



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009140737/12, 03.04.2008**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.04.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

05.04.2007 US 60/922,057**29.02.2008 US 61/032,588**(43) Дата публикации заявки: **10.05.2011** Бюл. № 13(45) Опубликовано: **20.08.2013** Бюл. № 23(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **EP 1378545 A1, 07.01.2004. EP 1086825 A1,**
28.03.2001. US 2002/0062938 A1, 30.05.2002. RU
2254405 C2, 20.06.2005.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **05.11.2009**(86) Заявка РСТ:
US 2008/059250 (03.04.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/124489 (16.10.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

УАЙЛД Марта Патриция (US)

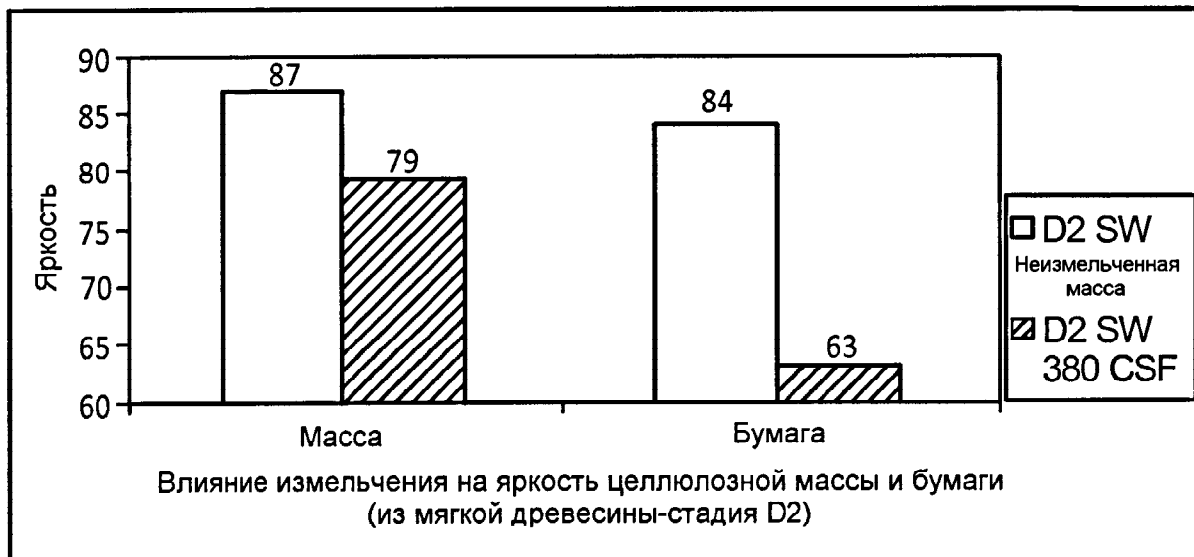
(73) Патентообладатель(и):

АКЦО НОБЕЛЬ Н.В. (NL)**(54) СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БУМАГИ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение направлено на способ эффективного поддержания или повышения яркости и белизны бумаги из измельченной целлюлозной массы. В одном из аспектов изобретение направлено на способ, который позволяет в основном сохранить (или даже увеличить) яркость и/или белизну бумаги при увеличении степени измельчения целлюлозной массы, где указанный способ включает измельчение целлюлозной массы вплоть до значения садкости примерно 100 CSF и добавление комбинации ОВА и полимерного

носителя на поверхность бумаги в клеильном прессе в количествах, достаточных для увеличения яркости и/или белизны получаемой бумаги. В другом аспекте изобретение направлено на способ изготовления бумаги из измельченной целлюлозной массы, который включает измельчение суспензии целлюлозного волокна для снижения садкости вплоть до примерно 100 CSF и смешивание целлюлозного волокна с как минимум одним оптическим отбеливающим агентом (ОВА) во время или после стадии измельчения и до добавления каких-либо дополнительных



Яркость целлюлозной массы из мягкой древесины и бумаги уменьшается
в результате измельчения

Фиг. 3

RU 2 4 9 0 3 8 8 C 2

RU 2 4 9 0 3 8 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2009140737/12, 03.04.2008**(24) Effective date for property rights:
03.04.2008

Priority:

(30) Convention priority:
05.04.2007 US 60/922,057
29.02.2008 US 61/032,588(43) Application published: **10.05.2011 Bull. 13**(45) Date of publication: **20.08.2013 Bull. 23**(85) Commencement of national phase: **05.11.2009**(86) PCT application:
US 2008/059250 (03.04.2008)(87) PCT publication:
WO 2008/124489 (16.10.2008)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

UAJLD Marta Patritsija (US)

(73) Proprietor(s):

AKTsO NOBEL' N.V. (NL)**(54) METHOD FOR IMPROVING OPTICAL PROPERTIES OF PAPER**

(57) Abstract:

FIELD: textiles, paper.

SUBSTANCE: in one of the aspects, the invention is directed to a method which enables mainly to maintain (or even increase) the brightness and/or whiteness of paper with increased degree of grinding the cellulose pulp, where the said method comprises grinding of the cellulose pulp till the freeness value of about 100 CSF and adding the composition OVA and a polymeric carrier to the paper surface in the size press in amounts sufficient to increase brightness and/or whiteness of the paper obtained. In another aspect, the invention is directed to a method of making paper from grinded cellulose pulp, which comprises grinding the suspension of cellulosic fiber to reduce the freeness up to about 100 CSF and mixing the cellulosic fiber with at least one optical bleaching agent (OBA)

during or after the grinding stage and prior to adding any additional chemical ingredients of the wet stage of production.

EFFECT: effective maintenance or increase of brightness and whiteness of paper from the grinded cellulose pulp.

13 cl, 14 tbl, 34 dwg



Яркость целлюлозной массы из мягкой древесины и бумаги уменьшается в результате измельчения

Фиг. 3

Настоящая заявка претендует на приоритет предварительной заявки на патент США № 60/922057, поданной 5 апреля 2007 г, и предварительной заявки на патент США № 61/032588, поданной 20 февраля 2008 г, которые включены в настоящую заявку с помощью ссылки во всей их полноте.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способам получения бумаги, предназначенным для улучшения яркости и белизны бумаги. Более конкретно, изобретение относится к способу сохранения или увеличения яркости и белизны бумаги, изготовленной из целлюлозной массы, подвергнутой более сильному измельчению.

ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Компании по производству бумаги непрерывно ищут способы улучшения яркости и белизны различных сортов своей бумаги, в особенности бумаги для печати и переписки. В настоящее время наиболее распространенным способом улучшения яркости является увеличение количества оптических отбеливающих агентов (ОВА's) или флуоресцентных агентов для усиления яркости/белизны либо на мокром этапе производства, либо в клеильном прессе. Во многих случаях требуется добавление значительных количеств ОВА's. Однако существуют недостатки, связанные с добавлением больших количеств ОВА's, как например, окрашивание воды (рециркулирующей воды) в белый цвет и изменение загрузки системы производства бумаги. Кроме того, проблемой является стоимость и доступность ОВА's, т.к. ОВА's не только дороги, но на них существует значительный спрос при ограниченном предложении.

Бумажные фабрики в основном следуют общим, а не конкретно адаптированным методикам введения химических компонентов, что часто приводит к использованию фабриками слишком больших количеств ОВА, т.к. последние являются для них основным средством улучшения яркости и белизны бумаги. Кроме того, для конкуренции с новыми сортами бумаги, имеющими улучшенную яркость и/или белизну, бумажные фабрики, как правило, рассматривают поддержание высокого содержания ОВА в качестве единственного средства улучшения яркости и белизны. Следовательно, существует потребность в поиске альтернативных способов улучшения яркости и белизны бумаги без увеличения и, предпочтительно, даже с уменьшением количества применяемого ОВА.

Способы производства бумаги включают в себя большое количество переменных параметров, которые могут влиять на оптическое качество итогового продукта. Выбор вида древесины будет иметь огромное влияние на сорт произведенной бумаги, включая окончательную яркость и белизну. Хорошо известно, что повышенное измельчение бумажной массы вызывает потерю ее яркости. Однако, в числе прочих операций, измельчение необходимо для увеличения прочности бумаги, связи между волокнами, гладкости и улучшения формования. На фабриках по производству высокосортной бумаги осуществляется тщательное измельчение целлюлозной массы для получения таких свойств, как непрозрачность, пористость и прочность. Некоторые фабрики вынуждены доводить массу до строго определенной степени измельчения, для соответствия ключевым параметрам переработки, и у них имеется лишь очень небольшое пространство для изменений. Яркость целлюлозной массы также влияет на яркость получаемой бумаги, т.е. чем ярче масса, тем ярче бумага. Следовательно, потеря яркости целлюлозной массой из-за измельчения оказывает значительное отрицательное влияние на яркость конечного продукта.

Несмотря на значительные усилия, которые были приложены для решения этой

проблемы при разработке существующих продуктов, по-прежнему существует необходимость в сохранении яркости и белизны при измельчении целлюлозной массы и увеличении яркости и белизны бумаги наиболее эффективным способом без увеличения количества применяемых ОВА.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение направлено на способ получения повышения яркости и белизны бумаги. Изобретение относится к увеличению яркости и белизны с помощью оптимизированных химических добавок, и сохранению яркости и белизны при измельчении целлюлозной массы.

В первом аспекте изобретение относится к способу, позволяющему в основном сохранить (или даже увеличить) яркость и/или белизну бумаги при усилении измельчения целлюлозной массы, где указанный способ включает измельчение бумажной массы для уменьшения ее садкости вплоть до приблизительно 100 CSF и введение комбинации ОВА и полимерного носителя на поверхность бумаги в клеильном прессе в количестве, достаточном для увеличения яркости и/или белизны готовой бумаги.

Полимерный носитель предпочтительно является поливиниловым спиртом (PVOH). Соотношение масс PVOH:ОВА предпочтительно находится в диапазоне от примерно 1:1 до примерно 16:1, более предпочтительно от примерно 1,5:1 до примерно 12:1 и наиболее предпочтительно от примерно 2:1 до примерно 8:1.

Бумажную массу предпочтительно измельчают до заранее установленной величины садкости. В одном из вариантов осуществления уровень садкости находится в соответствии с увеличением яркости и/или белизны по сравнению с более высоким уровнем садкости. Предпочтительно массу очищают до садкости, которая в основном соответствует точке расслоения волокон.

Предпочтительно ОВА и PVOH заранее смешивают перед добавлением в клеильный пресс. ОВА предпочтительно добавляют в количестве от примерно 0,5 до примерно 15 фунтов/тонну целлюлозной массы, более предпочтительно от примерно 5 до примерно 14 фунтов/тонну целлюлозной массы и наиболее предпочтительно от примерно 8 до примерно 12 фунтов/тонну целлюлозной массы. PVOH предпочтительно добавляют в количестве от примерно 50 до примерно 150 фунтов сырого продукта/тонну целлюлозной массы, более предпочтительно от примерно 70 до примерно 130 фунтов/тонну целлюлозной массы и наиболее предпочтительно от примерно 80 до примерно 120 фунтов/тонну целлюлозной массы.

Во втором аспекте, изобретение относится к способу, позволяющему в основном сохранить (или даже увеличить) яркость и/или белизну бумаги при усилении измельчения целлюлозной массы. Так, например, настоящее изобретение направлено на способ получения бумаги из измельченной целлюлозной массы, который включает измельчение суспензии целлюлозного волокна для уменьшения садкости вплоть до уровня 100 CSF и смешивания этих волокон целлюлозы по крайней мере с одним оптическим отбеливающим агентом (ОВА) во время или после стадии измельчения и до добавления каких-либо дополнительных химических ингредиентов на мокром этапе производства. Предпочтительно измельчение снижает садкость до значения от примерно 100 до примерно 400 CSF, более предпочтительно от примерно 150 до примерно 350 CSF и наиболее предпочтительно от примерно 200 до примерно 325 CSF.

В одном из вариантов осуществления способ по настоящему изобретению включает измельчение целлюлозной массы до заранее установленного значения садкости, добавление ОВА к целлюлозной массе на мокром этапе производства, и добавление к

целлюлозной массе на мокром этапе производства одной или нескольких добавок мокрого этапа, выбранных из группы, состоящей из красителей, осажденного карбоната кальция (PCC) и ангидрида алкениллантарной кислоты (ASA); где ОВА добавляют до добавок мокрого этапа, и где ОВА и добавки мокрого этапа вводят в количествах, достаточных для увеличения яркости и/или белизны при заранее установленном уровне садкости. Предпочтительно, целлюлозная масса представляет собой отбеленную целлюлозную массу. Предпочтительно PCC и/или краситель добавляют на мокром этапе производства после ОВА и до любых дополнительных химикатов мокрого этапа производства.

В одном из вариантов осуществления все перечисленные выше добавки мокрого этапа производства добавляют на мокром этапе способа производства бумаги. Предпочтительно, краситель и PCC добавляют до ASA. Предпочтительно ASA смешивают с крахмалом до добавления к целлюлозной массе на мокром этапе производства. Предпочтительно, крахмал является картофельным крахмалом. ASA и крахмал предпочтительно смешивают в массовом соотношении от примерно 1:1 до примерно 1:5, более предпочтительно от примерно 1:2 до примерно 1:4 и наиболее предпочтительно от примерно 1:3 до примерно 1:4.

В другом варианте осуществления способ по настоящему изобретению дополнительно включает введение на мокром этапе производства бумаги дополнительной добавки, выбранной из группы, состоящей из анионного полимера (PL), наночастиц оксида кремния (NP) и комбинации этих веществ. Предпочтительно, дополнительные добавки/добавку мокрого этапа производства вводят после добавления других добавок мокрого этапа, перечисленных выше, в форме удерживающей системы. Наночастицы (NP) предпочтительно применяют в форме микрогеля или как минимум частично агрегированного золя анионных наночастиц оксида кремния.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления, добавки мокрого этапа вводят после ОВА в следующей последовательности: PCC, краситель, ASA и PL. В другом предпочтительном варианте осуществления добавки мокрого этапа вводят после ОВА в следующей последовательности: краситель, PCC, ASA, PL и NP. В еще одном предпочтительном варианте осуществления добавки мокрого этапа вводят после ОВА в следующей последовательности: PCC, краситель, ASA, PL и NP. Предпочтительно в каждой из предпочтительных последовательностей ASA перед введением смешивают с крахмалом. Крахмал предпочтительно является картофельным крахмалом.

ОВА предпочтительно добавляют на мокром этапе в количестве от примерно 5 до примерно 35 фунтов/тонну целлюлозной массы, более предпочтительно от примерно 10 до примерно 30 фунтов/тонну целлюлозной массы и наиболее предпочтительно от примерно 15 до примерно 25 фунтов/тонну целлюлозной массы. Краситель предпочтительно добавляют в количестве от примерно 0,01 до примерно 0,25 фунтов/тонну целлюлозной массы, более предпочтительно от примерно 0,02 до примерно 0,2 фунтов/тонну целлюлозной массы и наиболее предпочтительно от примерно 0,05 до примерно 0,15 фунтов/тонну целлюлозной массы. PCC предпочтительно добавляют в количестве от примерно 100 до примерно 600 фунтов/тонну целлюлозной массы, более предпочтительно от примерно 300 до примерно 500 фунтов/тонну целлюлозной массы и наиболее предпочтительно от примерно 350 до примерно 450 фунтов/тонну целлюлозной массы.

ASA предпочтительно добавляют в количестве от примерно 0,5 до примерно 4

фунтов/тонну целлюлозной массы, более предпочтительно от примерно 1 до примерно 3 фунтов/тонну целлюлозной массы и наиболее предпочтительно от примерно 1,5 до примерно 2,5 фунтов/тонну целлюлозной массы. В варианте осуществления, где ASA предварительно смешивают с крахмалом, смесь ASA/крахмал предпочтительно добавляют в количестве от примерно 2 до примерно 14 фунтов/тонну целлюлозной массы, более предпочтительно от примерно 4 до примерно 12 фунтов/тонну целлюлозной массы и наиболее предпочтительно от примерно 6 до примерно 10 фунтов/тонну целлюлозной массы.

В варианте осуществления, где PL и/или NP добавляют на мокром этапе, PL предпочтительно добавляют в количестве от примерно 0,1 до примерно 2,5 фунтов/тонну целлюлозной массы, более предпочтительно от примерно 0,3 до примерно 2 фунтов/тонну целлюлозной массы и наиболее предпочтительно от примерно 0,5 до примерно 1,5 фунтов/тонну целлюлозной массы. NP предпочтительно добавляют в количестве от примерно 0,1 до примерно 2,5 фунтов/тонну целлюлозной массы, более предпочтительно от примерно 0,3 до примерно 2 фунтов/тонну целлюлозной массы и наиболее предпочтительно от примерно 0,5 до примерно 1,5 фунтов/тонну целлюлозной массы.

В предпочтительном варианте осуществления помимо добавления ОВА и добавок мокрого этапа, которые обсуждались выше, способ по настоящему изобретению включает стадию введения комбинации ОВА и РВОН на поверхность бумаги в клеильном прессе в количествах, достаточных для увеличения яркости и/или белизны получаемой бумаги, как указывалось выше.

Дополнительные цели, преимущества и новые признаки настоящего изобретения станут ясны специалисту в данной области техники при изучении приведенного ниже описания изобретения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

Фиг.1 представляет собой схематическое изображение наночастиц первого поколения ВМА-0.

Фиг.2 представляет собой схематическое изображение наночастиц третьего поколения NP.

Фиг.3 представляет собой график, демонстрирующий влияние измельчения на яркость целлюлозной массы из древесины мягких пород и бумаги.

Фиг.4 представляет собой график, демонстрирующий влияние измельчения на яркость целлюлозной массы из древесины твердых пород и бумаги.

Фиг.5 представляет собой график, демонстрирующий влияние измельчения на яркость целлюлозной массы из древесины мягких пород и бумаги.

Фиг.6 представляет собой график, демонстрирующий влияние измельчения, добавления ОВА и содержания древесины твердых пород на яркость бумаги.

Фиг.7 представляет собой график, демонстрирующий влияние измельчения, добавления ОВА и содержания древесины твердых пород на белизну бумаги.

Фиг.8 представляет собой график, демонстрирующий влияние pH целлюлозной массы на яркость и белизну.

Фиг.9 представляет собой график, демонстрирующий влияние измельчения на яркость бумаги при обработке поверхности ОВА.

Фиг.10 представляет собой график, демонстрирующий влияние измельчения на белизну бумаги при обработке поверхности ОВА.

Фиг.11 представляет собой график, демонстрирующий влияние различных химических добавок на яркость бумаги.

Фиг.12 представляет собой график, демонстрирующий влияние различных комбинаций химических добавок (2 химические системы) на яркость бумаги.

Фиг.13 представляет собой график, демонстрирующий влияние различных комбинаций химических добавок (3 химические системы) на яркость бумаги.

5 Фиг.14 представляет собой график, демонстрирующий влияние добавок на мокром этапе и поверхностных добавок ОВА на яркость бумаги.

Фиг.15 представляет собой график, демонстрирующий влияние различных комбинаций химических добавок (4 химические системы) на яркость бумаги.

10 Фиг.16 представляет собой график, демонстрирующий влияние различных комбинаций химических добавок (4 химические системы) на белизну бумаги.

Фиг.17 представляет собой график, демонстрирующий влияние различных комбинаций химических добавок (5 химических систем) на яркость бумаги.

15 Фиг.18 представляет собой график, демонстрирующий влияние различных комбинаций химических добавок (5 химических систем) на белизну бумаги.

Фиг.19 представляет собой график, демонстрирующий влияние различных комбинаций химических добавок (6 химических систем) на яркость бумаги.

20 Фиг.20 представляет собой график, демонстрирующий влияние на яркость бумаги химических добавок мокрого этапа в комбинации с добавками ОВА на мокром этапе и поверхностными добавками ОВА.

Фиг.21 представляет собой график, демонстрирующий влияние на яркость бумаги различных химических добавок мокрого этапа в комбинации с добавками ОВА на мокром этапе и поверхностными добавками ОВА.

25 Фиг.22 представляет собой график, демонстрирующий влияние на белизну бумаги различных химических добавок мокрого этапа в комбинации с добавками ОВА на мокром этапе и поверхностными добавками ОВА.

30 Фиг.23 представляет собой график, демонстрирующий влияние количества ОВА на яркость.

Фиг.24 представляет собой график, демонстрирующий влияние типа ОВА на яркость и белизну.

Фиг.25 представляет собой график, демонстрирующий влияние содержания твердого вещества в PVON на яркость.

35 Фиг.26 представляет собой график, демонстрирующий влияние типов/количества PVON на яркость бумаги.

Фиг.27 представляет собой график, демонстрирующий влияние процентного содержания твердого вещества в PVON 24-203 на яркость бумаги.

40 Фиг.28 представляет собой график, демонстрирующий влияние процентного содержания твердого вещества в PVON 24-203 на белизну бумаги.

Фиг.29 представляет собой график, демонстрирующий сравнение эффективности влияния двух ОВА's на яркость бумаги.

45 Фиг.30 представляет собой график, демонстрирующий влияние поверхностных добавок ОВА и соотношения с PVON на яркость бумаги.

Фиг.31 представляет собой график, демонстрирующий влияние поверхностных добавок ОВА и соотношения с PVON на яркость бумаги.

50 Фиг.32 представляет собой график, демонстрирующий влияние pH целлюлозной массы на различные ОВА's, добавляемые для яркости целлюлозной массы.

Фиг.33 представляет собой график, демонстрирующий влияние pH целлюлозной массы на различные ОВА's, добавляемые для белизны целлюлозной массы.

Фиг.34 представляет собой график, демонстрирующий влияние ОВА и PVON на

яркость бумаги для различных уровней садкости целлюлозной массы.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение направлено на способ эффективного сохранения и предпочтительно увеличение яркости и белизны бумаги при повышенном измельчении целлюлозной массы.

В одном из аспектов настоящее изобретение включает смешивание волокон целлюлозы в целлюлозной массе с по меньшей мере одним оптическим отбеливающим агентом (ОВА) во время или после стадии измельчения перед введением каких-либо дополнительных химических добавок мокрого этапа. В одном из вариантов осуществления, ОВА вводят в контакт с волокнами после стадии измельчения на мокром этапе производства.

В способе по настоящему изобретению может применяться широкий спектр ОВА's и при реализации способа по настоящему изобретению могут применяться любые традиционные ОВА, используемые, или которые можно использовать, для повышения яркости древесной или крафт-массы. Оптические отбеливатели представляют собой флуоресцентные соединения, сходные с красителями, которые поглощают коротковолновый ультрафиолетовый свет, невидимый человеческому глазу, и излучают его в виде более длинноволнового синего цвета, в результате чего человеческий глаз ощущает более высокую степень белизны, и за счет этого возрастает степень белизны готовой продукции. Это обеспечивает дополнительную яркость и может компенсировать естественный желтоватый оттенок субстрата, например бумаги. В настоящем изобретении может применяться широкий спектр оптических отбеливателей, причем можно применять любой подходящий оптический отбеливатель. Обзор таких отбеливателей следует искать, например, в книге Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, OPTICAL BRIGHTENERS--Chemistry of Technical Products, которая включена в настоящую заявку во всей полноте с помощью ссылки. Другие применимые оптические отбеливатели описаны в патентах США №№ 5902454; 6723846; 6890454; 5482514; 6893473; 6723846; 6890454; 6426382; 4169819 и 5902454, причем все указанные источники включены в настоящую заявку с помощью ссылки. Другие применимые оптические отбеливатели описаны в опубликованных заявках на патент США №№ US 2004/014910 и US 2003/0013628; и WO 96/00221, причем все эти источники включены в настоящую заявку с помощью ссылки. Типовыми примерами применимых оптических отбеливателей являются 4,4'-бис(триазилиламино)стильбен-2,2'-дисульфоновые кислоты, 4,4'-бис(триазол-2-ил)стильбен-2,2'-дисульфоновые кислоты, 4,4'-дибензофуранилбифенилы, 4,4'-(дифенил)стильбены, 4,4'-дистирилбифенилы, 4-фенил-4'-бензоксазол-илстильбены, стибенилнафто-триазолы, 4-стирилстильбены, бис(бензоксазол-2-ил) производные, бис(бензимидазол-2-ил) производные, кумарины, пиразолины, нафталимиды, триазилилпирены, 2-стирилбензоксазолы или -нафтоксазолы, бензимидазол-бензофураны или оксанилиды.

Большинство имеющихся в продаже оптических отбеливающих агентов являются производными стильбена, кумарина и пиразолина, и эти производные предпочтительны для применения при практической реализации настоящего изобретения. Более предпочтительными оптическими отбеливателями для применения в настоящем изобретении являются применяемые в бумажной промышленности оптические отбеливатели на основе стильбена, например, 1,3,5-триазилильные производные 4,4'-диамино-стильбен-2,2'-дисульфоновой кислоты и ее солей, которые могут содержать дополнительные сульфогруппы, например, в 2,4 и/или 6 положениях.

Наиболее предпочтительными являются коммерчески доступные производные стильбена, как, например, производные, которые можно приобрести у Ciba Geigy под торговым наименованием «Tinopal», у Clariant под торговым наименованием «Leucophor», у Lanxess под торговым наименованием «Blankophor» и у 3V под торговым наименованием «Optiblanс», например, оптические отбеливающие агенты на основе дисульфоната, тетрасульфоната и гексасульфоната стильбена. Из перечисленных наиболее предпочтительных коммерчески доступных оптических отбеливающих агентов более предпочтительными являются оптические отбеливающие агенты на основе дисульфоната и тетрасульфоната стильбена, причем коммерчески доступные оптические отбеливающие агенты на основе дисульфоната стильбена являются наиболее предпочтительными. Хотя авторы настоящего изобретения предпочитают способы и комплексы волокно-ОВА, в которых применяются указанные выше ОВА, настоящее изобретение никоим образом не ограничено этими, приведенными в качестве примера, вариантами осуществления, и в изобретении могут применяться любые ОВА.

В другом варианте осуществления способ по настоящему изобретению включает введение наполнителя и/или красителя на мокром этапе после ОВА и до добавления каких-либо дополнительных химических компонентов мокрого этапа. Подходящие минеральные наполнители обычных типов можно добавлять в водную суспензию целлюлозы по настоящему изобретению. Примеры подходящих наполнителей включают каолин, каолин, диоксид титана, гипс, тальк и природные или синтетические карбонаты кальция, например, мел, измельченный мрамор и осажденный карбонат кальция (РСС). Предпочтительным наполнителем является РСС. Могут применяться любые красители, обычно применяемые на мокром этапе производства бумаги. В одном предпочтительном варианте осуществления может применяться такой краситель, как Premier Blue 2GS-MT, который можно приобрести у Royal Pigments.

В еще одном варианте осуществления после добавления РСС и/или красителя на мокром этапе производства добавляют удерживающую систему, где удерживающая система включает анионный полимер и микрогель или как минимум частично агрегированный золь анионных наночастиц оксида кремния. В зависимости от заряда и необходимости сбалансировать заряды на целлюлозной массе, может быть целесообразно добавление катионного полимера и/или клеящего агента перед добавлением удерживающей системы. В одном из вариантов осуществления перед добавлением удерживающей системы вводят комбинацию ASA и катионного картофельного крахмала.

Удерживающая система может включать любой из нескольких видов анионных полимеров, применяемых в качестве обезвоживающих и удерживающих средств, например, анионных органических полимеров. Анионные органические полимеры, которые могут применяться по настоящему изобретению, могут включать одну или несколько отрицательно заряженных (анионных) групп. Примеры групп, которые могут присутствовать в полимере, а также в мономере, используемых для получения этого полимера, включают группы, несущие анионный заряд и кислотные группы, на которых возникает анионный заряд при растворении или диспергировании в воде, где эти группы в совокупности именуются анионными группами, например, фосфаты, фосфонаты, сульфаты, группа сульфоновой кислоты, сульфонаты, группа карбоновой кислоты, карбоксилаты, алкоксидные и фенольные группы, т.е. гидроксизамещенные фенилы и нафтилы. Группы, несущие на себе анионный заряд, как правило, являются

солями щелочных металлов, щелочноземельных металлов или аммония.

Анионные органические частицы, которые могут применяться по настоящему изобретению, включают поперечно-сшитые анионные виниловые аддитивные полимеры, соответственно, сополимеры, включающие анионный мономер, такой как акриловая кислота, метакриловая кислота и сульфонированные или фосфонированные виниловые аддитивные мономеры, обычно сополимеризованные с неионными мономерами, такими, как (мет)акриламид, алкил(мет)акрилаты и т.д. Применимые анионные органические частицы включают также анионные полимеры, полученные конденсацией, например, золи меламина-сульфоновой кислоты.

Другие анионные полимеры, которые могут являться частью обезвоживающей и удерживающей системы, включают виниловые аддитивные полимеры, содержащие анионный мономер, имеющий карбоксилатные группы, например, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, этилакриловую кислоту, кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту и соли всех перечисленных кислот, ангидриды дикислот, и сульфонированные аддитивные виниловые мономеры, например, сульфонированный стирол, обычно сополимеризованные с неионными мономерами, такими как акриламид, алкилакрилаты и т.д., например, раскрытыми в патентах США №№ 5098520 и 5185062, содержание которых включено в настоящую заявку с помощью ссылки. Анионные виниловые аддитивные полимеры соответственно имеют среднемассовые молекулярные массы от примерно 50000 до примерно 5000000, как правило, от примерно 75000 до примерно 1250000.

Примеры подходящих анионных органических полимеров далее включают продукты ступенчатой полимеризации, продукты наращивания цепи, полисахариды, природные ароматические полимеры и их модификации. Термин «продукт ступенчатой полимеризации» в настоящей заявке относится к полимеру, полученному путем ступенчатой полимеризации, именуемому также продуктом ступенчатой реакции или ступенчатой реакции полимеризации, соответственно. Анионные органические полимеры могут быть линейными, разветвленными или поперечно-сшитыми. Предпочтительно анионный полимер является водорастворимым или диспергируемым в воде. В одном из вариантов осуществления анионный органический полимер может содержать одну или несколько ароматических групп.

Анионные органические полимеры, включающие органические группы, могут содержать одну или несколько ароматических групп, одинаковых или различных типов. Ароматические группы анионного полимера могут входить в каркас полимера или в замещающие группы, которые присоединены к каркасу полимера (основной цепи). Примеры подходящих ароматических групп включают арильные, аралкильные и алкарильные группы и их производные, например, фенил, толил, нафтил, фенилен, ксилилен, бензил, фенилэтил, а также производные этих групп.

Примеры подходящих анионных ароматических продуктов ступенчатой полимеризации включают продукты поликонденсации, т.е. полимеры, полученные в результате ступенчатой поликонденсации, например, конденсаты альдегида, например, формальдегида, с одним или несколькими ароматическими соединениями, содержащими одну или несколько анионных групп, и необязательно другими сомономерами, применяемыми при поликонденсации, например, мочевиной и меламинами. Примеры подходящих ароматических соединений, содержащих анионные группы, включают бензолные и нафталиновые соединения, содержащие анионные группы, например, фенольные и нафтольные соединения, например, фенол, нафтол, резорцин и их производные, ароматические кислоты и их соли, например, фенильные,

фенольные, нафтильные и нафтольные кислоты и соли, как правило, сульфоновые кислоты и сульфонаты, например, бензолсульфоновая кислота и сульфонаты, ксилолсульфоновая кислота и сульфонаты, нафталинсульфоновая кислота и сульфонаты, фенолсульфоновая кислота и сульфонаты. Примеры подходящих анионных продуктов ступенчатой полимеризации по настоящему изобретению включают анионные продукты поликонденсации, включающие бензольные и нафталиновые фрагменты, предпочтительно полимеры, содержащие фрагменты нафталинсульфоновой кислоты и нафталинсульфонаты.

Примеры других подходящих анионных продуктов поликонденсации, содержащих ароматические группы, включают аддитивные полимеры, т.е. полимеры, полученные путем ступенчатой аддитивной полимеризацией, например, анионные полиуретаны, которые могут быть получены из смеси мономеров, включающей ароматические изоцианаты и/или ароматические спирты. Примеры подходящих ароматических изоцианатов включают диизоцианаты, например, толуол-2,4- и 2,6-диизоцианаты и дифенилметан-4,4'-диизоцианаты. Примеры подходящих ароматических спиртов включают двухатомные спирты, т.е. диолы, например, бисфенол А, фенилдиэтаноламин, глицерина монотеревтат и триметилпропана монотеревтат. Также могут применяться одноатомные ароматические спирты, такие как фенол и его производные. Смесь мономеров также может включать неароматические изоцианаты и/или спирты, обычно диизоцианаты и диолы, например, любые из этих соединений, о которых известно, что они применяются при получении полиуретанов. Примеры подходящих мономеров, содержащих анионные группы, включают продукты моноэтерификации триолов, например, триметилэтаната, триметилпропана и глицерина под действием дикарбоновых кислот или их ангидридов, например янтарной кислоты и ее ангидрида, теревталева кислоты и ее ангидрида, например, моносукцинат глицерина, монотеревтат глицерина, моносукцинат триметилпропана, монотеревтат триметилпропана, N,N-бис-(гидроксиэтил)глицин, ди(гидроксиметил)пропионовая кислота, N,N-бис-(гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфоновая кислота и т.п., необязательно и как правило в сочетании с реакцией с основанием, например, гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, например, гидроксидом натрия, аммония или амином, например, триэтиламино, с образованием противоиона щелочного металла, щелочноземельного металла или аммония.

Примеры подходящих анионных продуктов наращивания цепи, содержащих ароматические группы, включают анионные виниловые аддитивные полимеры, полученные из смеси виниловых или этиленовых ненасыщенных мономеров, включающей как минимум один мономер, содержащий ароматическую группу, и как минимум один мономер, содержащий анионную группу, обычно сополимеризованный с неионными мономерами, например, акрилатами и акриламидными мономерами. Примеры подходящих анионных мономеров включают (мет)акриловую кислоту и пара-винилфенол (гидроксифенол).

Примеры подходящих анионных полисахаридов, содержащих ароматические группы, включают крахмалы, гуаровые камеди, целлюлозы, хитины, хитозаны, гликаны, галактаны, глюканы, ксантановые камеди, пектины, маннаны, декстрины, предпочтительно крахмалы, гуаровые камеди и производные целлюлозы, подходящие крахмалы, включая картофельный, кукурузный, пшеничный, маниока, рисовый, восковидной кукурузы и ячменный, предпочтительно картофельный. Анионные группы полисахарида могут быть природными и/или введенными путем химической

обработки. Ароматические группы полисахарида могут быть введены химическими способами, известными в технике.

Природные ароматические анионные полимеры и продукты их модификации, т.е. модифицированные природные ароматические анионные полимеры, по настоящему изобретению включают природные полифенольные соединения, которые присутствуют в древесине и органических экстрактах коры некоторых видов деревьев, и их химические модификации, как правило, сульфонированные модификации. Модифицированные полимеры можно получать химическими способами, как, например, сульфитной варкой целлюлозы и сульфатной варкой целлюлозы. Примеры подходящих анионных полимеров этого типа включают полимеры на основе лигнина, предпочтительно, сульфонированные лигнины, например, лигно-сульфонаты, крафт-лигнин, сульфонированный крафт-лигнин и экстракты танина.

Средневесовая молекулярная масса анионного полимера, включающего ароматические группы, может варьироваться в широких пределах в зависимости от, в числе прочего, типа примененного полимера, и обычно указанная масса составляет, как минимум, примерно 500, чаще более примерно 2000 и предпочтительно более примерно 5000. Верхний предел не играет решающего значения; он может составлять примерно 200000000, обычно примерно 150000000, чаще примерно 100000000 и предпочтительно примерно 10000000.

Анионный полимер, включающий ароматические группы, может иметь степень анионного замещения (DS_A), меняющуюся в широких пределах в зависимости от, в числе прочего, типа примененного полимера; DS_A обычно составляет от 0,01 до 2,0, чаще от 0,02 до 1,8 и предпочтительно от 0,025 до 1,5; и степень ароматического замещения (DS_Q) может быть от 0,001 до 1,0, обычно от 0,01 до 0,8, чаще от 0,02 до 0,7 и предпочтительно от 0,025 до 0,5. В случае, если анионный полимер содержит катионные группы, степень катионного замещения (DS_C) может составлять, например, от 0 до 0,2, чаще от 0 до 0,1 и предпочтительно от 0 до 0,05, причем анионный полимер имеет суммарный отрицательный заряд. Обычно плотность отрицательного заряда анионного полимера находится в пределах от 0,1 до 6,0 мэкв/г сухого полимера, чаще от 0,5 до 5,0 и предпочтительно от 1,0 до 4,0.

Примеры подходящих ароматических анионных органических полимеров, которые могут применяться по настоящему изобретению, включают полимеры, описанные в патентах США №№ 4070236 и 5755930; и опубликованных международных заявках на патент №№ WO 95/21295, WO 95/21296, WO 99/67310, WO 00/49227 и WO 02/12626, которые включены в настоящую заявку с помощью ссылки.

Помимо упомянутых выше катионных и анионных осушающих и удерживающих средств, в качестве осушающих и удерживающих средств могут применяться катионные органические полимеры низкой молекулярной массы и/или неорганические соединения алюминия.

Катионные органические полимеры низкой молекулярной массы (далее по тексту именуемые LMW), которые могут применяться в сочетании с обезвоживающими и удерживающими средствами, включают полимеры, которые обычно называются и применяются как ловители анионных загрязнений (ATC). ATC's известны в технике как нейтрализующие и/или улавливающие агенты для мешающих/вредных анионных веществ, присутствующих в целлюлозной массе и их применение в комбинации с осушающими и удерживающими средствами часто позволяет добиться дополнительного улучшения осушения и/или удерживания. LMW катионные органические полимеры можно получать из природных или синтетических источников

и предпочтительно они являются синтетическими полимерами LMW. Подходящие органические полимеры этого типа включают катионные органические полимеры LMW, несущие значительный заряд, такие как полиамины, полиамидоамины, полиэтиленимины, гомо- и сополимеры на основе диаллилдиметиламмоний хлорида, (мет)акриламиды и (мет)акрилаты, полимеры на основе виниламида и полисахариды. Что касается молекулярной массы удерживающих и обезвоживающих полимеров, средневесовая молекулярная масса LMW катионных органических полимеров предпочтительно является невысокой; обычно она составляет как минимум примерно 2000 и предпочтительно как минимум примерно 10000. Верхний предел молекулярной массы обычно составляет от примерно 2000000 до примерно 3000000. Подходящие полимеры LMw могут иметь средневесовую молекулярную массу от примерно 2000 до примерно 2000000.

Соединения алюминия, которые могут применяться в качестве АТС's по настоящему изобретению, включают алюминиевые квасцы, алюминаты, хлорид алюминия, нитрат алюминия и полиалюминиевые соединения, такие как полиалюминийхлориды, полиалюминий сульфаты, полиалюминиевые соединения, содержащие хлорид- и сульфат-ионы, полиалюминийсиликаты-сульфаты и их смеси. Полиалюминиевые соединения могут также содержать другие анионы, помимо хлорид-ионов, например, анионы серной кислоты, фосфорной кислоты, а также органических кислот, таких как лимонная кислота и щавелевая кислота.

Предпочтительные анионные полимеры включают анионные полимеры, имеющие обозначение PL, которые могут быть приобретены у Eka Chemicals, например, PL 1610, PL 1710 и PL 8430. Кроме того, катионные полимеры производства Eka Chemicals, например, PL 2510, также могут применяться в настоящем изобретении.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления, удерживающая система включает анионные частицы на основе оксида кремния. Примеры подходящих частиц на основе оксида кремния включают частицы, имеющие средний размер менее примерно 100 нм, например, менее примерно 20 нм или в диапазоне от примерно 1 до примерно 10 нм. Предпочтительно, средний размер частиц составляет от примерно 1 до примерно 5 нм. Как принято считать в химии кремния, размер частиц относится к среднему размеру первичных частиц, которые могут быть агрегированными или не агрегированными. Согласно одному из вариантов осуществления, анионные частицы на основе оксида кремния являются агрегированными анионными частицами на основе оксида кремния. Удельная площадь поверхности частиц на основе оксида кремния обычно составляет не менее 50 м²/г, например, не менее 100 м²/г. Как правило, удельная площадь поверхности может достигать примерно 1700 м²/г, чаще до примерно 1000 м²/г. Удельную площадь поверхности измеряют путем титрования NaOH, как описано G.W.Sears в Analytical Chemistry 28(1956): 12, 1981-1983 и в патенте США № 5176891 после удаления подходящим способом или внесения поправок на любые соединения, присутствующие в образце, которые могут помешать титрованию, как, например, соединения алюминия и бора. Полученная таким образом площадь представляет собой среднюю удельную площадь поверхности частиц.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения анионные частицы на основе оксида кремния имеют удельную площадь поверхности в диапазоне от 50 до 100 м²/г, например, от 100 до 950 м²/г. Частицы на основе оксида кремния могут присутствовать в золе, имеющем S-значение в диапазоне от 8 до 50%, например, от 10 до 40%, содержащем частицы на основе оксида кремния с удельной площадью

поверхности в диапазоне от 300 до 1000 м²/г, чаще от 500 до 950 м²/г, например, от 750 до 950 м²/г, причем эти золи могут быть модифицированы, как указано выше. S-значение измеряют и рассчитывают, как описано Ier & Dalton в J.Phys.Chem. 60(1956), 955-957. S-значение показывает степень агрегации или образования микрогеля и более низкое S-значение указывает на более высокую степень агрегации.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения, частицы на основе оксида кремния имеют высокую удельную площадь поверхности, например, выше примерно 1000 м²/г. Удельная площадь поверхности может находиться в диапазоне от 1000 до 1700 м²/г, например, от 1050 до 1600 м²/г.

Предпочтительные частицы на основе оксида кремния, которые могут применяться в способе по настоящему изобретению, включают частицы на основе оксида кремния, имеющие обозначение NP, которые можно приобрести у Eka Chemicals, например, NP 320 и NP 442.

ПРИМЕРЫ

Ниже описаны материалы, оборудование и методики исследования, использованные в примерах:

Материалы

Крафт-массу получали у Southern U.S. mill. Использовали массу со стадий отбеливания D1 и D2. Образцы массы из древесины твердых пород (HW) и древесины мягких пород (SW) со стадии D2 обесцвечивали до получения более высокого уровня яркости за счет добавления стадии окисления пероксидом (P) (D0-Eop-D1-D2-P).

Образцы целлюлозной массы отдельно измельчали в ролле Valley. Уровни садкости целлюлозной массы после очистки (CSF) предоставлены в таблице 1, наряду со значениями садкости целлюлозной массы, состоящей из смеси 60% древесины твердых пород/40% древесины мягких пород, после очистки.

Садкость целлюлозной массы до и после очистки для трех стадий отбеливания и соотношения 60%HW/40%SW		Таблица 1
Яркость ISO целлюлозной массы до очистки		
Обозначение образца	Садкость (CSF)	
HW D1	625	
HW D2	550	
HW P	625	
Яркость ISO целлюлозной массы после очистки		
Обозначение образца	Садкость (CSF)	
HW D1	300	
HW D2	310	
HW P	295	
Яркость ISO целлюлозной массы после очистки и смешивания		
Обозначение образца	Садкость (CSF)	
D1 60% HW	345	
D2 60% HW	350	
P 60% HW	350	

Химические реактивы, использованные для ручного изготовления партий бумаги, включали наполнитель, клеящее средство, катионный крахмал, средства для удерживания золя оксида кремния, ионные полимеры, оптические отбеливающие агенты, носители и красители.

Оборудование и методики исследования

Для изготовления образцов бумаги вручную и измерения желаемых свойств использовали следующие инструменты, оборудование и методики тестирования:

использованное оборудование включало: ролл valley для измельчения целлюлозной массы; 2) формы для изготовления бумаги вручную; 3) мокрый пресс и барабанный красильный аппарат для высушивания листов бумаги; 4) автоматизированный стол с протяжкой для нанесения покрытия на листы бумаги; 5) измеритель яркости Technidyne для определения яркости, белизны, коэффициентов рассеяния и поглощения; 6) тестер DDA для измерения мутности и обезвоживания.

Методика измерения яркости D65 была разработана Technidyne в соответствии с ISO 2470:1999. Калибровка по количеству УФ описана в ISO 11475:2002 и белизна CIE/10° согласно ISO 1475:2002.

Методика исследования, использованная для измерения садкости очищенной и неочищенной целлюлозной массы, представляла собой Стандартный канадский тест для определения садкости (TAPPI методика T227).

Нанотехнология

Применяли две методики, связанные с наночастицами. Одна из них относится к частицам анионного коллоидного золя оксида кремния третьего поколения, производимого Eka Chemicals (NP), и другая к существующей технологии первого поколения (BMA-0). Наночастицы NP меньше по размеру, имеют модифицированную поверхность, подходящую для кислотных и щелочных систем и способны образовывать длинные цепи примерно для 25 нм. Первичные частицы оксида кремния являются не пористыми и сферическими, они могут иметь площадь поверхности в диапазоне 500-3000 м²/г, в то время, как площадь поверхности набухших волокон древесины составляет примерно 200 м²/г. Поверхность оксида кремния является кислотной, причем протоны высвобождаются из силанольных групп. Различия между частицами BMA-0 и NP показаны на фиг.1 и 2.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 1

Осуществляли эксперименты для оценки влияния измельчения на некоторые свойства бумаги. Целлюлозную массу из мягких и твердых пород древесины, соответственно, отбирали на стадии отбеливания D2 на бумажной фабрике (т.е. на второй стадии отбеливания ClO₂). Некоторые образцы целлюлозной массы оставляли без обработки, а часть образцов измельчали в ролле Valley до различных степеней садкости. Целлюлозную массу из мягкой и твердой древесины измельчали до 380 CSF и 340 CSF соответственно. Из измельченной и неизмельченной целлюлозной массы изготавливали подушечки для измерения яркости (5 г) и измеряли яркость прибором Technidyne Color Lab, аналогично из обоих типов бумажной массы вручную изготавливали листы бумаги (1,6 г) для оценки потери яркости вследствие измельчения.

На Фиг.3 и 4 показано влияние измельчения на яркость бумаги и целлюлозной массы. На фиг.3 показано, что яркость целлюлозной массы из мягкой древесины после измельчения снизилась на 9%, тогда как яркость бумаги уменьшилась более значительно, а именно на 25%. На фиг.4 показано, что яркость целлюлозной массы из твердой древесины уменьшилась на 3,4%, тогда как яркость бумаги после измельчения снизилась на 17%. Оба упомянутых рисунка демонстрируют разницу в потере яркости не только между твердыми и мягкими сортами древесины, но, что наиболее важно, они демонстрируют, что бумага в большей степени теряет яркость в результате измельчения целлюлозной массы. Для белизны бумаги характерна та же тенденция, что и для яркости, т.е. в результате измельчения наблюдалось также и уменьшение белизны. Целлюлозная масса со стадии отбеливания D1 (т.е. после первой стадии отбеливания ClO₂) показала ту же тенденцию, как можно видеть на фиг.5.

ПРИМЕР 1

Осуществляли эксперименты для определения влияния, которое оказывают соотношение сортов древесины (HW к SW) в целлюлозной массе, оптический отбеливающий агент, pH целлюлозной массы и измельчение на яркость и/или белизну. Целлюлозную массу со стадии отбеливания D1 измельчали до 5 различных уровней

5 садкости для оценки влияния измельчения на яркость. Оценка производилась для трех различных соотношений сортов древесины в целлюлозной массе 100% твердой древесины (100% HW), 60% твердой древесины в смеси с 40% мягкой древесины (60% HW) и 100% мягкой древесины в целлюлозной массе (0% HW). Исследования

10 производили для двух уровней pH, причем pH целлюлозной массы доводили до 5,5 и 7. В качестве оптического отбеливающего агента (ОВА) применяли Optiblanc Disulfonate производства 3V. ОВА для обработки поверхности смешивали с PVON Celvol 24-203 с содержанием твердого вещества 8,3%, который играл роль действующего носителя. В

15 некоторых экспериментах не применяли ОВА, в некоторых добавляли 20 фунтов/тонну на мокром этапе (WE), в других добавляли 10 фунтов/тонну на стадии клейильного пресса (SP) и в некоторых ОВА добавляли как на мокром этапе, так и наносили на поверхность (WE & SP).

В описываемых экспериментах, неизмельченная целлюлозная масса из древесины

20 твердых сортов имела садкость 625 CSF, и для мягких сортов садкость составляла 730 CSF. Целлюлозную массу из твердой древесины измельчали при консистенции 1,5% до 510, 425, 355 и 250 CSF и целлюлозную массу из мягкой древесины измельчали до 570, 490, 410, 300 CSF. Измельченную целлюлозную массу смешивали в соотношении 60% массы из твердых сортов и 40% массы из мягких сортов. Из

25 полученной массы вручную изготавливали листы бумаги и добавляли ОВА либо на мокром этапе, либо в клейильном прессе. При изготовлении листов не применяли никаких других химических добавок, для того, чтобы наблюдать взаимодействие ОВА с волокнами. Рассмотрение Фиг.5 и 6 показывает влияние измельчения целлюлозной

30 массы без добавления каких-либо ОВА (базовый образец бумаги для сравнения). Для образцов, изготовленных с добавлением 20 фунтов/тонну ОВА, введение отбеливателя осуществляли непосредственно в очищенную целлюлозную массу до изготовления образцов бумаги, чтобы имитировать введение ОВА на мокром этапе. В случае образцов, изготовленных с добавлением 10 фунтов/тонну ОВА, ОВА вводили на

35 поверхность бумаги, с помощью автоматического агрегата, чтобы имитировать добавление ОВА в клейильном прессе. Кроме этого, изготавливали образцы с добавлением ОВА как на мокром этапе, так и в клейильном прессе.

На фиг.6 и 7 показаны результаты исследования влияния, которое оказывают

40 измельчение, добавление ОВА и соотношения сортов древесины в целлюлозной массе на яркость и белизну получаемой бумаги. Рассмотрение фиг.6 демонстрирует следующее:

1. Измельчение уменьшает яркость бумаги при всех условиях, независимо от того, добавлен ОВА или нет. Имеет место значительное уменьшение яркости при

45 снижении CSF от не измельченных до сильно измельченных образцов.

2. Образцы бумаги, изготовленные из 100% мягкой древесины, имеют более существенную потерю яркости.

3. Поверхностное введение ОВА в количестве 10 фунтов/тонну значительно

50 увеличивает яркость по сравнению с базовым образцом.

4. Введение ОВА в количестве 20 фунтов/тонну на мокром этапе приводит к получению аналогичной яркости при дополнительном добавлении 10 фунтов/тонну в клейильном прессе.

5. Мягкая древесина при измельчении имеет также большую потерю белизны по сравнению с твердой древесиной.

Фиг.7 демонстрирует, что тенденции для белизны сходны с тенденциями для яркости, с той разницей, что поверхностное добавление ОВА в количестве 10 фунтов/тонну приводит к уровню белизны, аналогичному добавлению 20 фунтов/тонну на мокром этапе производства и 30 фунтов/тонну при комбинированном добавлении ОВА.

Рассмотрение фиг.8 позволяет выявить, что значение pH, по-видимому, не оказывает какого-либо влияния ни на яркость, ни на белизну бумаги.

Введение смеси ОВА и PVOH в количестве 10 фунтов/тонну на поверхность бумаги позволяет добиться необычного максимума яркости и белизны, как можно видеть на фиг.9 и 10. Эти максимумы, по-видимому, находятся вблизи точки расслаивания волокон для твердых пород древесины, мягких пород древесины и их комбинации.

Для 100% волокна твердых пород древесины максимумы яркости и белизны находятся около 355 CSF; для 100% волокна мягких пород (0% HW) максимумы яркости и белизны находятся вблизи 410 CSF; и для комбинации 60% твердой древесины и 40% мягкой древесины максимум находится вблизи 409 CSF. Неожиданное усиление яркости означает, что имеется возможность измельчать целлюлозную массу до меньших значений садкости (для улучшения формования и гладкости бумаги, что, в свою очередь улучшает возможности печати на бумаге), и в то же время получать такую яркость, как если бы измельчение производилось до значения 510 для 100% HW, 570 CSF для 100% мягкой древесины (0% HW) и 534 CSF для смеси 60/40 HW/SW.

Упомянутые рисунки показывают, кроме того, что дальнейшее измельчение, выходящее за пределы максимума, приведет к уменьшению яркости и белизны.

Фиг.6 и 7 показывают, что контрольные кривые для образцов «без добавления ОВА» имеют скорее небольшой максимум, но в случае добавления ОВА, смешанного с носителем PVOH, на поверхность бумаги, возникает резкий максимум яркости и белизны бумаги (который показан на Фиг.9 и 10).

Описанная серия экспериментов показывает, что по мере роста измельчения, яркость и белизна бумаги понижаются, но существует точка с определенной степенью измельчения, в которой яркость и белизна увеличиваются. Наблюдаемые пики по-видимому соответствуют уровню измельчения около точки расслоения волокон.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 2

Проводили исследование свыше 800 имеющихся в продаже сортов белой бумаги без покрытия с точки зрения их яркости и белизны, для определения их промышленной классификации и оценки уровней яркости и белизны, характерных для промышленности. Результаты этих оценок показали, что листовые сорта бумаги без покрытия имеют высочайшую яркость и белизну. 10 сортов бумаги с наибольшей яркостью и белизной приведены ниже в таблицах 1 и 2. Из всех сортов бумаги, протестированных по показателям яркости и белизны (исключая бумагу с покрытием, мелованную и LWC), 10 лучших сортов бумаги без покрытия с наивысшей яркостью и белизной показаны в таблицах 2 и 3. Эти данные рассматривались как целевые при проведении экспериментов по введению комбинаций химических добавок.

Таблица 2

Десять сортов бумаги с наивысшей яркостью

Порядковое место	Производитель	Назначение/наименование сорта	Яркость (D65)
1	Xerox	Premium Laser	116,84
2	Weyerhaeuser	Cougar Text Vellum	116,21

3	Weyerhaeuser	Cougar Text Vellum	116,21
4	Weyerhaeuser	Cougar Text Vellum	116,00
5	Mohawk	Neon White	115,70
6	Weyerhaeuser	Cougar Text Smooth	115,59
7	Mohawk	Ultrawhite Smooth Text	115,36
8	Weyerhaeuser	Cougar Text Smooth	115,29
9	Kodak	Bright White	115,08
10	Mohawk	Ultrawhite Eggshell Text	114,97

Десять сортов бумаги с наивысшей белизной				Таблица 3
Порядковое место	Производитель	Назначение/наименование сорта	Белизна CIE	
1	Xerox	Premium Laser	170,64	
2	Data	M-real Data Copy	164,69	
3	Kodak	Bright White	163,71	
4	Epson	Bright White	160,67	
5	Staples	Multiuse Paper Bright White	159,71	
6	HP	Bright White Inkjet	158,7	
7	Weyerhaeuser	Cougar Text Vellum	158,21	
8	Weyerhaeuser	Cougar Text Vellum	158,18	
9	Weyerhaeuser	Cougar Text Smooth	158,14	
10	Weyerhaeuser	Cougar Text Smooth	157,9	

Уровни яркости от наинизших до наивысших значений для 223 коммерческих сортов бумаги без покрытия, отобранных для исследования, находились в пределах от 103,48 до 116,84 по методике измерения яркости D65. Аналогично, диапазон изменения белизны по CIE заключался в пределах от 90,54 до 170,64 единиц.

ПРИМЕР 2

Эксперименты по введению последовательностей химических добавок: осуществляли несколько серий экспериментов в попытке оптимизировать яркость и белизну отбеленной бумаги без покрытия. Основными параметрами, которые, как считалось, влияют на яркость и белизну, являлись:

1. яркость целлюлозной массы,
2. выбранные химические добавки (отбеливающие, мокрого этапа и поверхностные),
3. оптимизированные дозировки химических добавок и введение последовательностей добавок с целью увеличения яркости и белизны бумаги.

Образцы целлюлозной массы из твердых и мягких пород древесины, отобранных на стадии отбеливания D2, получали с бумажной фабрики. Образцы целлюлозной массы твердых (HW) и мягких (SW) пород со стадии отбеливания D2 обесцвечивали до более высоких значений яркости путем введения стадии окисления пероксидом (P) (D0-Eop-D1-D2-P). Целлюлозную массу, полученную с фабрики, подвергали начальному обесцвечиванию ClO₂, экстракции (включая обработку едким натром, O₂ под давлением и пероксидом), а также первому и второму обесцвечиванию ClO₂. Затем массу дополнительно обесцвечивали добавлением пероксида водорода. Значения яркости и садкости целлюлозной массы (CSF) показаны в таблицах 4 и 5 соответственно. Массу SW-P использовали для экспериментов по введению последовательностей от 1 до 3 химических добавок. Массу SW-D2 использовали для экспериментов по введению последовательностей от 4 до полного набора химических добавок. Значение pH массы SW-P составляло 7,07, и значение pH массы SW-D2 составляло 5,63.

Уровни яркости, достигнутые путем отбеливания			Таблица 4
Описание образца		Яркость ISO	
5	Фабричный образец целлюлозной массы стадии D2, D0/Eop/D1/D2	HW	90,52
		SW	89,95
	Отбеленный образец целлюлозной массы стадии D2, D0/Eop/D1/D2/P	HW	92,73
		SW	92,31

Значения садкости целлюлозной массы до и после измельчения				Таблица 5
Описание образца		CSF до измельчения	CSF после измельчения	
D2	HW	550	355	
	SW	730	490	
P	HW	625	330	
	SW	730	470	

Использованные химические добавки и их количество показаны ниже в таблице 6. Эксперименты заключались в добавлении химических ингредиентов мокрого этапа по одному, для наблюдения за тем, какое влияние они оказывают на волокна целлюлозы. В таблице 7 приведено описание ОВА, красителя и PVON, которые применялись в этой серии экспериментов.

Химические добавки, использованные в экспериментах по введению последовательностей добавок		Таблица 6
Эксперименты по введению 1-3 добавок		
Добавка	Описание	
ОВА-Ди	Optiblanc	
ОВА-Тетра	Optiblanc	
Краситель		
ASA		
PL (полимер)	8430	
NP (оксид кремния)	442	
ATC	5432	
PCC		

Описание ОВА, красителя и PVON, использованных в исследовании				Таблица 7
Химическая добавка	Наименование продукта	Компания	Дата/№ партии	
ОВА (мокрый этап)	Optiblanc NL	3V Inc.	1505F36T	
ОВА (поверхность)	Optiblanc NF 2000	3V Inc.	1505N240T	
Краситель	Premier Blue 2GS-MT	Royal Pigments and Chemical Inc.	06/12/06	
PVON	Cevol 24203 раствор поливинилового спирта	Celanese Chemicals	W0 40416639	

Химические ингредиенты из таблицы 6 добавляли к волокну по одному имитируя мокрый этап производства в бумагоделательной машине. Дополнительные добавки вводили на поверхность после высыхания изготовленных вручную листов бумаги. Поверхностное нанесение ОВА и PVON (таблица 7) осуществлялось на поверхность листов бумаги в количестве от 0,1 мл до 1 мл ОВА на 15 мл раствора PVON с содержанием твердого вещества 8,3%.

На Фиг.11 показано, что из всех введенных химических добавок, ОВА обеспечивает наибольший прирост яркости и следовательно, наибольшее сродство к волокну,

причем прирост яркости составляет 19 пунктов, по сравнению с РСС (второй по величине прирост), который обеспечил увеличение только на 2 пункта. Краситель не оказал влияния на яркость, и добавление других химических ингредиентов вызвало снижения яркости.

На фиг.12 показано влияние комбинирования ОВА с перечисленными выше химическими ингредиентами на мокром этапе на яркость бумаги, изготовленной вручную. Наилучшая яркость достигается при совместном применении ОВА с РСС. Эта комбинация повышает яркость со 108 до 112 пунктов.

Добавление третьего химического ингредиента не улучшает яркость бумаги по сравнению со случаем, когда добавлены два ингредиента. Яркость находилась на том же уровне, как и для наиболее эффективной комбинации ОВА и РСС при добавлении к волокну двух химических компонентов. Наиболее эффективными последовательностями из трех химических ингредиентов являлись последовательности ОВА+РСС+АСА и ОВА+РСС+краситель. Однако добавление как АСА, так и красителя к смеси ОВА+РСС не увеличило яркость выше 112 пунктов, указывая на то, что в данной серии экспериментов по исследованию последовательностей химических добавок на мокром этапе достигнут возможный максимум.

В таблице 8 показано, что некоторые последовательности химических добавок приводят к более благоприятному результату, чем остальные, при поверхностном введении ОВА. Из данных таблицы 8 можно видеть, что при поверхностном введении одного и того же количества ОВА последовательность ОВА+РСС+АСА более эффективно увеличивает яркость (которая достигает 115,9 пункта) по сравнению с последовательностью ОВА+РСС+PL (яркость достигает только 110,75 пунктов). Аналогично, последовательность ОВА+краситель+РСС оказалась даже еще более эффективным сочетанием, т.к. изготовленные с ее применением листы бумаги обладали яркостью 116,53 пункта. В таблице также показано, что за исключением ОВА, нет никаких химических добавок мокрого этапа, которые могли бы увеличить яркость больше, чем на умеренную величину 1,5 пункта. Описанные выше данные показывают, что химические добавки мокрого этапа и их последовательности являются очень важными для увеличения яркости бумаги.

Таблица 8				
Свойства изготовленной вручную бумаги с добавлением ОВА на мокром этапе и поверхностным добавлением ОВА				
Последовательности химических добавок	Без покрытия		С покрытием	
	Яркость мокрый этап	Белизна мокрый этап	Яркость мокрый этап и клеильный пресс	Белизна мокрый этап и клеильный пресс
Добавки отсутствуют	88,64	86,70	106,61	145,82
РСС	91,26	86,43	110,63	145,04
ОВА	108,23	139,72	109,94	149,69
ОВА+РСС	111,97	143,88	116,53	156,63
ОВА+краситель+РСС	112,49	146,54	116,96	157,67
ОВА+РСС+АСА	112,44	141,46	115,9	152,61
ОВА+РСС+АТС	110,45	138,54	114,9	150,79
ОВА+РСС+NP	110,3	138,04	112,76	147,21
ОВА+РСС+PL	111,06	137,94	110,75	141,91

Рассмотрение таблицы 8 и фиг.14, позволяет обнаружить, что последовательности ОВА+краситель и ОВА+краситель+РСС приводят к получению наивысшей яркости, и последовательность ОВА+РСС+PL обеспечивает самую низкую яркость, указывая на то, что добавление РСС не должно сопровождаться

добавлением PL.

В другом эксперименте крахмал в смеси с ASA заменяли на картофельный крахмал Stalok и полимер PL8430 заменяли полимером PL2510, придавая системе более катионный характер (таблица 9).

Таблица 9

Краткая сводка по заряду использованных химических добавок				
	Эксперименты с 1-3 химическими добавками		Эксперименты с 4-полным набором химических добавок	
Химическая добавка	№ добавки	Заряд	№ добавки	Заряд
ОВА-Ди	Optiblanс	Анионный (1740-1750)		
ОВА-Тетра	Optiblanс	Анионный (1444)		
Краситель		Анионный		
ASA		катионный (.3)	w/картофельный крахмал	
PL	8430	очень клейкий (анионный)	2510	катионный 10
NP (оксид кремния)	442	Анионный (1765-1780)		
ATC	5432	Катионный (10)		
PCC		Анионный (1351)		

Картофельный крахмал Stalok 400 и PL2510 использовались в последовательностях 4 химических добавок (и последующих).

Как видно на фиг.15 и 16, наилучшая последовательность 4-х химических добавок «ОВА+PCC+краситель+ASA» дает возможность достичь яркости покрытия и уровня белизны, характерных для последовательности 3-х химических добавок ОВА+краситель+PCC. В остальных экспериментах не удалось достичь такого же уровня яркости или белизны.

Наилучшая последовательность 4-х химических добавок из приведенных на фиг.15 и 16 была выбрана в качестве контрольной, и в контрольную смесь добавляли другие химические ингредиенты для оценки влияния, которое оказывают эти химические добавки на улучшение яркости и белизны, обеспечиваемых контрольной комбинацией. Рассмотрение фиг.17 и 18 позволяет обнаружить, что последовательность «ОВА+PCC+краситель+ASA+PL8430» является лучшей 5-компонентной последовательностью, которая позволяет добиться более высокой яркости и белизны по сравнению с контрольной последовательностью из 4-х химических компонентов.

Аналогично, лучшая последовательность 5-и химических компонентов из приведенных на фиг.17 и 18, выбрана в качестве контрольной, и к химическим ингредиентам этой последовательности добавляли другие химические ингредиенты. На фиг.19 показаны различные последовательности химических добавок с высокой яркостью и белизной. Последовательность 6-и компонентов и их дозировка приведены ниже в таблице 10.

Таблица 10

Дозировки в последовательности 6-и компонентов						
ОВА на мокром этапе фунт/г	Краситель фунт/г	PCC фунт/г	ASA/Stalok фунт/г	PL 8430 фунт/г	NP442 фунт/г	Поверхн. ОВА фунт/г
20	0,1	400	2	1	1	10

Данная серия экспериментов показала, что взаимодействие между последовательностью химических добавок и добавлением ОВА на мокром этапе, а также поверхностное введение ОВА является очень важным для получения наиболее высокой яркости и белизны бумаги.

ПРИМЕР 3

Масса, использованная для данной серии экспериментов, имела низкую исходную яркость. Яркость массы из древесины твердых пород составляла 86,16, и яркость массы из древесины мягких пород составляла 87,42 пункта. Белизна составляла 71,83 и 80,31 соответственно. ОВА, добавленный на мокром этапе, представлял собой Leucophor T-100; соотношение твердой древесины к мягкой составляло 70:30; и уровни измельчения приведены в таблице 11. Использовалась последовательность химических добавок, приведенная в таблице 10.

Значения садкости, полученной в результате измельчения							Таблица 11
Содержание	R1 неизмельч.	R2	R3	R-IP	R4	R5	
SW	640	540	460	450	350	305	
HW	623	573	430	330	320	240	
70% HW	628	563	439	366	329	260	

Эта серия экспериментов показала, что при добавлении химических ингредиентов на мокром этапе в правильной последовательности и дозировке, отсутствует потеря яркости вследствие измельчения. На фиг.20 показано сравнение двух различных наборов образцов бумаги, изготовленных вручную. Оба набора включают одинаковое количество ОВА, добавленного на мокром этапе и на стадии клеильного пресса. В один из наборов листов бумаги помимо ОВА на мокром этапе вводили химические добавки. Примененные химические ингредиенты и комбинации при добавлении приведены в таблице 10. В качестве ОВА применяли Leucophor T-100, и крахмал, смешанный с ASA, заменяли крахмалом Stalok 400.

Рассмотрение фиг.20 позволяет обнаружить следующее:

1. Имеет место уменьшение яркости вследствие измельчения, если на мокром этапе и в клеильном прессе добавляют только ОВА.
2. Практически отсутствует потеря яркости вследствие измельчения при добавлении на мокром этапе химических ингредиентов в последовательности, указанной на фиг.19.
3. Имеет место умеренное увеличение яркости, если количество ОВА на мокром этапе увеличивается с 0 фунтов/тонну до 20 фунтов/тонну, для образцов бумаги, в которых осуществлялось внутреннее и поверхностное введение ОВА (WE & SP ОВА) и не вводились химические добавки на мокром этапе.

Однако при применении различных методик и последовательностей химических добавок, имеет место значительное снижение яркости, как показывает фиг.21. На фиг.21 продемонстрировано влияние, которое оказывают на яркость другие методики и химические добавки на мокром этапе. Образцы бумаги из набора, показанного с левой стороны фиг.21, были изготовлены с применением химических добавок, их последовательностей и дозировок, показанных выше в таблице 10. Образцы бумаги, показанные с правой стороны, были изготовлены из массы, в которую загружали основной РСС, т.е. РСС добавляли до химических ингредиентов и ОВА.

Последовательности введения и дозировки добавок приведены в таблице 12:

Последовательности введения и дозировки химических добавок на мокром этапе для массы, в которую было добавлено основание								Таблица 12
ОВА на мокром этапе фунт/т	краситель фунт/т	Квасцы фунт/т	Amylofax 3300 фунт/т	PL 1610 фунт/т	NP320 фунт/т	ВМА-0 фунт/т	Поверхн. ОВА фунт/т	
20	0,1	2	10	0,3	1,25	1,25	10	

Рассмотрение фиг.21 позволяет обнаружить, что хотя образцы бумаги из

измельченной массы с правой стороны рисунка демонстрируют значительную потерю яркости вследствие измельчения, образцы бумаги, представленные с левой стороны рисунка, сохраняют яркость даже при самых низких значениях садкости.

Сходная тенденция наблюдается в отношении белизны. На фиг.22 показано, что белизна в случае добавления последовательности химических ингредиентов, обведенной овалом на фиг.19 (WE Chem 1), сравнима с белизной для последовательности с первоначальным введением РСС (WE Chem 2). Рассмотрение фиг.22 позволяет обнаружить, что образцы бумаги с левой стороны рисунка имеют значительно более высокую общую белизну при любом уровне измельчения, причем различие составляет от 5 пунктов при 628 CSF до 12 пунктов при 260 CSF.

В целом приведенные выше примеры показывают:

1. Необычный максимум прироста яркости около точки расслаивания волокон при добавлении ОВА (в смеси с РВОН) в поверхностный слой бумаги. Это означает, что бумажные фабрики могут измельчать массу до более низких значений садкости (близкой или соответствующей точке расслаивания волокон) без уменьшения яркости или белизны бумаги.

2. Обнаружено несколько последовательностей введения химических добавок (показанных на фиг.19) и их дозировок (таблица 10), которые увеличивают яркость и белизну бумаги до наивысших промышленных стандартов с применением меньшего количества ОВА по сравнению с текущей практикой бумажных фабрик.

3. Сочетание добавления ОВА с некоторыми последовательностями химических добавок и поверхностным введением ОВА, смешанного с крахмалом или РВОН, вместо потери яркости в результате измельчения (что убедительно подтверждено в литературе) позволяет сохранять яркость даже при очень низких значениях садкости.

4. Аналогично, белизна не только сохраняется в образцах бумаги, полученных при указанной последовательности введения химических добавок, но и становится выше, чем в образцах бумаги, в которые вводили основной РСС.

ПРИМЕР 4

Осуществляли эксперименты для оценки влияния поверхностного введения ОВА в клеильном прессе на яркость и белизну бумаги.

На Фиг.23 показано влияние ОВА на яркость D65. Образцы бумаги получали из целлюлозной массы с содержанием древесины мягких пород 100%, отобранной на стадии Р, имеющей яркость 92,31 и pH 7,07. При получении образцов не вводили никаких химических добавок на мокром этапе. В качестве поверхностного ОВА применяли Optiblanc 3V, который вводили в различных количествах в клеильном прессе. ОВА смешивали с раствором РВОН, содержавшим 8,3% твердого вещества. Упомянутый рисунок показывает влияние дозировки ОВА на яркость бумаги. Дозировки ОВА и РВОН в миллилитрах приведены в таблице I и в фунтах раствора/тонну на фиг 23.

Дозировка ОВА и РВОН			Таблица I
№ эксперимента	Дозировка ОВА и РВОН	Количество ОВА (мл) в 15 мл РВОН	
0	Контрольный эксперимент	0	
11	0,1 мл ОВА в 240 мл РВОН	0,00625	
10	0,1 мл ОВА в 120 мл РВОН	0,0125	
9	0,1 мл ОВА в 60 мл РВОН	0,025	
8	0,1 мл ОВА в 30 мл РВОН	0,05	
7	0,1 мл ОВА в 15 мл РВОН	0,1	
6	0,25 мл ОВА в 15 мл РВОН	0,25	

1	0,5 мл ОВА в 15 мл PVON	0,5
2	1,0 мл ОВА в 15 мл PVON	1
3	1,5 мл ОВА в 15 мл PVON	1,5
4	2,0 мл ОВА в 15 мл PVON	2
5	2,5 мл ОВА в 15 мл PVON	2,5

На фиг.24 показано влияние различных типов ОВА на яркость поверхности копировальной бумаги. 1 мл ОВА смешивали с 15 мл PVON. Копировальная бумага имела яркость по D65/10, равную 85 и белизну, равную 89. График показывает, что отбеливатель Tinopal позволял получить несколько лучшую яркость и белизну, чем другие ОВА продукты.

В таблице II показаны ионные заряды и типы продуктов ОВА. Содержание твердых веществ во всех ОВА находится в пределах 40-60%.

ОВА, ионные заряды и типы			Таблица II
Наименование	Ионный заряд	Тип ОВА	
Blankophor UW жидкий	-50	Гекса	
OptiBlanc XLN	-57	Гекса	
Leucophor T4	-58	Тетра	
Tinopal ABP-A	-85	Тетра	
Blankophor P150% жидкий	-97	Тетра	
Leucophor T100	-107	Тетра	
Leucophor CE	-132	Тетра/с носителем	
Tinopal PT	-1490	Тетра	
Blankophor DS	-224	Ди	
Tinopal HW	-156	Ди	
OptiBlanc NL	-245	Ди	

Tinopal ABP-A представляет собой тетрасульфонатный оптический отбеливающий агент, и то же самое относится к Tinopal PT. Тетрасульфонатные ОВА могут применяться как мокром этапе, так и на этапе клеевого пресса. Tinopal PT исследовали в комбинации с неионным PVON Celvol 09-325 с различным процентном содержании твердого вещества. Процентное содержание твердого вещества в PVON, по-видимому, оказывает влияние на яркость поверхности обработанной бумаги по D65/10. В этой серии экспериментов использовали PVON Celvol 09-325 и 24-203 с разным процентным содержанием твердого вещества и ОВА Tinopal PT в разных уровнях дозировки. Использовалась офсетная бумага с яркостью 102. Наблюдалась несовместимость Tinopal PT (тетра) с PVON 09-325 с 9% твердого вещества. Поэтому эксперименты продолжали с Celvol 24-203 с более высоким содержанием твердого вещества (12%). На фиг.25 показано, что если процентное содержание твердого вещества возрастает с 3% до 6%, яркость бумаги увеличивается.

На фиг.26 показаны результаты при использовании PVON Celvol 24-203 с содержанием твердого вещества 12%. График демонстрирует, что при применении указанного PVON, более высокая яркость может быть достигнута при более высокой дозировке ОВА, но при низкой дозировке (0,25 мл) яркость бумаги оказывалась лучше при применении PVON 09-325. Яркость оказалась сравнимой при содержании ОВА 0,5 мл для обоих видов PVON 09-324 и 24-203.

Фиг.27 и 28 показывают, что Tinopal влияет на яркость и белизну бумаги в зависимости от процентного содержания твердого вещества в PVON Celvol 24-203 и дозировки ОВА. На фиг.27 показано, что с увеличением содержания ОВА, яркость уменьшается при 6% содержании твердого вещества в PVON и увеличивается при 12%

содержании твердого вещества. На Фиг.28 показано, что с ростом количества ОВА белизна бумаги уменьшается с 6% и 12% PVON.

Согласно фиг.27 и 28 для достижения лучшей яркости и белизны при применении Tinopal наилучшими условиями являются низкая дозировка ОВА (0,25 мл в 20 мл PVON) и применение PVON Celvol 24-203 с содержанием твердого вещества 6%.

Поскольку могли возникнуть определенные проблемы совместимости PVON и ОВА Tinopal и по причине узкого рабочего окна по содержанию твердого вещества в PVON и дозировки ОВА, дополнительно исследовали действие следующих трех лучших агентов из показанных на фиг.24 (оптические отбеливающие агенты Optiblanc, Blankophor и Leucophor).

Целлюлозную массу из твердой и мягкой древесины (60:40), отобранную с трех различных стадий отбеливания (D1, D2 и P), имеющую яркость 83,9, 86,6 и 89,46 соответственно, использовали для получения образцов бумаги. Затем образцы покрывали смесью ОВА и PVON. Результаты, приведенные на фиг.29, показывают, что Optiblanc оказался эффективнее, чем Blankophor, с точки зрения как яркости, так и белизны.

ОВА Leucophor CE с содержанием твердого вещества 50% смешивали с PVON Celvol 310 с содержанием твердого вещества 9,9%. На Фиг.30 и 31 показано, какое влияние оказывает соотношение Leucophor CE и PVON 310 на яркость и белизну бумаги.

В соответствии с результатами, приведенными на фиг.30 и 31, для получения лучшей яркости и белизны бумаги следует применять смесь PVON и ОВА в соотношении 10 мл PVON к 0,25 мл ОВА. Масса покрытия, состоящего из PVON:ОВА находится в диапазоне от 4 до 6 г/кв.м.

Оценивали влияние pH целлюлозной массы на яркость и белизну. На фиг.23 показано, что в случае Leucophor и Optiblanc Di, pH 7,1 приводит к лучшей яркости. Для других ОВА не отмечено значительного влияния pH на яркость. Аналогично, фиг.33 показывает, что Optiblanc Di обеспечивает наилучшую белизну при pH 7,1.

На Фиг.34 показано влияние поверхностного введения ОВА Leucophor CE и PVON (Celvol 310 или 325) на яркость. Данный график демонстрирует результаты по яркости образцов бумаги, которые были изготовлены вручную 1) с применением химических добавок мокрого этапа и ОВА, но без поверхностного введения ОВА (без покрытия); 2) с применением химических добавок и ОВА на мокром этапе и поверхностным введением ОВА и PVON и 3) образцов для сравнения, изготовленных без применения как химических добавок и ОВА на мокром этапе, так и поверхностного введения ОВА и PVON.

Образцы бумаги изготавливали вручную при соотношении HW к SW 70:30 и при трех уровнях измельчения целлюлозной массы (470, 324 и 250 CSF). Соотношение PVON к Leucophor составляло 10 мл к 0,25 мл. Последовательность введения химических добавок была аналогична последовательности химических добавок мокрого этапа 1 (смотрите таблицу 10 выше по тексту), причем ОВА наносили на волокно как первый компонент. Поверхность покрывали смесью PVON и Leucophor, и масса покрытия составляла примерно 4 г/кв.м. На фиг.34 показано, что при нанесении покрытия имеет место очень значительное увеличение яркости. Образцы бумаги без добавок, изготовленные для сравнения, продемонстрировали более значительный прирост яркости, когда их поверхность покрывали смесью PVON/Leucophor CE. Аналогичные результаты были получены для белизны.

Формула изобретения

1. Способ получения бумаги из измельченной целлюлозной массы, включающий измельчение суспензии целлюлозного волокна для уменьшения уровня его садкости до величины в диапазоне от 100 до 400 CSF и взаимодействие указанных целлюлозных волокон с по меньшей мере одним оптическим отбеливающим агентом (ОВА) на основе дисульфоната или тетрасульфоната стильбена путем введения ОВА к измельченной суспензии волокна на стадии мокрого этапа производства до введения каких-либо дополнительных химических добавок мокрого этапа производства и затем введение наполнителя и красителя на стадии мокрого этапа производства после введения ОВА и до введения каких-либо дополнительных химических добавок мокрого этапа производства.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий введение композиции, содержащей ОВА, в клеильный пресс на поверхность бумаги, где указанная композиция ОВА включает по меньшей мере один ОВА на основе дисульфоната или тетрасульфоната стильбена и по меньшей мере один полимерный носитель в количествах, достаточных для увеличения яркости и/или белизны бумаги.

3. Способ по п.2, где ОВА добавляют в клеильный пресс в количестве от 0,5 до 15 фунтов/т (0,25-7,5 кг/т) целлюлозной массы.

4. Способ по п.3, где указанный полимерный носитель представляет собой поливиниловый спирт (PVOH) и массовое соотношение PVOH:ОВА находится в пределах от 1:1 до 16:1.

5. Способ по п.4, где массовое соотношение PVOH:ОВА находится в пределах от 2:1 до 8:1.

6. Способ по п.1, где наполнитель представляет собой карбонат кальция РСС.

7. Способ по п.6, где РСС добавляют в количестве от 100 до 600 фунтов/тонну (50-300 кг/т) целлюлозной массы и краситель добавляют в количестве от 0,01 до 0,25 фунтов/т (0,005-0,125 кг/т) целлюлозной массы.

8. Способ по п.6, дополнительно включающий введение удерживающей системы на мокром этапе производства после добавления РСС и красителя, где удерживающая система включает анионный полимер и микрогель или по меньшей мере частично агрегированный золь наночастиц анионного оксида кремния.

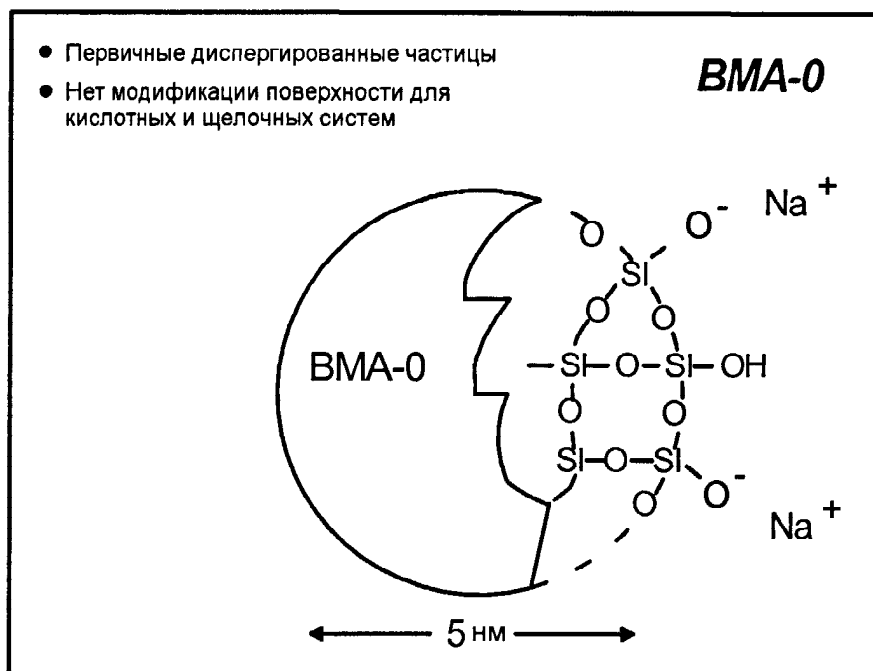
9. Способ по п.8, где анионный полимер добавляют в количестве от 0,1 до 2,5 фунтов/т (0,05-1,25 кг/т) целлюлозной массы и золь оксида кремния добавляют в количестве от 0,1 до 2,5 фунтов/т (0,05-1,25 кг/т) целлюлозной массы.

10. Способ по п.8, дополнительно включающий добавление катионного полимера на мокром этапе производства после РСС и красителя и до добавления удерживающей системы.

11. Способ по п.10, где катионный полимер, представляющий собой алкенил янтарного ангидрида, смешивают с крахмалом до введения на стадии мокрого этапа производства и где массовое соотношение ASA и крахмала находится в диапазоне от 1:1 до 1:5.

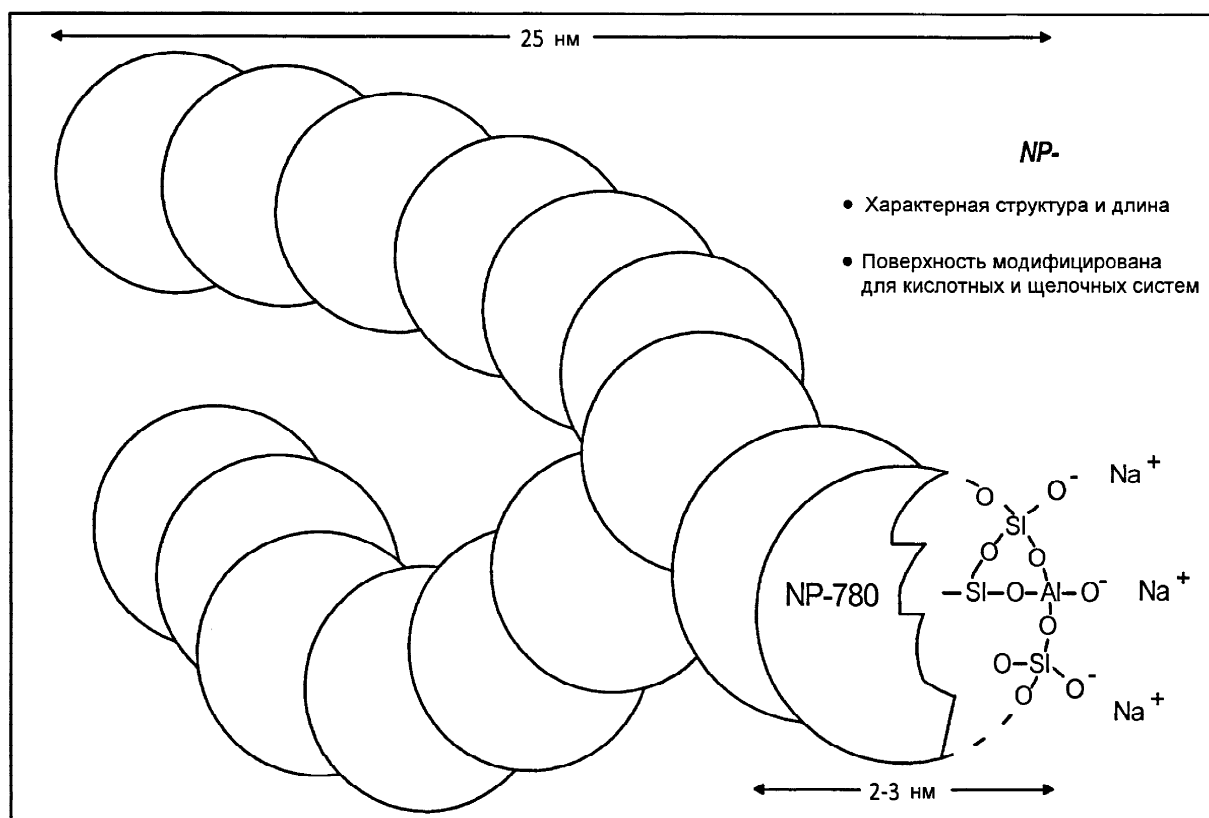
12. Способ по п.11, где указанную суспензию целлюлозного волокна измельчают для уменьшения уровня садкости до величины в диапазоне от 150 до 350 CSF.

13. Способ по п.12, где указанную суспензию целлюлозного волокна измельчают до уровня садкости, который в основном соответствует точке расслаивания волокон.



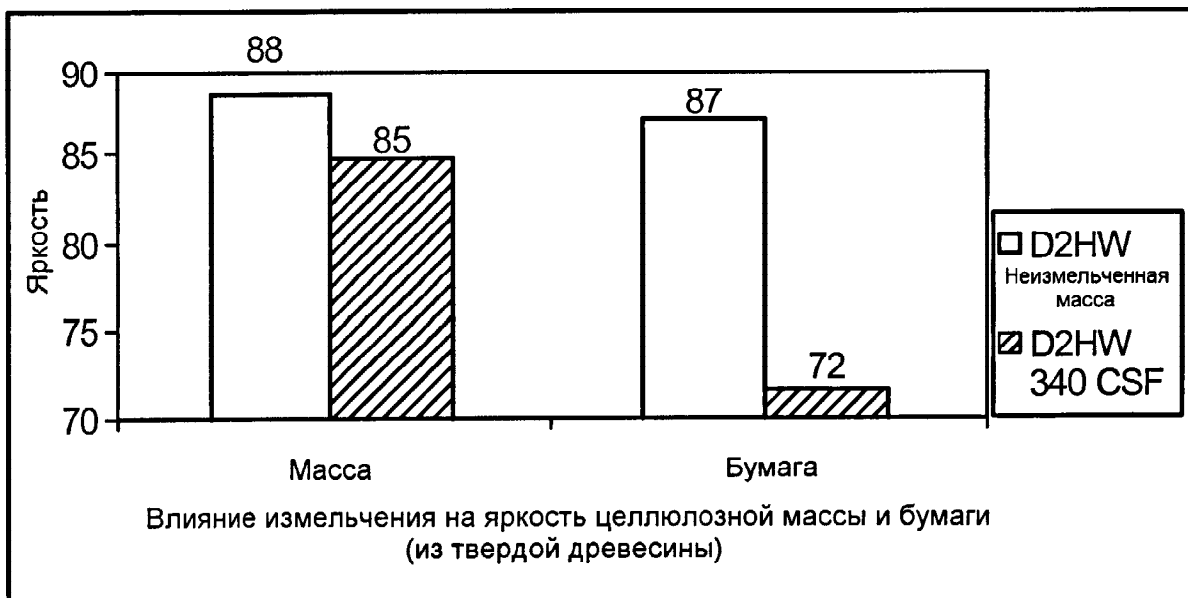
Наночастица первого поколения BMA-0

Фиг. 1



Наночастица третьего поколения

Фиг. 2



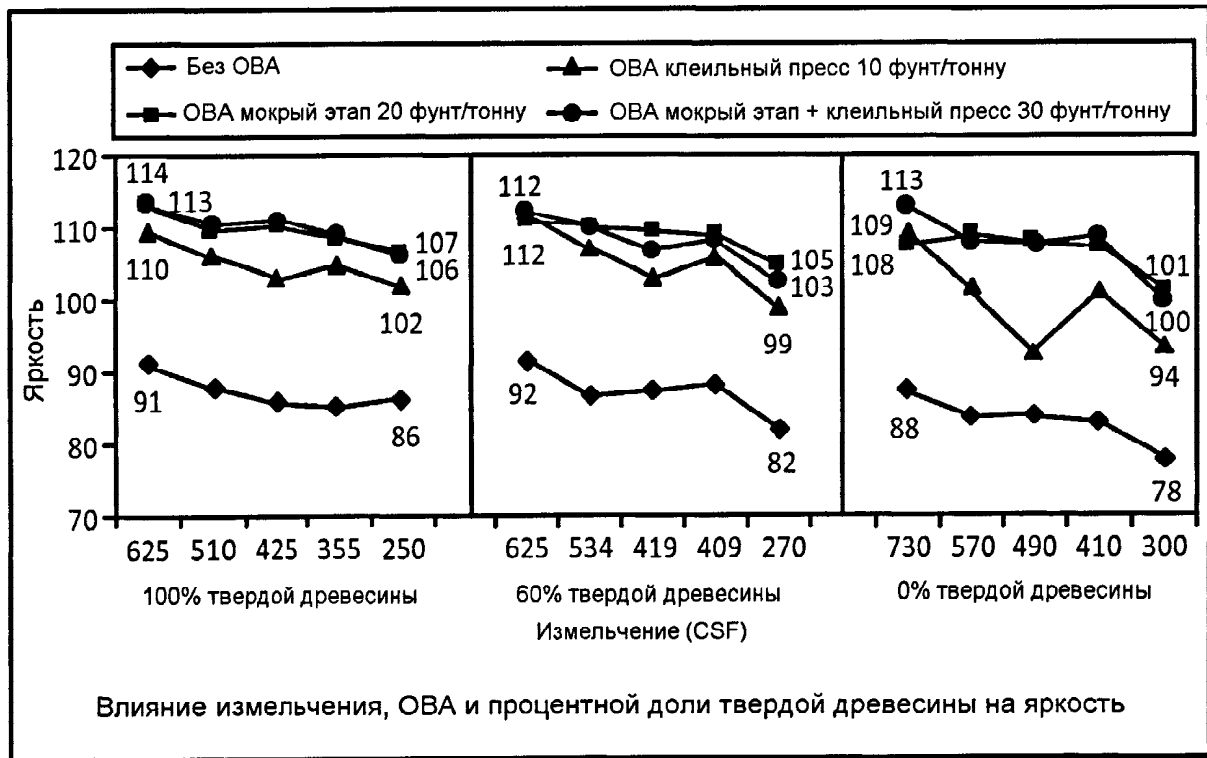
Яркость целлюлозной массы из твердой древесины (стадия D2) и бумаги уменьшается в результате измельчения

Фиг. 4



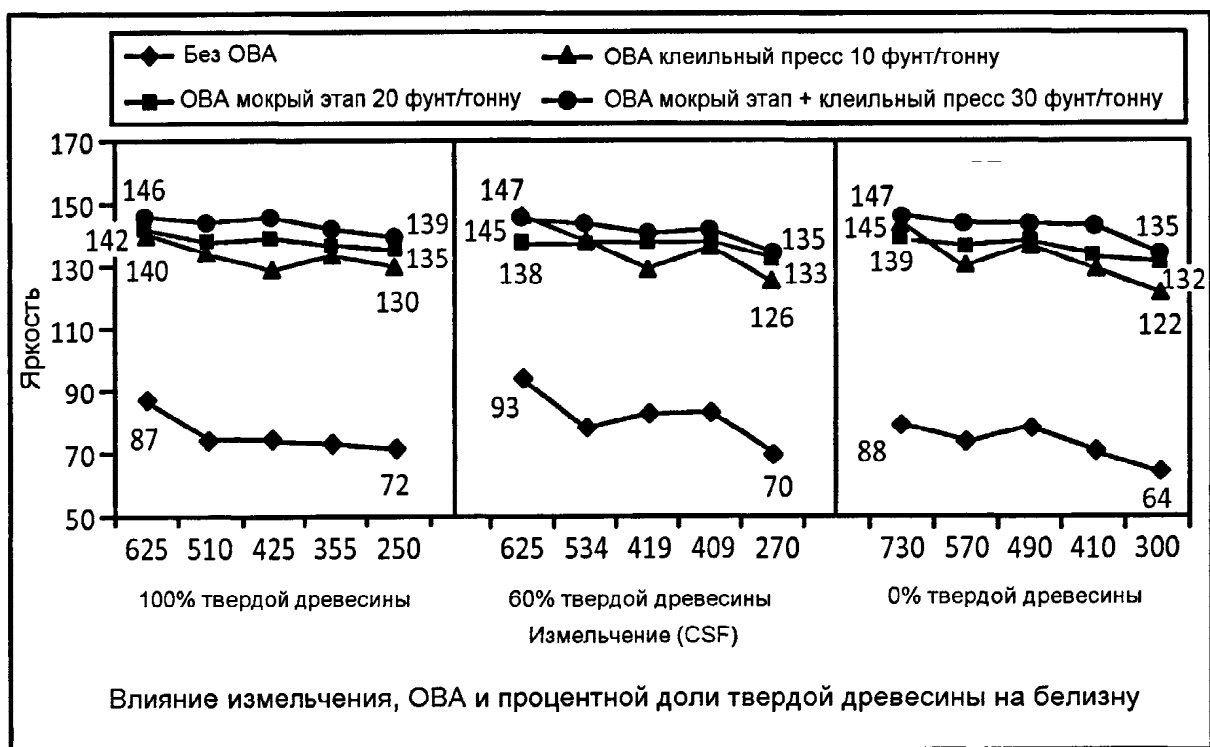
Яркость целлюлозной массы из твердой древесины (стадия D1) и бумаги уменьшается в результате измельчения

Фиг. 5



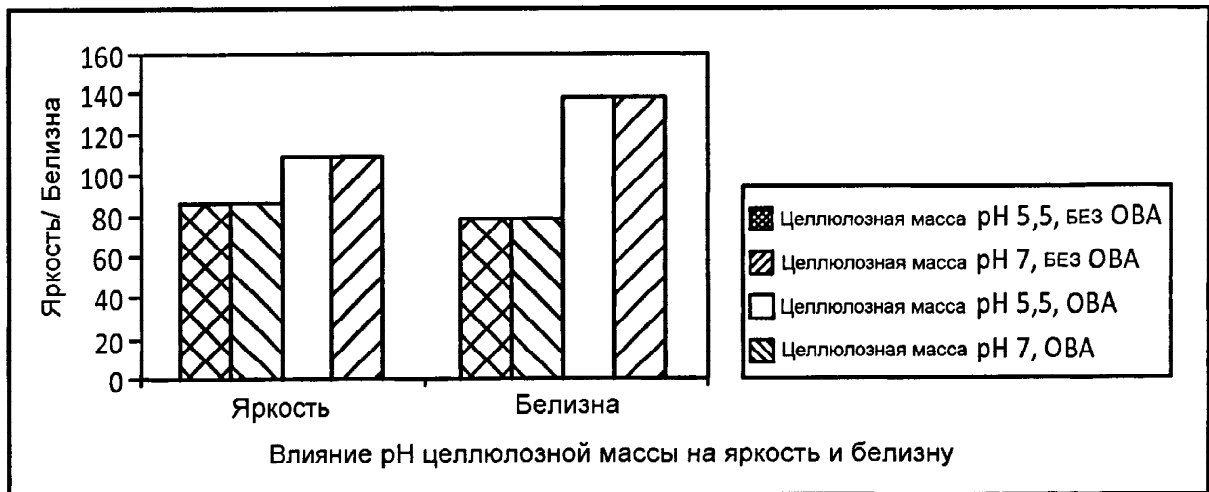
Измельчение уменьшает яркость бумаги

Фиг. 6



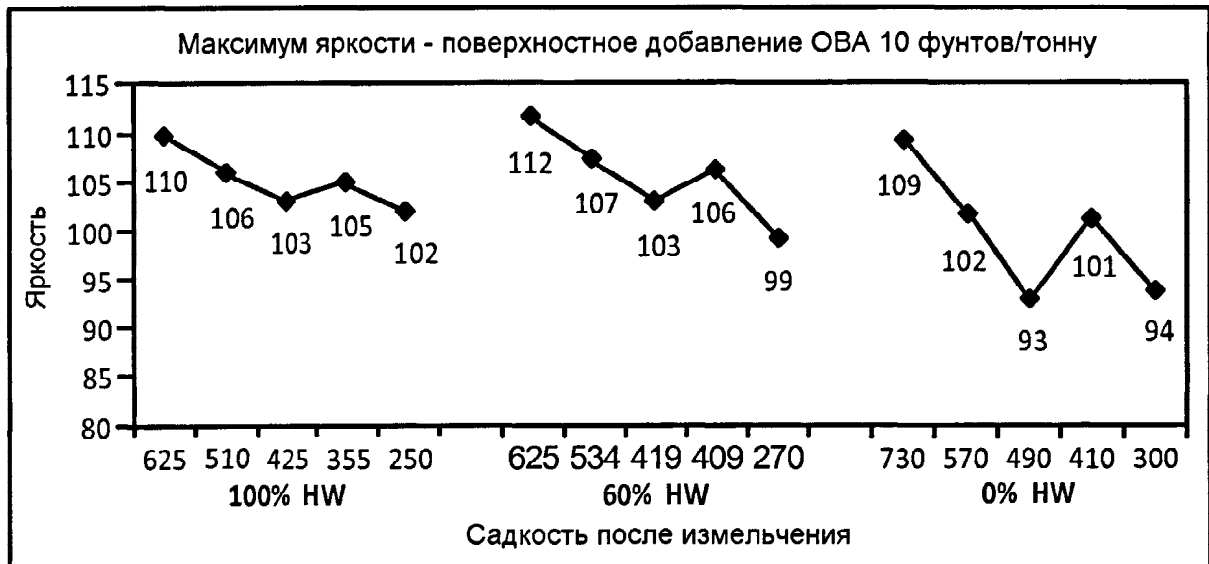
Измельчение уменьшает белизну бумаги

Фиг. 7



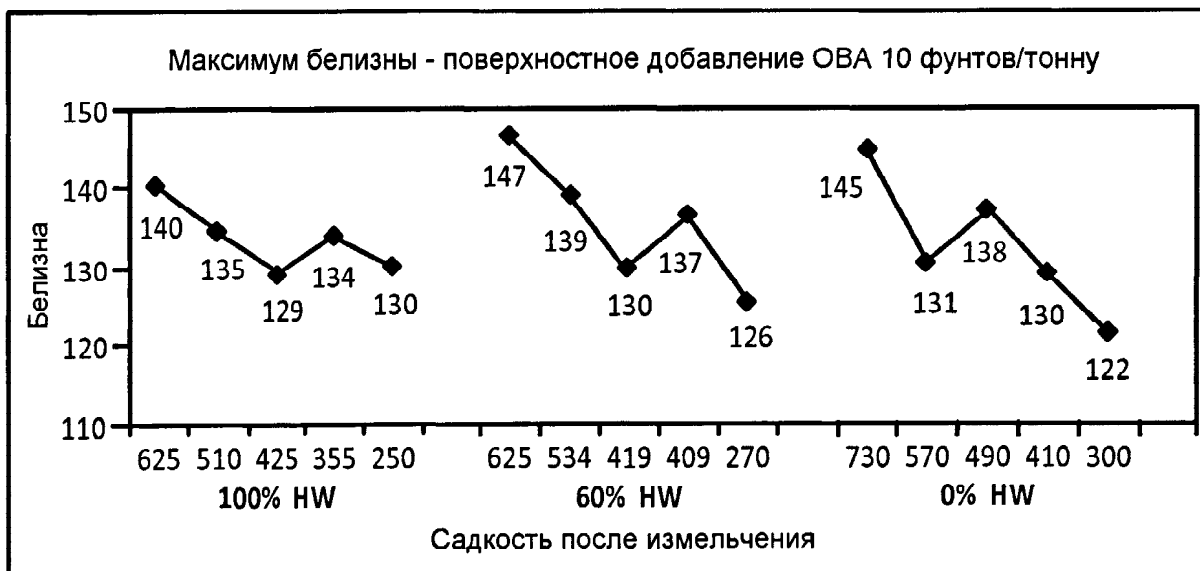
Два уровня pH и их влияния на яркость и белизну

Фиг. 8



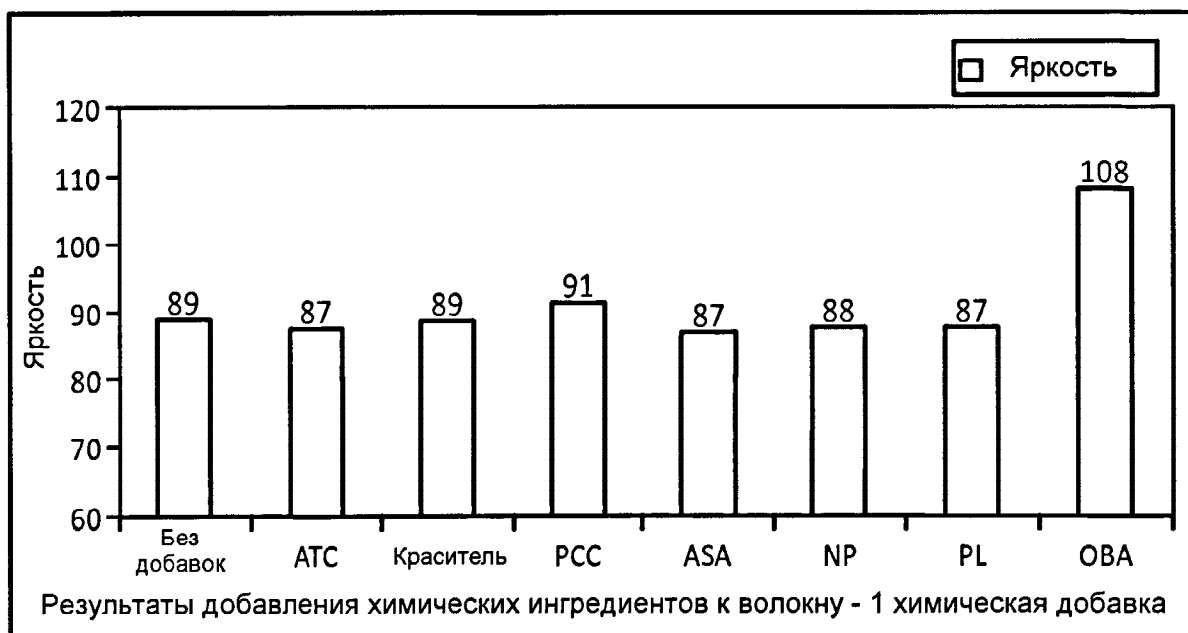
Необычный максимум яркости в области точки расслаивания волокон

Фиг. 9



Необычный максимум белизны в области точки расслаивания волокон

Фиг. 10



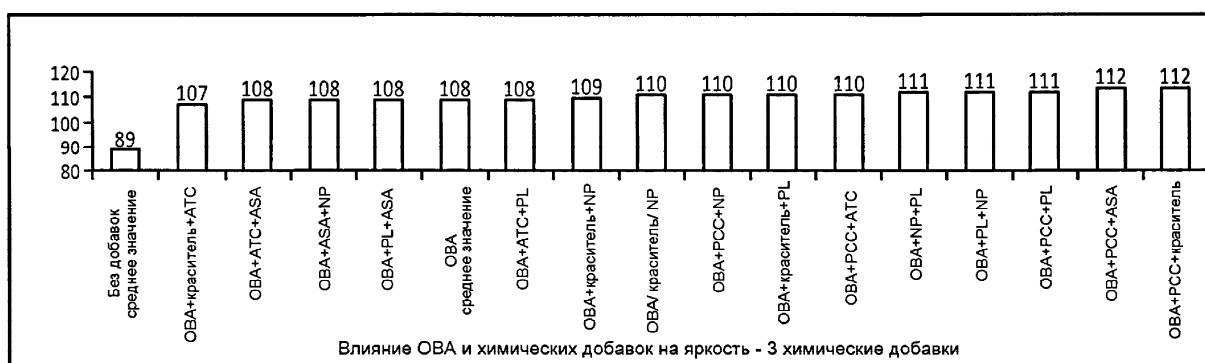
ОВА вызывает более значительное повышение яркости по сравнению с другими химическими добавками

Фиг. 11



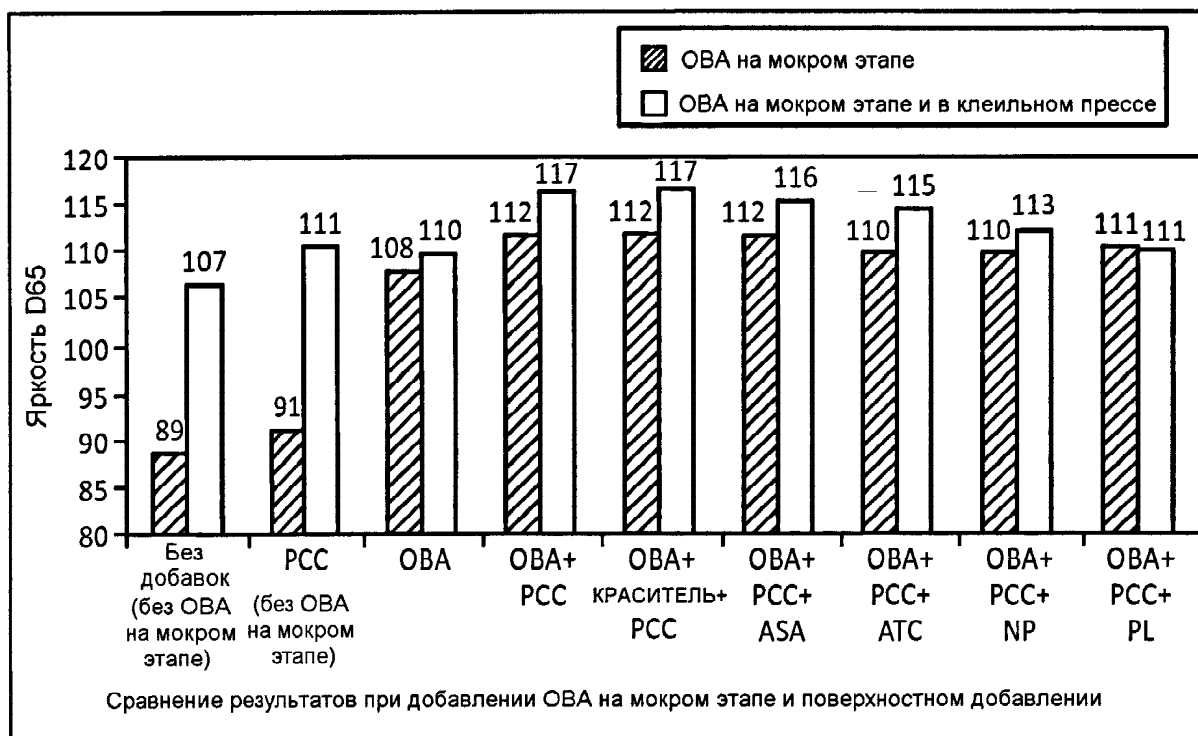
Влияние OBA в комбинации со второй химической добавкой

Фиг. 12



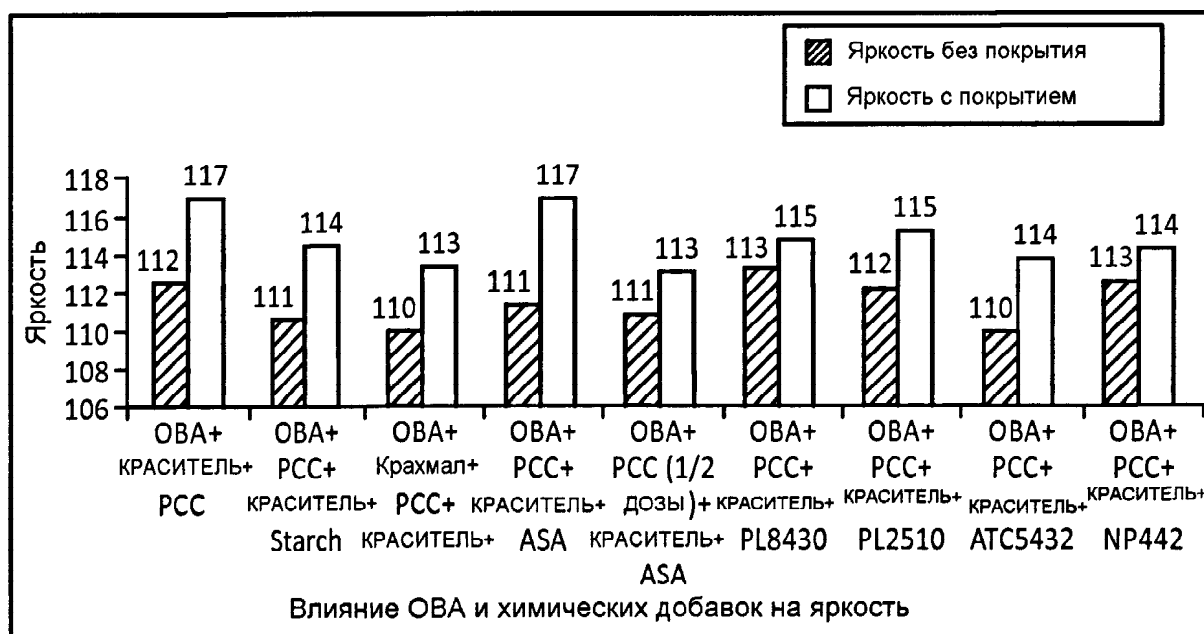
Введение комбинации трех химических добавок

Фиг. 13



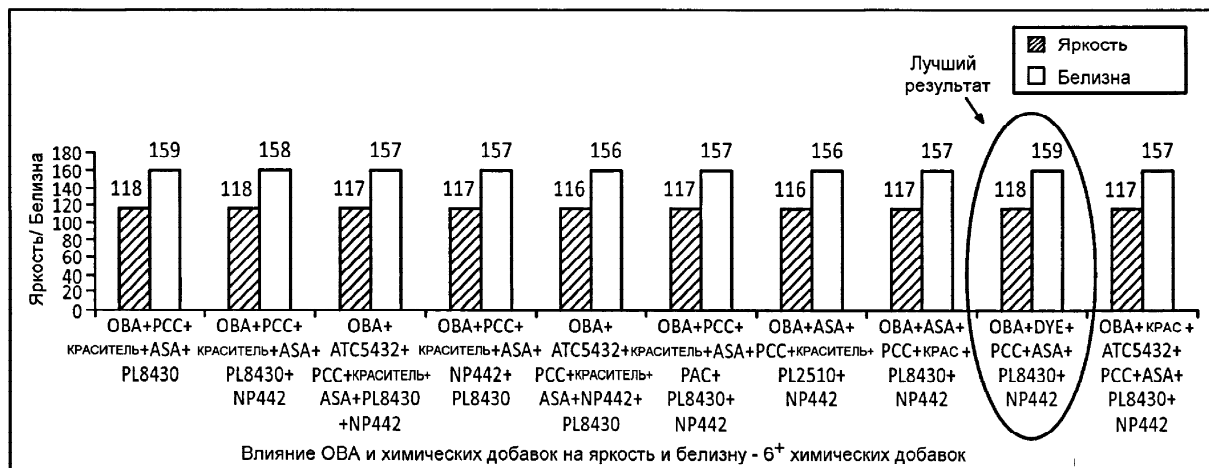
Влияние на яркость добавления ОВА на мокром этапе и в клеильном прессе и последовательности химических добавок

Фиг. 14



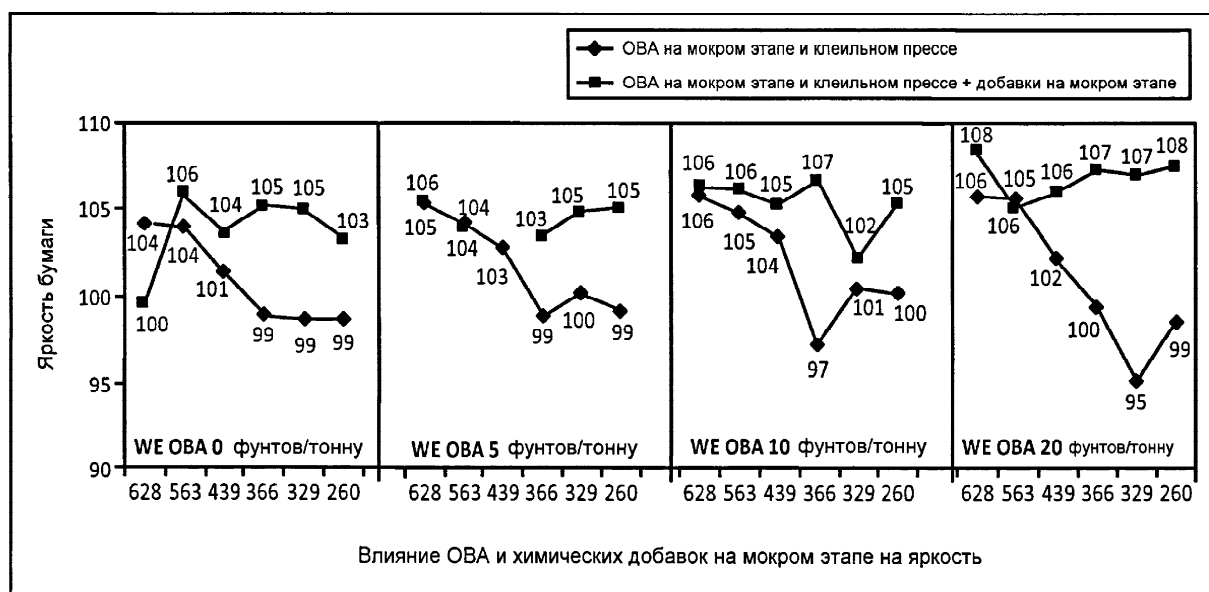
Сравнение яркости при добавлении последовательностей 4-х химических ингредиентов и ОВА на мокром этапе и в клеильном прессе

Фиг. 15



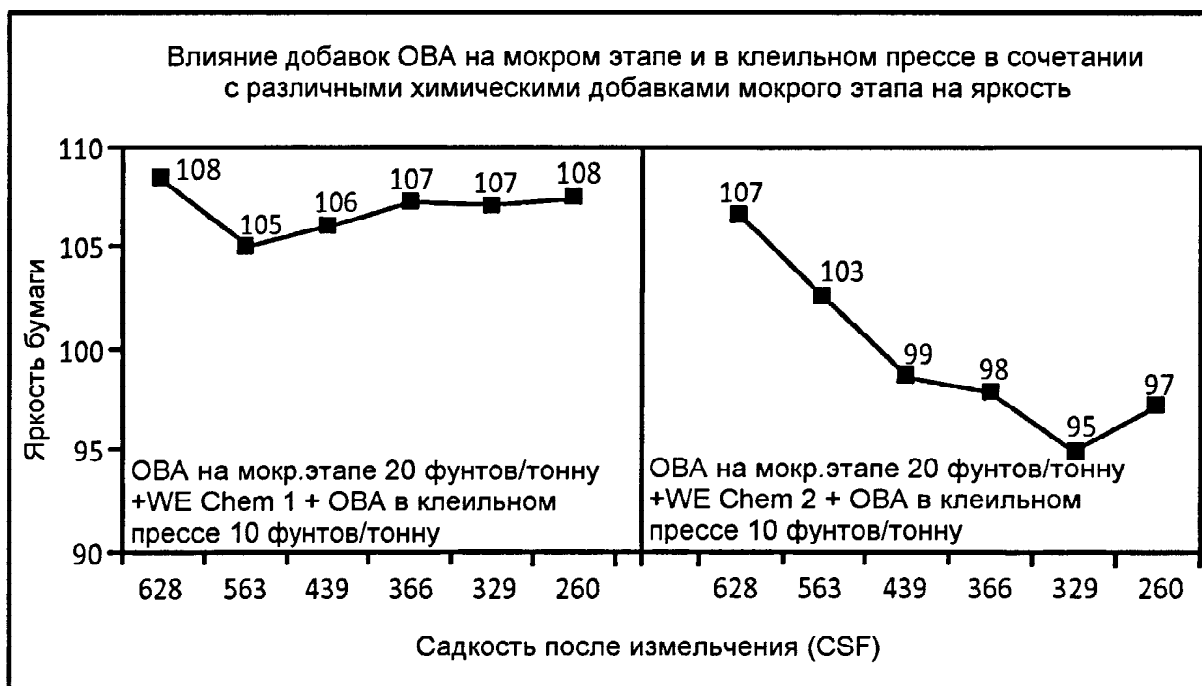
Сравнение яркости и белизны при добавлении последовательностей 6⁺- и химических ингредиентов и OBA на мокром этапе и в клеильном прессе

Фиг. 19



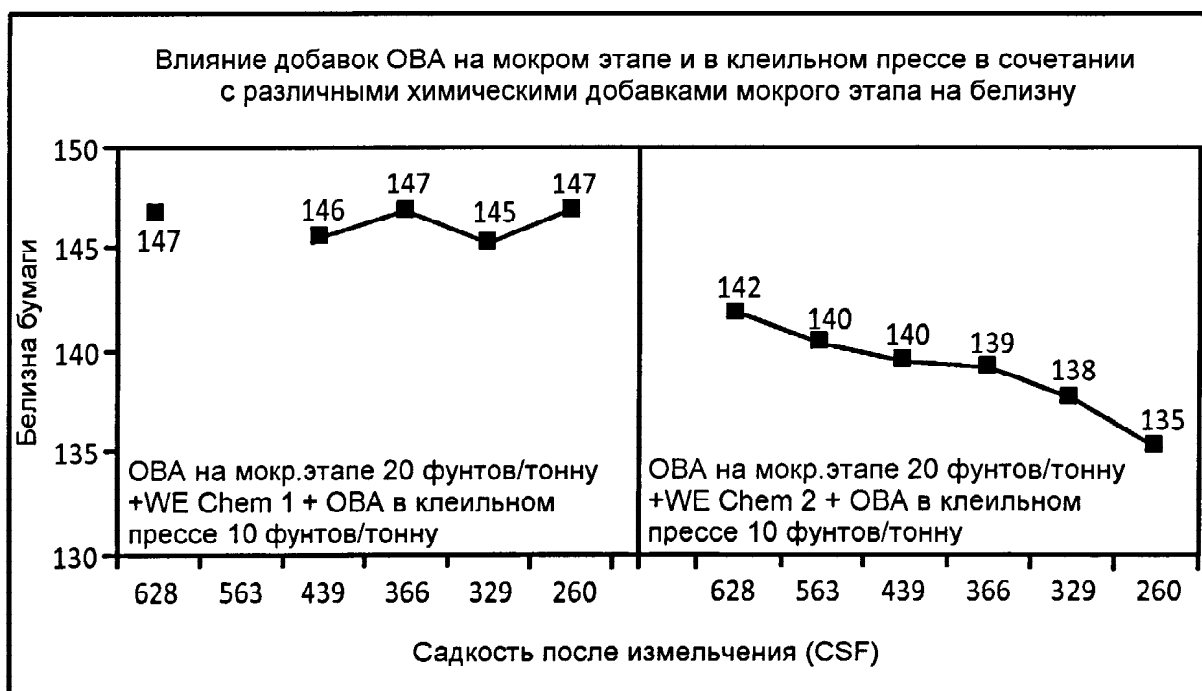
Влияние химических добавок на мокром этапе на яркость

Фиг. 20



Влияние различных химических добавок мокрого этапа на яркость

Фиг. 21



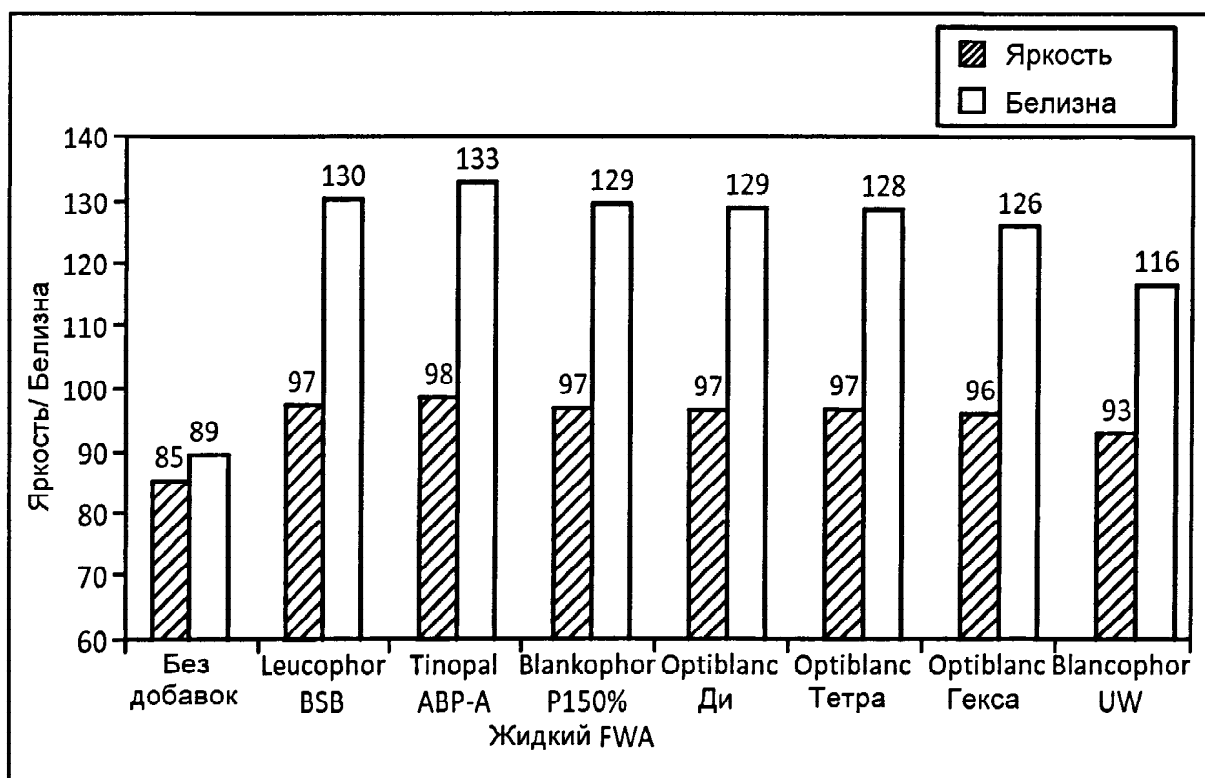
Влияние различных химических добавок мокрого этапа на белизну

Фиг. 22



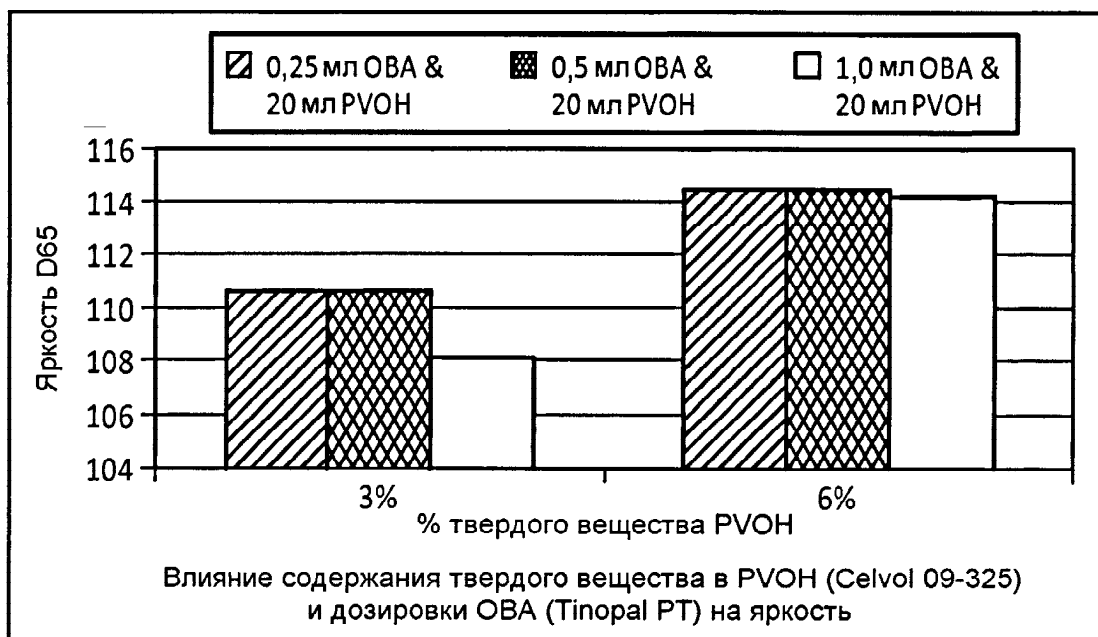
Влияние дозировки ОВА на яркость бумаги

Фиг. 23



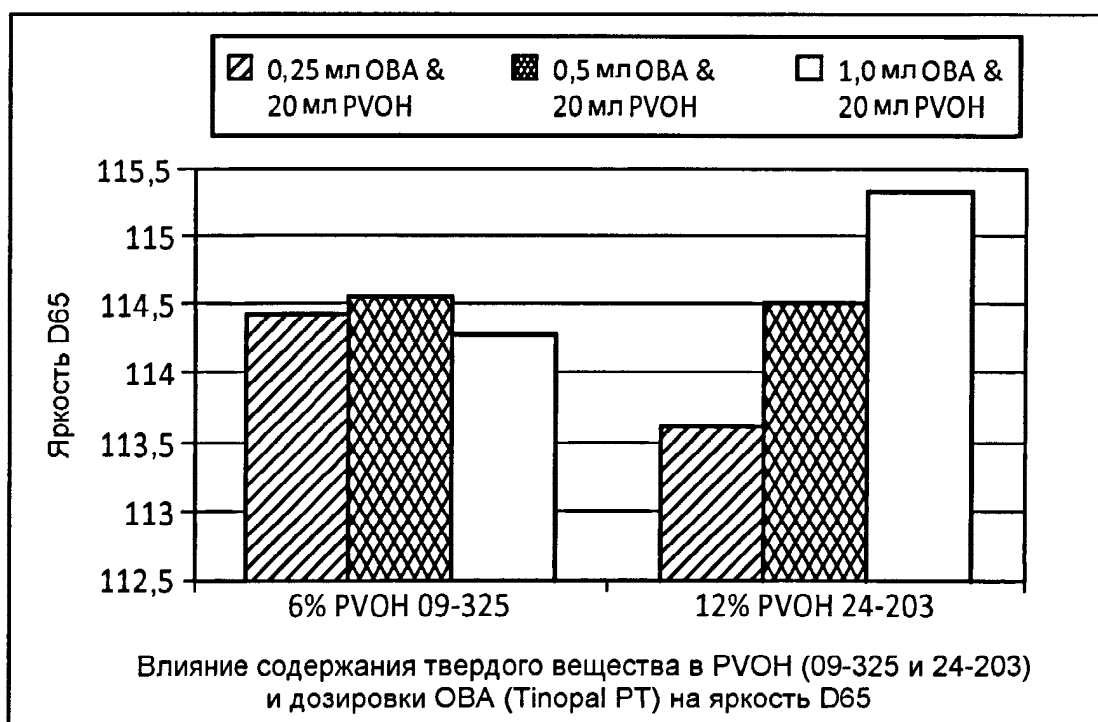
Влияние ОВА на яркость и белизну бумаги

Фиг. 24



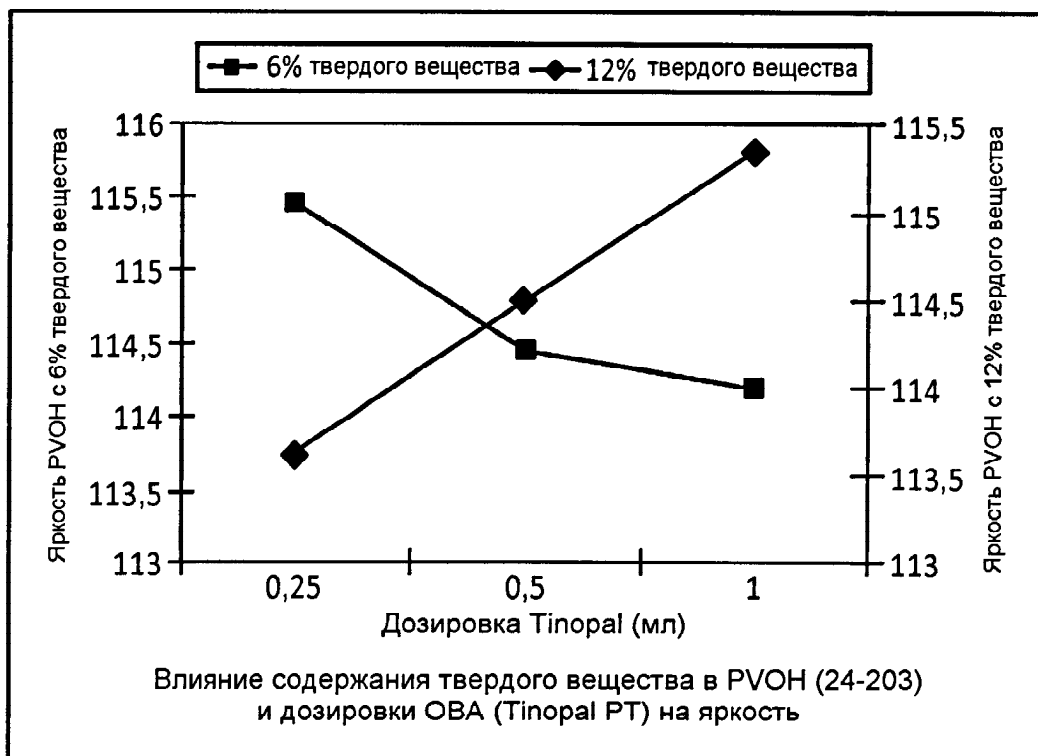
Влияние содержания твердого вещества в PVON на яркость

Фиг. 25



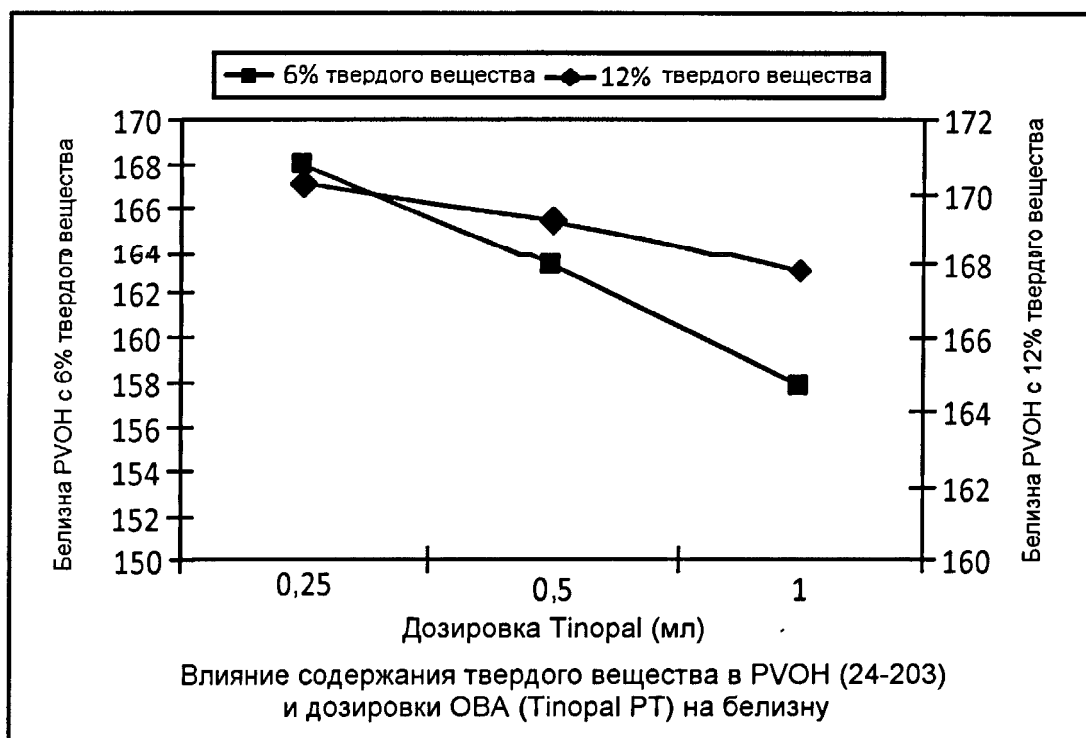
Влияние PVON 09-325 и 24-203 на яркость бумаги

Фиг. 26



Влияние содержания твердого вещества в PVON 24-203 на яркость бумаги

Фиг. 27



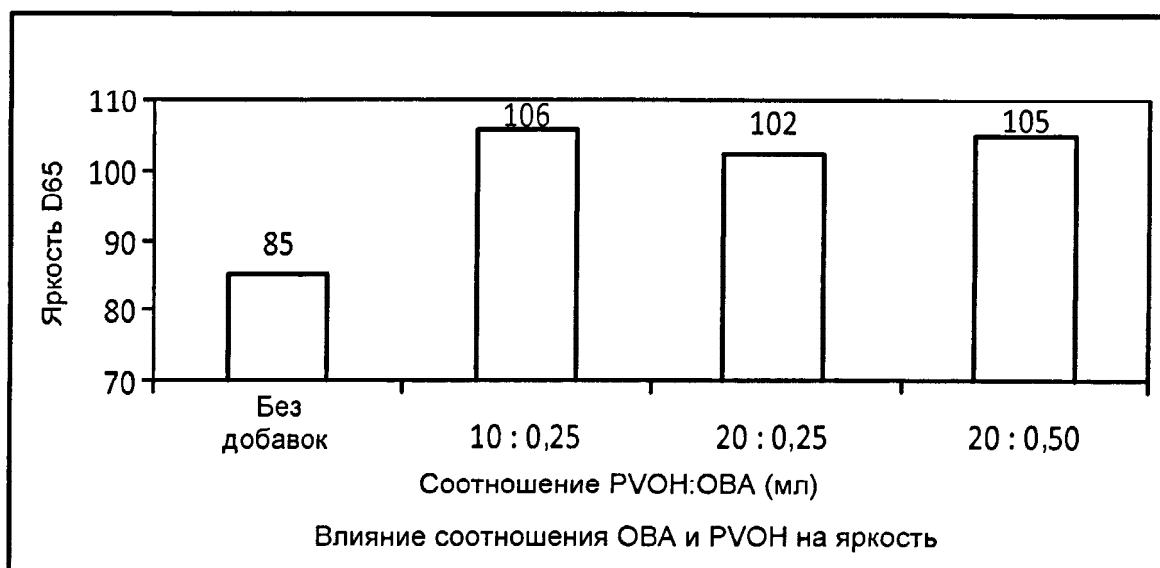
Влияние содержания твердого вещества в PVON 24-203 на белизну бумаги

Фиг. 28



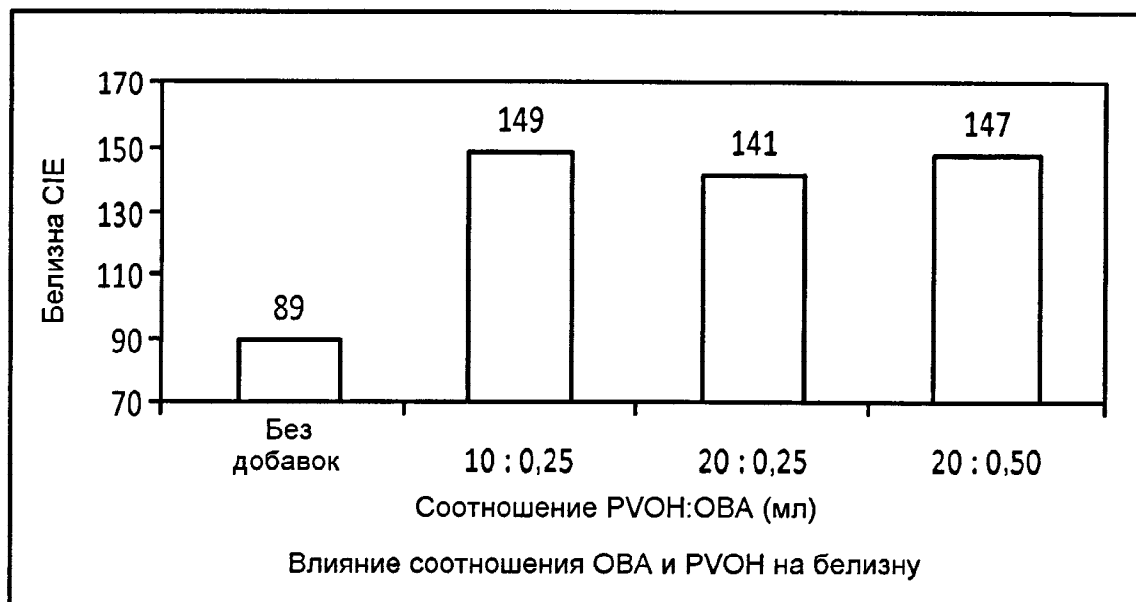
Сравнение эффективности Blankophor и Optiblanca

Фиг. 29



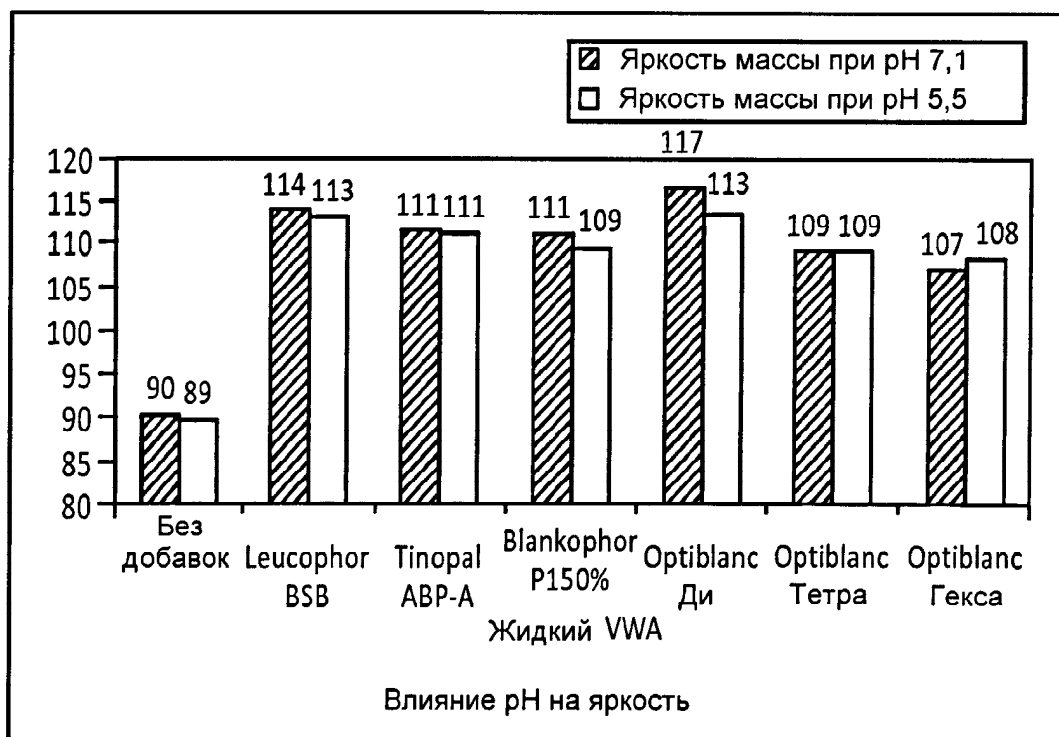
Влияние соотношения ОВА и PVON при поверхностном добавлении на яркость бумаги

Фиг. 30



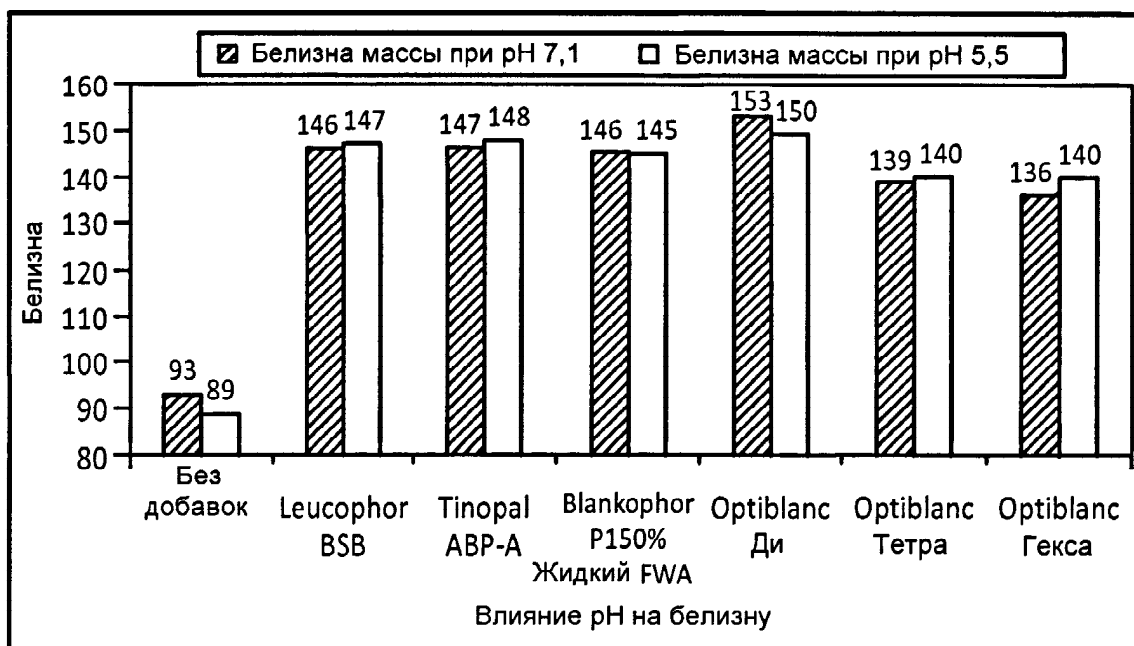
Влияние соотношения OBA и PVON при поверхностном добавлении на белизну бумаги

Фиг. 31



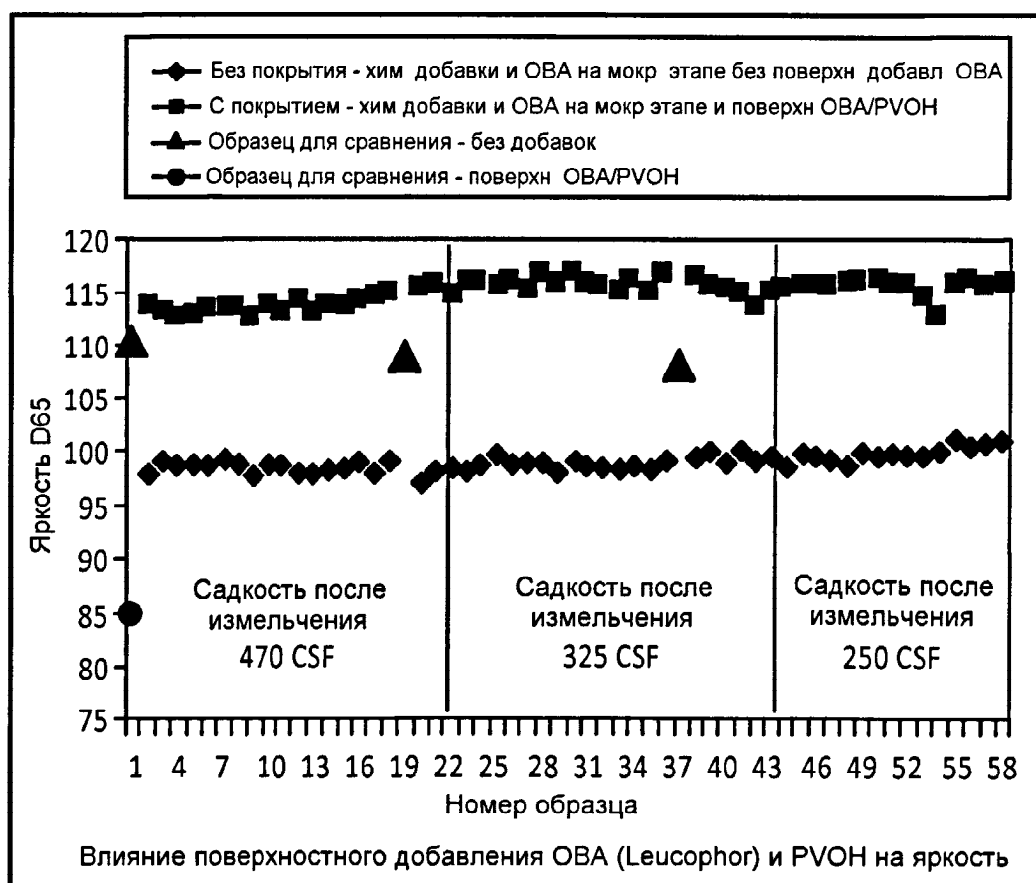
Влияние pH целлюлозной массы на яркость

Фиг. 32



Влияние pH целлюлозной массы на белизну

Фиг. 33



Влияние OBA и PVON на яркость

Фиг. 34