥器之前)，而剩餘部份則在後續的點添加，例如
在施膠壓榨機中。

15 螯合劑及／或光學增亮劑可與還原劑同時、在其之前
或之後被添加至漂白的紙漿或紙製品中。光學增亮劑及／
或螯合劑亦可與還原劑共同配製。

在一實施例中，一或多種還原劑及一或多種光學增亮
劑係與表面施膠溶液混合並且於施膠壓榨機中施加。

20 在一實施例中，還原劑係在漂白階段之後於儲存、攪
拌或傳輸槽內加至漂白紙漿中。

在這些位置處，亦可將一載體或經常用於製紙的添加
劑加到還原劑、螯合劑及／或光學增亮劑中，例如滯留助
劑、施膠助劑及溶液、澱粉、沈澱之碳酸鈣、細磨之碳酸

鈣或其它黏土或填充劑及增亮添加劑。

在一實施例中，還原劑、螯合劑及／或光學增亮劑係與一或多種部份中和之聚羧酸，較佳地是例如聚丙烯酸 $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$ ，其中 n 是大約 10 至大約 50,000。聚羧酸可使用鹼金屬例如氫氧化鈉來中和以達到目標 pH 值(通常是 5-6，如下文所討論)

在一實施例中，本發明是一種配方，含有一或多種螯合劑、一或多種還原劑及一或多種聚羧酸。該配方較佳地 pH 值約 4-7，更佳地約 5-6。

10 在一實施例中，本發明是一種配方，含有一或多種還原劑及一或多種光學增亮劑，以及選擇性的一或多種螯合劑或一或多種聚羧酸或其組合。依據此實施例之配方較佳地 pH 值約 7-11，更佳地約 9-10。

除了其它製紙中習用的添加劑之外，可使用還原劑、螯合劑及光學增亮劑及聚羧酸來改良完成的紙製品的一或多種性質，或有助於製造紙的製程，或兩種效果皆有。這些添加劑主要特徵為功能性添加劑或調控性添加劑。

功能性添加劑通常是用來改良或是提供最終紙製品特定具體需要的性質，包括但不限於增亮劑、染料、填充劑、施膠劑、澱粉及黏著劑。

另一方面，調控性添加劑為製造紙的製程中加入以改良整體製程而不會明顯地影響紙的物理性質者。調控性添加劑包括殺蟲劑、滯留助劑、消泡劑、pH 調控劑、樹脂控制劑及排水助劑。用本發明之方法所製得之紙與紙製品可

能含有一或多種功能性添加劑及／或調控性添加劑。

顏料及染料為紙提供了顏色。染料包括具有共軛雙鍵系統的有機化合物；偶氮化合物；金屬偶氮化合物；蒽醌；三芳基化合物，例如三芳基甲烷；喹啉及相關的化合物；

- 5 酸性染料(含有磺化基團的陰離子性有機染料，與有機配料如明礬一起使用)；鹼性基團(含有胺官能基的陽離子性有機染料)；以及直接染料(酸式染料，具有高分子量且對纖維素有特定直接的親和力)；以及上述適當染料化合物的組合。
- 顏料是經過精細切割的礦物，可為白色或彩色。最常被使
- 10 用於製紙工業的顏料是黏土、碳酸鈣及二氧化鈦。

- 填充材料加到紙中是為了增加不透明度及光亮度。填充材料包括但不限於碳酸鈣(方解石)；沈澱之碳酸鈣(PCC)；硫酸鈣(包括各種水合形式)；鋁酸鈣；氧化鋅；矽酸鎂，例如滑石；二氧化鈦(TiO_2)，例如銳鈦礦或金紅石；
- 15 黏土或高嶺土，含有水合 SiO_2 及 Al_2O_3 ；合成黏土；雲母片；蛭石；無機積成岩；珍珠岩；沙；砂礫；沙岩；玻璃珠；氣凝膠；粉煤灰；氧化鋁；微球；中空玻璃球；多孔陶瓷球；軟木；種子；輕聚合物；硬矽鈣石(結晶矽酸鈣凝膠)；浮石；脫層岩；廢棄水泥產品；部份水合或未水合之水硬
- 20 性水泥顆粒；及矽藻土，以及這些化合物的組合。

施膠劑係在製紙過程中加到紙上，有助於防止液體穿透紙。施膠劑可為內施膠劑或外(表面)施膠劑，且可被用於硬施膠(hard-sizing)或軟施膠(slack-sizing)或這兩種施膠方法。更具體的說，施膠劑包括松香；以明礬($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)沈澱

的松香；松香酸及松香酸異構物例如新松香酸及左旋松香酸；硬脂酸及硬脂酸衍生物；碳酸鋅銨；矽氧烷及含矽氧烷之化合物，例如 RE-29、GE-OSI 及 SM-8715，來自於 Dow Corning Corporation (Midland, MI)；含氟化合物，一般結構為 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_n\text{R}$ ，其中 R 是陰離子性、陽離子性或其它官能基，例如 Gortex；烷基烯酮二聚體 (AKD)，例如 Aquapel 364，Aquapel (I 752, Heron) 70，Hercon 79，Precise 787，Precise 2000，Precise 3000，以上皆可購自 Hercules, Incorporated (Willmington, DE)；以及烷基琥珀酸酐 (ASA)；ASA 或 AKD 與陽離子性澱粉的乳液；含明礬的 ASA；澱粉；羥甲基澱粉；羧甲基纖維素 (CMC)；聚乙烯醇；甲基纖維素；海藻酸鈉；蠟；石蠟乳劑；及這些施膠劑之組合。

澱粉在製紙過程中有許多用途。例如，其可作為一種保持劑、乾強度劑及表面施膠劑。澱粉包括但不限於直鏈澱粉；支鏈澱粉；含有各種含量之直鏈澱粉及支鏈澱粉的澱粉，例如含有 25% 直鏈澱粉及 75% 支鏈澱粉 (玉米澱粉) 者，以及含有 20% 直鏈澱粉及 80% 支鏈澱粉 (馬鈴薯澱粉) 者；酵素處理的澱粉；水解澱粉；加熱澱粉，在此技中亦為“糊式澱粉”；陽離子性澱粉，例如由澱粉與三級胺反應所得的季銨鹽；陰離子性澱粉；兩性澱粉 (同時含有陽離子性及陰離子性官能)；纖維素及纖維素衍生之化合物；以及這些化合物的組合。

本發明的方法能製造具有光亮表面的紙製品。再者，此種新穎組成物並且能保護紙張在常規使用期間避免長時

間後發生掉色。

參考下列的實例能更瞭解前述說明，這些實例是為了說明本發明而非用來限制本發明之範圍。

表 1

代表性組成物(不包括水)

	成份	%成份
組成物A	DTMPA	7.6
	聚丙烯酸鈉	3.5
	NaOH	1.5
	偏二亞硫酸鈉	26.6
組成物B	DTMPA	9.0
	NaOH	3.6
	偏二亞硫酸鈉	27
組成物C	DTMPA	6.0
	NaOH	3.0
	偏二亞硫酸鈉	30
組成物D	DTMPA	5.0
	DTPA	4.1
	NaOH	1.5
	偏二亞硫酸鈉	30
組成物E	DTMPA	7.4
	NaOH	5.5
	偏二亞硫酸鈉	16.7
	FAS	7.7
組成物F	DTMPA	4.2
	NaOH	2.8
	偏二亞硫酸鈉	19.9
	THPS	9.8
	DTPA	4.1
	NaNO ₂	0.1

組成物G	DTPA	2.9
	聚丙烯酸鈉	1.0
	NaOH	1.3
	偏二亞硫酸鈉	30.0

實例

在這些實例中，添加了足量的50%氫氧化鈉水溶液以使測試的試劑及組成物達到適當的pH值。這些實例中所有的百分比是以乾燥紙漿重量百分比為基礎。

- 5 在這些實例中，以下這些名詞各有其涵意：Br表示ISO光亮度R457(TAPPI 525)；Ye表示E313黃色；Im Br表示塗敷後之R457光亮度；TA Br表示熱老化之後的R457光亮度；TA降低表示熱老化之後的光亮度降低；%Inh.表示光亮度降低的抑制%： $100-100*(ImBr-TABr)/(ImBr-TABr)$ 控制；WI表示E313白度；TMP表示熱機械漿；CTMP表示化學-熱機械漿；RMP表示盤磨漿；OBA表示光學增亮劑；FAS表示甲脒亞磺酸；TCP表示 $(HOCH_2)_3PHCl$ ，三-羧乙基磷氯化氫；BTHP表示 $[(HOCH_2)_4P]_2(SO_4)$ 硫酸四羥甲基磷；THP表示 $(HOCH_2)_3P$ ，三羥甲基磷；EDTA表示
- 10 $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$ ，乙二胺四乙酸；DTPA表示 $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)CH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$ ，二伸乙基三胺五乙酸；DTMPA表示 $H_2O_3PCH_2N[CH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2]_2$ ，二伸乙基三胺五亞甲基磷酸；以及DTC表示二甲基二乙二硫胺甲酸鈉。

20 處理

從漂白紙漿製得手抄紙(handsheets)，然後用於實驗

中，其中還原劑在鼓式乾燥之前或鼓式乾燥之後(鼓式乾燥期間之溫度：100°C)被施用在一張濕的紙片上(在壓榨之前或之後)。第三者選擇是分離式饋料施用(split-feed application)。表面施膠塗敷之後是在鼓式鎮乾燥機上乾燥一或多次。

測試之試劑或組成物溶液的負載量係依據紙漿試樣的乾重量來決定。試劑或組成物是利用一桿體來施用，儘可能地均勻，如水溶液一般。測試片利用實驗室鼓式乾燥機在不變的條件下乾燥(一次)，然後，在測量光亮度之後，令其接受加速老化測試，如下述。

光亮度反轉實驗(熱老化，紙張)：

由測試片切割下來的3x9cm的試樣置於70°C的水浴，100%濕度下，維持大約3天。在測量光亮度之前，令試樣在一恆定濕度的房間中進行平衡。

15 光亮度反轉實驗(熱老化，紙漿)：

將紙漿試樣(10%濃度，5克紙漿o.d.基礎)封在塑膠袋中並置於70°C的水浴中維持3-6小時。製備手抄紙，並且在測量光亮度之前，令其在一恆定濕度的房間中進行平衡。

測試設備：

20 實驗室鼓式乾燥機。

“Elrepho 3000”、“Technidyne Color Touch 2(Model ISO)”或其它用於測量光亮度的儀器。

Hitachi F-4500螢光光度計或其它用於測量相對螢光強度的儀器。

微量吸移管。

表面施膠塗敷套組(襯墊及3號塗敷桿)

恆定濕度房間(23℃，50%濕度)

水浴／恆溫箱，其中有一裝有紙試樣的漂浮塑膠盒

5 浸漬用之100mL施用透明小容器。

乾表面塗敷步驟(表面施膠)：

1. 依據標準步驟，準備一張8x8吋的手抄紙。目標乾重量是2.5克。令溼的手抄紙通過鼓式乾燥機一個循環。
2. 將手抄紙切割成4個小方塊。(重量各為約0.625克)
- 10 3. 用思高(Scotch)膠帶將較小方塊(測試片)的一邊黏貼到玻璃板上(膠帶的長度大於測試片的邊長)。
4. 塗敷桿置於思高膠帶上，用微量吸移管將體積約0.2mL的混合液塗敷在塗敷桿邊的膠帶上。
5. 試劑溶液塗敷之方式係使得其均勻地分布在膠帶上以覆
- 15 蓋整個測試片。
6. 用塗敷桿從膠帶處快速地將溶液拖引至測試片之上使得還原劑化合物溶液均勻地塗敷在整個測試片上。
7. 用鼓式乾燥劑將測試片乾燥並使其在室溫下平衡。
8. 測量光亮度及黃色度。

20 乾表面塗敷步驟(表面施膠，浸漬法)：

1. 依據標準步驟，準備一張8x8吋的手抄紙。目標乾重量是2.5克。令溼的手抄紙通過鼓式乾燥機一個循環。
2. 從手抄紙上切割出1/8長條紙。(0.31克)
3. 在一50mL的測試管中，依據預定的收集速率及目標劑

量，製備預煮的澱粉溶液（如果需要的話）及還原劑化合物溶液。

4. 將長條紙浸在溶液中10秒鐘，令其滴水35秒，然後令其通過壓榨機。

5. 用鼓式乾燥劑將測試片乾燥並使其在室溫下平衡。

6. 測量光亮度及黃色度。用鼓式乾燥劑將測試片乾燥並使其在室溫下平衡。

濕部塗敷步驟：

1. 製備一張8x8吋的紙片，用壓榨機將其脫水，該壓榨機
10 底部有兩張吸墨紙，頂部有一張吸墨紙。

2. 壓榨之後移除頂部的吸墨紙及最底部的吸墨紙。

3. 將該紙片與另一張底部吸墨紙切成4個相等大小的較小
測試片（其乾重約為0.625克）。

4. 如“乾表面塗敷步驟”中所述，將測試片與吸墨紙黏在玻
15 璃板上。

5. 依乾表面塗敷步驟中所述塗敷溶液I。

6. 塗敷之後，將測試片與吸墨紙自玻璃板上取下，去除膠
帶並將吸墨紙與測試片分開。丟棄吸墨紙。

7. 然後用鼓式乾燥機將測試片乾燥並使其在室溫下平衡。

20 分離式饋料塗敷步驟：

1. 依據標準步驟，準備一張8x8吋的紙張。

2. 然後用4張吸墨紙襯墊造紙網上所形成的紙張。

3. 使用一重的金屬滾筒將紙張連同吸墨紙一起壓平。此過程能將紙張過量的水去除以增加紙張的濃度至大約

20%。

4. 將上面三張吸墨紙從紙張上移除。
5. 然後將紙張與一張吸墨紙從造紙網上取下，並且切割成4片較小的紙片，如“濕部塗敷步驟”中所述。
- 5 6. 然後，依照“濕部塗敷步驟”中所述，將紙張與吸墨紙用膠帶黏貼至玻璃板上。
7. 依照“濕部塗敷步驟”中所述塗敷溶液2。
8. 然後壓榨測試片，每一面各放2張吸墨紙。
9. 在壓榨之後，將所有吸墨紙取下，用鼓式乾燥機將測試片乾燥。
- 10

然後將溶液2塗敷至測試片上，令其乾燥，並依“乾表面塗敷步驟”的步驟3至8所述進行測量。

紙漿塗敷步驟：

- 化學品直接加入紙漿中(薄紙漿或厚紙漿)，並且與紙漿
- 15 在密封袋中混合。在提高OBA的紙漿塗敷步驟中，化學品直接加入濃度20%的漂白牛皮漿，再與紙漿在密封袋中混合並且在45-80℃下維持30分鐘。紙漿稀釋至5%濃度，加入OBA，與紙漿混合，令漿液在50℃下維持20分鐘。然後再進一步稀釋漿液，依據標準步驟製備手抄紙。

20 測試結果：

1.工廠試驗：

試驗數據是在南方牛皮漿廠(Southern kraft mill)所收集。下表提供了試樣數據。在許多測試中，在一施膠壓榨機中塗敷該產品(組成物A)，且施膠溶液中含有OBA，劑量

為 5 lb/t 及更高，均能提供 1.5 點的亮度增加，同時紙張的顏色有改良(反應在 DE 值的降低)。回復到標準工廠條件下(無加入任何穿透性組成物)，造成光亮度降低至背景水平。將此實驗重覆作三次。

5

表 2

試驗數據：R457 光亮度，E313 白度， $DE(\Delta E) = \text{Sq. rt}[(L_0 - L)^2 + (a_0 - a)^2 + (b_0 - b)^2]$

時間，小時	劑量，lb/t	光亮度	DE	WI E313
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

測試數個組成物並且在施用 PM 的實驗室模擬方面得到良好的結果。未列在表 1 中的化學品(組成物)是以 40% 溶液施用。

10 2. 還原劑：偏二亞硫酸鈉(30%溶液)

表 3

混合的牛皮漿-CTMP 1，頭箱，兩面皆有澱粉(表面施膠溶液)的表面塗敷

#	處理	Br
1	控制組	94.34
2	0.27% 偏二亞硫酸鈉	96.17

表 4

混合的牛皮漿-CTMP 2，頭箱，兩面皆有澱粉(表面施膠溶液)的表面塗敷

#	處理	Br
1	控制組	94.93
2	0.27%偏二亞硫酸鈉	95.63

表 5

混合的牛皮漿-CTMP 3，頭箱

#	處理	Br	Gain vs.控制組	Gain vs. OBA
1	控制組	85.47	0	
2	0.2%OBA	89.78	4.31	0
3	0.2%OBA+0.2%組成物A	91.05	5.58	1.27
4	0.2%OBA+0.054%偏二亞硫酸鈉	90.6	5.13	0.82
5	0.054%偏二亞硫酸鈉	86.31	0.84	

5

表 6

已完成(已施膠)之複印用牛皮紙，一面有澱粉(表面施膠溶液)的表面塗敷

#	處理	Br
1	控制組	80.00
2	0.27%偏二亞硫酸鈉	80.50

表 7

已完成(已施膠，含OBA)之牛皮紙2，一面有澱粉(表面施膠溶液)的表面塗敷

#	處理	Br
1	控制組	94.78
2	0.27%偏二亞硫酸鈉	95.39

表 8

機械牛皮漿2

10

#	處理	Br
1	0.2%偏二亞硫酸鈉	63.81
2	鼓式乾燥機乾燥(100°C)	62.28
3	風乾(23°C)	64.87

表3-8說明了還原劑亞硫酸氫鈉(偏二亞硫酸鈉)及一種增亮組成物對於紙張光亮度的影響：還原劑能改善光亮度

(表 3-8)，部份地補償在乾燥機中光亮度的損失(表 8)。在 OBA 存在下，其化學機制更提高了光亮度。

3. 偏二亞硫酸鈉之外的還原劑

含澱粉的樣本表面施膠溶液塗敷

5

表 9
TMP1

#	處理	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 ₂ *	79.22	12.00
6	0.2%TCP+0.01%NaNO ₂ *	79.11	12.12
7	控制組	77.51	12.98

*活化劑

表 10
TMP1

#	處理	Br	Ye
1	控制組	78.83	11.95
2	0.2%BTHP	81.06	10.90

10

表 11
RMP

#	處理	Br	Ye
1	控制組	76.75	13.57
2	0.2%BTHP	78.59	12.64
3	0.2%BTHP+0.01%NaNO ₂ *	78.75	12.54
4	0.2%TCP+0.01%NaNO ₂ *	78.38	12.70

*活化劑

表 9-11 顯示出偏二亞硫酸鈉之外的還原性化學品的效果，例如 FAS 及磷(III)化合物。

15 4. 螯合劑-偏二亞硫酸鹽組成物

表 12

硬木牛皮漿3，頭箱

#	處理	Br
1	0%OBA2	87.56
2	0%OBA2+0.1%組成物C	88.07
3	20%OBA	92.08
4	20%OBA2+0.1%組成物C	92.80
5	40%OBA	93.05
6	40%OBA+0.1%組成物C	93.60
7	100%OBA	93.43
8	100%OBA+0.1%組成物C	93.95

表 13

混合牛皮漿-CTMP3，光學增亮劑之活化

#	處理	Br	Gain vs. 控制組	協同作用
1	控制組	85.48	0	N/A
2	0.2%組成物C	86.79	1.35	N/A
3	0.2%OBA	89.7	4.21	N/A
4	0.35%OBA	90.73	5.22	N/A
5	0.1%組成物C	86.34	0.81	N/A
6	0.2%OBA+0.2%組成物C	91.4	5.82	0.26
7	0.2%OBA+0.1%組成物C	90.78	5.25	0.23
8	0.35%OBA+0.2%組成物C	92.55	6.87	0.30
9	0.35%OBA+0.1%組成物C	92.06	6.54	0.51

5

表 14

光學增亮劑之活化：牛皮漿4，組成物C(0, 0.2%)含OBA(0, 0.2%)

	Br	vs.(0,0)
OBA 1		
C 0, OBA 0	78.24	0
C 0, OBA 0.2	79.74	1.5
C 0.2, OBA 0	80.43	2.19
C 0.2, OBA 0.2	82.53	4.29
協同作用		0.6

表 15

混合牛皮漿-CTMP1，頭箱，由螢光強度測定光學增亮劑之活化：

試樣	螢光強度
控制組	33746
0.2%組成物A	36149
0.35%OBA	106233
0.1%組成物A+0.35%OBA	111609
0.2%組成物A+0.35%OBA	116373
0.3%組成物A+0.35%OBA	119845

表 16

牛皮漿頭箱，含OBA，由螢光強度測定光學增亮劑之活化：

試樣	螢光強度
控制組	87140
0.1%組成物A	106217
0.2%組成物A	108942
0.21%OBA	117513
0.2%組成物A+0.2%OBA	120837

5

表 17

混合供料(25%軟木紙漿，40%硬木紙漿，35%脫墨紙漿)，由螢光強度測定
光學增亮劑之活化：

試樣	螢光強度
控制組	57121
0.2%組成物A	57567
0.91%OBA	61339
0.2%組成物A+0.6%OBA	60783
0.2%組成物A+0.45%OBA	60868
0.2%組成物A+0.3%OBA	59924

表 18

TMP 2

處理	Br	Ye
控制組	78.43	12.06
0.2%組成物B	81.11	10.70
0.2%(偏二亞硫酸鈉 3：DTPA 1)	81.31	10.52

表 19

TMP 2

#	處理	Br	Ye
1	控制組	78.83	11.95
2	0.05%FAS+0.15%組成物B	81.35	10.72
3	0.2%BTHP	81.06	10.90
4	0.1%BTHP+0.1%組成物B	80.28	11.32
5	0.2%(BTHP 3 : DTMPA 1)	81.40	10.73
6	0.2%組成物B	81.30	10.90

表 20

硬木紙漿2

#	處理	Br	Ye
1	控制組	87.48	4.21
2	0.2%組成物B	88.38	3.65
3	0.2%(偏二亞硫酸鈉30 : DTPA 5 : DTMPA 5)	88.40	3.35

5

表 21

牛皮漿2，表面施膠塗敷

#	處理	Br	Ye
1	0.513%組成物A，鼓式乾燥	88.41	3.51
2	鼓式乾燥	87.50	4.01
3	風乾	88.16	3.56

表 22

牛皮漿2，表面施膠塗敷

#	處理	Br
1	0.2%組成物A，鼓式乾燥	88.31
2	鼓式乾燥	87.76
3	風乾	88.67

表 23

機械-牛皮漿摻合物，頭箱供料，溼部塗敷

	Br
0.1%偏二亞硫酸鈉+0.1%(DTMPA 2 : 聚丙烯酸酯1，33%活化劑)，鼓式乾燥	65.16
鼓式乾燥	62.28
風乾	64.87

10

表 24

牛皮漿5，處理過之手抄紙，70℃下維持4天，溼度100%

#	處理	Im Br	TA Br	TA損失
1	控制組	93.75	92.74	1.01
2	0.2%組成物A	94.41	93.57	0.84
3	0.5%組成物A	95.16	94.40	0.76
4	0.2%組成物G	94.23	93.41	0.82
5	0.5%組成物G	94.68	94.04	0.64

表 25

5 牛皮漿5，處理過之手抄紙，70℃下維持4天，溼度100%

#	處理	Im Br	TA Br	TA損失
1	控制組	93.42	92.13	1.29
2	0.2%OBA	94.20	92.76	1.44
3	0.2%組成物A+0.2%OBA	95.05	94.59	0.46
4	0.2%組成物G+0.2%OBA	94.89	94.39	0.50
5	0.5%組成物G	94.59	94.17	0.42

表 26

牛皮漿2，10%濃度紙漿，70℃下維持3小時

#	處理	Br
1	原紙漿(未曝於熱)	88.05
2	控制組(曝於熱)	87.11
3	0.2%組成物A	87.99
4	0.2%組成物G	87.90
5	0.5%組成物A	87.94
6	0.5%組成物G	88.47

表 27

牛皮漿2，10%濃度紙漿，70℃下維持3小時

#	處理	Br
1	原紙漿(未曝於熱)	88.67
2	控制組(曝於熱)	87.76
3	0.2%組成物A	88.31
4	0.2%組成物G	88.34
5	0.5%組成物A	88.61
6	0.5%組成物G	88.67

表 12-27 說明了一還原劑與螯合劑結合使用的組成物的應用。可將不同的組合作比較(皆為有效)。此配方可改良紙的長時間光亮安定性，減緩熱老化(表 24-27)。這些數據亦證明了藉此組成物能達到 OBA 的活化(表 12-14，表 25)。

- 5 使用此配方能降低光學增亮劑的使用劑量。表 16 及 17 說明了此配方在螢光性上所產生的效果。

5. 濕部塗敷：將組成物分開施用於紙漿上，導致後來施用的 OBA 有較高的性能

為了後續 OBA 提高之紙漿施用步驟(80°C)

10

表 28
牛皮漿 6

#	%組成物 A	%OBA	Br	Gain vs. 控制組
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

表 29
牛皮漿 6

#	%組成物 A	%OBA	Br	Gain vs. 控制組
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

15

表 30

牛皮漿，由螢光強度測定光學增亮劑之活化：

試樣	螢光強度
控制組	7871
0.5%組成物G	10370
0.5%OBA	128578
0.5%組成物G，然後0.5%OBA	201199
0.25%組成物G，然後0.5%OBA	161354
0.5%組成物G，然後0.25%OBA	157359
0.5%組成物A，然後0.5%OBA	191759

表 28-30 顯示了組成物的事先施用對 OBA 的活化作用。

6. 溼部塗敷：在組成物中加入低劑量的二硫代氨基甲酸酯

5

表 31

RMP，水中滾筒(溼部)塗敷

#	%組成物A	%DTC	Br	Ye
1	0.257%	0.0025%	79.53	11.65
2	0.257%	0.00125%	79.73	11.93
3	0.184%	0.0025%	80.05	11.63
4	0.184%	0.00125%	79.98	11.51
風乾			80.15	11.30
鼓式乾燥			78.28	12.60

表 32

RMP，表面施膠塗敷

#	%組成物A	%DTC	Im Br	Im Ye	TABr	TAYe	%Inh.
1	0.513%	0.0025%	79.35	12.16	77.91	12.56	27
2	0.513%	0.0050%	78.78	12.65	77.79	12.7	50
鼓式乾燥			77.9	12.92	75.93	13.82	

表 33

牛皮漿，表面施膠塗敷

10

#	%組成物A	%DTC	Im Br	Im Ye	TABr	TAYe	%Inh.
1	0.513%	0.0025%	87.74	3.98	86.24	4.46	31
2	0.513%	0.0050%	87.17	4.52	86.27	4.54	58
鼓式乾燥			87.64	3.92	85.47	5.05	

這些數據(表31-33)顯示在使用本發明之配方後，發生了光亮度的回復及長時間的安定性。

以上乃就代表性或例示性的實施例來描述本發明，惟，這些例子並非用來限制本發明。事實上，本發明乃欲
5 包括其精神與範疇之內的所有替換、變化及均等物，如申請專利範圍所定義者。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種製備具有提高之光亮度及提高之抗熱發黃性¹⁰²年 月 日修正本 6 18

處理經漂白之紙漿材料的方法，包含：

i)提供經漂白之紙漿材料，其係基本上由一具有至少約 86.64 之 R457 ISO 光亮度的經處理紙漿材料所構成；及

ii)令該經漂白之紙漿材料在製紙製程或薄棉紙製程下與一或多種還原劑接觸，該還原劑以鍋爐乾燥的紙漿為基礎係約 0.005 至約 0.08 重量%，

其中該還原劑係於下列情況加至該經漂白紙漿材料中：(a)在攪拌或傳輸槽內；(b)在清潔劑之前或之後；(c)在扇泵之前或之後加至造紙機頭箱(headbox)；(d)加至造紙機白水中；(e)加至儲料罐；(f)在壓榨區中；或(g)在捲度控制單元中，

其中該還原劑係選自於由下列所組成之組群中：亞硫酸鹽(sulfites)、亞硫酸氫鹽(bisulfites)、偏二亞硫酸鹽(焦亞硫酸鹽)、及二硫亞磺酸鹽(二亞硫磺酸鹽)，其中該二亞硫酸鹽係選自於亞硫酸的單鹽基金屬鹽；而該亞硫酸鹽係選自於亞硫酸的二鹽基金屬鹽。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包含令該經漂白之紙漿材料與一或多種光學增亮劑接觸。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該光學增亮劑係選自於二磺化、四磺化或六磺化之二苯乙烯衍生物。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包含令該經漂白之紙

漿材料與一或多種螯合劑接觸。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該螯合劑係選自於由下列所組成之組群中：有機膦酸鹽(phosphonates)、磷酸鹽、羧酸、二硫代氨基甲酸酯(dithiocarbamate)、前述任一項的鹽類，及其任何組合。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該螯合劑係選自於下列所組成之組群中：二伸乙基三胺-五亞甲基膦酸(DTMPA)及其鹽類、二伸乙基三胺五乙酸(DTPA)及其鹽類以及乙二胺四乙酸(EDTA)及其鹽類。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中還原劑係選自於由下列所組成之組群中：亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、偏二亞硫酸鹽。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中還原劑是亞硫酸氫鈉。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，更包含令該經漂白之紙漿材料與一或多種聚羧酸鹽接觸。
10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中聚羧酸鹽是經部份中和的聚丙烯酸。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，更包含令該經漂白之紙漿材料與一或多種光學增亮劑、一或多種螯合劑及一或多種聚羧酸鹽接觸。
12. 一種防止經漂白之紙漿在儲存期間光亮度降低及發黃的方法，包含對該經漂白之紙漿材料添加一或多種還原劑及可擇地添加一或多種螯合劑、一或多種聚羧酸鹽或

其中該二亞硫酸鹽係選自於亞硫酸的單鹽基金屬鹽；而該亞硫酸鹽係選自於亞硫酸的二鹽基金屬鹽。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該還原劑係選自於由下列所組成之組群中：亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、偏二亞硫酸鹽。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，該還原劑是亞硫酸氫鈉。
16. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該螯合劑係選自於由下列所組成之組群中：有機膦酸鹽(phosphonates)、磷酸鹽、羧酸、二硫代氨基甲酸酯(dithiocarbamate)、前述任一項的鹽類，及其任何組合。
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該螯合劑係選自於下列所組成之組群中：二伸乙基三胺-五亞甲基膦酸(DTMPA)及其鹽類、二伸乙基三胺五乙酸(DTPA)及其鹽類以及乙二胺四乙酸(EDTA)及其鹽類。
18. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該光學增亮劑係選自於二磺化、四磺化或六磺化之二苯乙烯衍生物。
19. 如申請專利範圍第13項之方法，更包括添加一或多種聚羧酸鹽於該薄片上。
20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該聚羧酸鹽是經部份中和的聚丙烯酸。
21. 一種用以製造具有較高光亮度及較高的抗熱發黃性的紙製品的方法，包含
 - i)提供經漂白之紙漿，其係基本上由一具有至少約86.64之R457 ISO光亮度的經漂白紙漿材料所構成；

其組合，其中該紙漿材料基本上由一具有至少約86.64之R457 ISO光亮度的經處理紙漿材料所構成，該還原劑以鍋爐乾燥的紙漿為基礎係約0.005至約0.08重量%，其中該還原劑及可擇之螯合劑及聚羧酸鹽係於攪拌或傳輸槽中添加至該經漂白之紙漿材料，並且其中該還原劑係選自於由下列所組成之組群中：亞硫酸鹽(sulfites)、亞硫酸氫鹽(bisulfites)、偏二亞硫酸鹽(焦亞硫酸鹽)、及二硫亞磺酸鹽(二亞硫磺酸鹽)，其中該二亞硫酸鹽係選自於亞硫酸的單鹽基金屬鹽；而該亞硫酸鹽係選自於亞硫酸的二鹽基金屬鹽。

13. 一種用以製造具有較高光亮度及較高的抗熱發黃性的紙製品的方法，包含

i)提供經漂白之紙漿，其係基本上由一具有至少約86.64之R457 ISO光亮度的經漂白紙漿材料所構成；

ii)形成含有該經漂白之紙漿的水性儲備懸浮液；

iii)令儲備懸浮液排水以形成一薄片；

iv)令薄片乾燥；

v)於步驟iii)後及步驟iv)前，在該紙薄片上添加以鍋爐乾燥的紙漿為基礎係約0.005至約0.08重量%之一或多種還原劑，以及一有效量之一或多種螯合劑、一或多種光學增亮劑、一或多種聚羧酸鹽、或其等之組合，

其中該還原劑係選自於由下列所組成之組群中：亞硫酸鹽(sulfites)、亞硫酸氫鹽(bisulfites)、偏二亞硫酸鹽(焦亞硫酸鹽)、及二硫亞磺酸鹽(二亞硫磺酸鹽)，

ii)形成含有該經漂白之紙漿的水性儲備懸浮液；

iii)令儲備懸浮液排水以形成一薄片；

iv)令薄片乾燥；

v)施加一組成物至該薄片，該組成物包含一或多種還原劑及一或多種螯合劑，

其中該還原劑係選自於由下列所組成之組群中：亞硫酸鹽(sulfites)、亞硫酸氫鹽(bisulfites)、偏二亞硫酸鹽(焦亞硫酸鹽)、及二硫亞磺酸鹽(二亞硫磺酸鹽)，

其中該二亞硫酸鹽係選自於亞硫酸的單鹽基金屬鹽；而該亞硫酸鹽係選自於亞硫酸的二鹽基金屬鹽，並且

其中該還原劑係以約0.005至約0.08重量%之劑量施加於該薄片，該重量%係以鍋爐乾燥的紙漿為基礎。

22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該還原劑及螯合劑係與一表面施膠溶液混合，並且在一施膠壓榨機中施加至該薄片。

23. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該還原劑係選自於由下列所組成之組群中：亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、偏二亞硫酸鹽。

24. 如申請專利範圍第14項之方法，其中還原劑是亞硫酸氫鈉。

25. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該螯合劑係選自於下列所組成之組群中：二伸乙基三胺-五亞甲基膦酸(DTMPA)及其鹽類、二伸乙基三胺五乙酸(DTPA)及其鹽

類以及乙二胺四乙酸(EDTA)及其鹽類。