

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480038464.6

[51] Int. Cl.

D21C 9/00 (2006.01)

D21H 21/14 (2006.01)

D21H 11/20 (2006.01)

[43] 公开日 2007年1月17日

[11] 公开号 CN 1898436A

[22] 申请日 2004.12.23

[21] 申请号 200480038464.6

[30] 优先权

[32] 2003.12.23 [33] FI [31] 20031904

[86] 国际申请 PCT/FI2004/000797 2004.12.23

[87] 国际公布 WO2005/061782 英 2005.7.7

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.22

[71] 申请人 凯米拉股份有限公司

地址 芬兰赫尔辛基

[72] 发明人 J·布赫尔特 L·维卡里

S·格伦奎斯特 M·斯维德曼

A·帕伦 V·-M·沃伦帕洛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 黄可峻

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

[54] 发明名称

降低机械纸浆和高产率化学纸浆的回色的方法

[57] 摘要

本发明涉及降低木质纤维材料易于发生不希望的回色,尤其由光或热所引起的回色的方法。根据本发明,纤维被酶催化活化或化学活化,然后与能键合到氧化的纤维材料上的改性剂接触,从而赋予木质纤维性纤维材料改善的抗回色性。借助于本发明,由光或热或者其组合所引起的回色可以被延迟并甚至停止。

1. 用于制备具有降低的易返黄性的纤维材料的工艺，包括用能氧化酚基或相似结构基团的氧化剂活化基质的纤维，这将经历导致在纤维上形成着色位的反应；和使至少一种改性剂附着于该氧化位，以便阻滞该氧化位的反应性。

2. 权利要求1的工艺，其中活化是由酶催化或化学方法进行。

3. 权利要求1或2的工艺，包括步骤：

-在能催化通过一种氧化剂来氧化酚基或相似结构基团的催化剂存在下，使木质纤维性纤维基质与所述氧化剂反应，以提供氧化的纤维材料，和

-使上述氧化的纤维材料与包含至少一个第一官能位的改性剂相接触，该第一官能位能够键合到上述氧化的纤维材料上，所述改性剂能够给予木质纤维性纤维材料降低的易返黄性。

4. 权利要求3的工艺，其中改性剂用氧化剂活化。

5. 权利要求1到4任一项的工艺，其中改性剂是回色抑制剂。

6. 权利要求1到5任一项的工艺，其中改性剂选自C₁₋₄烷醇、不饱和的羧酸、单羧基不饱和脂肪酸和包含最少两个双键，优选两个共轭双键的单羧基不饱和脂肪酸。

7. 权利要求6的工艺，其中改性剂是亚油酸或亚麻酸。

8. 权利要求1到5任一项的工艺，其中改性剂选自抗氧化剂。

9. 权利要求3到8任一项的工艺，其中能催化酚基或相似结构基团氧化的催化剂是酶或化学试剂。

10. 权利要求9的工艺，其中能催化酚基或相似结构基团氧化的催化剂选自过氧化物酶和氧化酶。

11. 权利要求10的工艺，其中酶选自漆酶（EC 1.10.3.2）、儿茶酚氧化酶（EC 1.10.3.1）、酪氨酸酶（EC 1.14.18.1）、胆红素氧化酶（EC 1.3.3.5）、辣根过氧化物酶（EC 1.11.1.7）、manganase 过氧化物酶（EC 1.11.1.13）和木素过氧化物酶（EC 1.11.1.14）。

12. 权利要求3到11任一项的工艺，其中酶的剂量为约1到100,000 nkat/g，优选10到500 nkat/g，其用量为0.0001到10毫克蛋白质/克干物质。

13. 权利要求9的工艺，其中化学试剂选自过化合物，特别选自碱

金属过硫酸盐和过氧化氢。

14. 在前权利要求任一项的工艺，其中氧化剂选自氧、过氧化氢和含氧气体例如空气。

15. 在前权利要求任一项的工艺，其中氧或含氧气体在反应期间被引入含水料浆。

16. 在前权利要求任一项的工艺，其中步骤(a)的反应在含水或干相中，以1到95重量%，优选约2到40重量%纤维材料的稠度进行。

17. 在前权利要求任一项的工艺，其中反应在5到100℃的温度下进行。

18. 降低机械纸浆或高产率化学纸浆由光或热引起的回色的方法，包括以下步骤：

- 酶催化氧化或化学氧化该纸浆的酚基，和
- 使能形成不能参与返黄反应的无色木素衍生物的物质键合到氧化的酚基上。

19. 在前权利要求任一项的工艺，其中各反应步骤顺序进行或同时进行。

降低机械纸浆和高产率化学纸浆的回色的方法

发明背景

发明领域

本发明涉及纤维制品。更具体地说，本发明涉及降低木质纤维材料易发生不希望的回色 (brightness reversion)，尤其是由光或热所引起的回色的倾向性的方法。

相关领域的描述

本领域公知的是，光（尤其是紫外线光）、热、湿气和化学品可以引起纤维素纸浆的亮度发生变化。通常这种变化导致反射率降低，尤其是蓝光反射率降低。这种现象被称为回色或返黄，其可以由各种因素引起，这取决于涉及的是哪种类型的纸浆。热和湿气是化学（无木素）纸浆回色的主要原因，而机械纸浆暴露于光时大都会返黄。机械纸浆的回色也根据所用的原料（木材的种类）、生产方法（有或者没有化学预处理）和后处理（用不同的试剂进行漂白）而改变。因此，例如磺化和过氧化物漂白会使得纸浆更加易于发生光诱导的返黄。

木质纤维纸浆和由这种纸浆制造的产品回色可以通过多种方式来降低，甚至防止其发生，例如借助于使用 UV 掩蔽剂、抗氧化剂或聚合物来进行浸渍或表面处理，或通过用不返黄性化学纸浆的涂层或层来涂覆表面。各种添加剂被描述在专利文献中。美国专利 4978363 公开了一种用于处理纤维的组合物和方法，其基于具有至少一个直接键合到硅原子上的氨基取代的烃基团的有机聚硅氧烷与高级脂肪酸的混合物。羧酸与氨基基团反应，以便减少纤维处理的返黄和氧化。该组合物和方法提供了不返黄性纤维，以及在使用过程中例如在暴露于二氧化碳和/或用于处理碳纤维时不凝胶化的处理试剂。

美国专利 6,599,326 公开了使用羟胺和其它辅助添加剂来抑制纸浆和纸返黄。化学纸浆或纸（尤其是牛皮纸浆或纸）可能仍然包含痕量的木素，当其包含有效稳定量的 N,N-二烷基羟胺、酯、酰胺或硫代 N,N-二烷基羟胺或 N,N-二苄基羟胺或其铵盐时具有增强的抗返黄性。通过存在一种或多种选自以下的辅助添加剂常常可以进一步增强该性能：UV 吸收剂、聚合抑制剂、硝酮、荧光增白剂和金属螯合剂。根据所引

用的专利,羟胺或其盐、苯并三唑或二苯甲酮 UV 吸收剂和金属螯合剂的结合被认为是特别有效的。作为具体的例子,该专利提到了 N,N-二乙基羟胺和 N,N-二苄基羟胺。

已经发现能够防止返黄的许多添加剂很昂贵,或者出于环境的观点存在问题,其它添加剂仅在以使得其对产品的其它性能具有副作用或者以不经济的巨大数量使用时才有效。因此仍然需要防止返黄的方法。

发明内容

本发明的目的是消除现有技术的问题,并提供降低或防止返黄的新方法。该方法目的在于有效降低机械纸浆和高产率化学纸浆由于光和热引起的回色。

本发明基于这样的发现,在木素氧化特别是酶催化氧化期间发生的反应好象类似于引起回色的反应。因此,引起回色的初始反应可以通过酶催化方法或化学方法激活,同时通过延迟或阻止该反应而被目标官能化作用所立即阻滞。

因此,本发明提供了一种通过借助于自由基途径将新化合物键合到氧化的纤维上从而改性纤维的方法。具体地说,键合化合物的目的是通过形成不能参与返黄反应的无色木素衍生物而使结构稳定。

根据本发明,具有改性性质的新型纤维制品如下制备:用能氧化酚基团或相似结构基团的氧化剂活化基质的纤维,这可能经历导致在纤维上形成着色位的反应;和在氧化位上附着至少一种改性剂,以便阻滞该氧化位的反应性。活化优选以酶催化进行,然而同样可以使用化学试剂来完成氧化/自由基化(radicalization)。

改性剂具有至少一个官能位或反应性结构,其用于将该改性化合物粘合到木质纤维性纤维材料上,特别是在该纤维的氧化酚基或相应的化学结构(它们在活化步骤期间已经被氧化)处。

基于以上所述,本发明提供了一种制备具有提高的抗回色性的纤维材料的工艺,该纤维材料包含带有酚基或相似结构基团的木质纤维性纤维基质和降低易返黄性的改性剂,该工艺包括步骤:

-在能催化通过一种氧化剂来氧化酚基或相似结构基团的催化剂存在下,使木质纤维性纤维基质与所述氧化剂反应,以提供氧化的纤维材料,和

-使上述氧化的纤维材料与包含至少一个第一官能位的改性剂相接触，该第一官能位能够键合到上述氧化的纤维材料上，所述改性剂能够给予木质纤维性纤维材料改善的抗由光或热或其组合所引起的回色的性能。

应注意，应在上下文中给予术语“催化剂”宽泛的解释，它覆盖任何可能的试剂（而不是唯一性的），其与分开的氧化剂组合在一起，以实现酚基或相似基团的氧化。

本发明的另一个实施方案提供了一种降低机械纸浆或高产率化学纸浆由光或热引起的回色的方法，其包括步骤：酶催化氧化或化学氧化纸浆的酚基，并将能形成不能参与返黄反应的无色木素衍生物的物质键合到该氧化的酚基上。

更具体地说，本发明的主要特征在于权利要求1和18特征部分所述的内容。

本发明提供了重大的优越性。重要的是，发明使得可以制备具有改善的回色的新型纤维材料。通过该工艺，改性剂可以可靠地附着于纤维上，并且改善的抗返黄性不会由于例如在使所述材料形成纸或纸板卷材（web）之前彻底洗涤纤维而被大幅度削弱。

本发明的更详细的情况和优点从以下详细说明和所附实施例中将显现出来。

附图说明

图1以图表形式表述云杉TMP样品的返黄性，其作为辐照能量的函数。

发明详述

如上所述，本发明一般地涉及制备具有降低的易返黄性的纤维组合物的方法。

纤维基质包含含有酚基或相似结构基团的纤维，所述基团能够被适当的氧化剂氧化。这样的纤维典型地是“木质纤维性”纤维材料，其包括通过例如机械、化学机械或化学制浆由一年生或多年生植物或木材原料制成的纤维。在通过例如磨浆机机械制浆（RMP）、压力磨浆机机械制浆（PRMP）、热机械制备浆（TMP）、磨木（GW）或压力磨木（PGW）或者化学热机械制备浆（CTMP）而对木材进行工业磨浆期间，由不同木种（例如硬木和软木）衍生的木材原料在上述工

艺中被磨成细小的纤维，这些工艺将各个纤维彼此分离。纤维一般沿层间木素层在各层（lamella）之间被分开，留下纤维表面，其至少部分地覆盖有具有酚基结构的木素或木素化合物。

在本发明范围内也包括化学纸浆，如果它们易于回色，并具有残余量的木素，其足以给出为改性剂提供结合位所必须的至少最少量的酚基。通常，纤维基质中的木素浓度应为至少 0.1wt%，优选为至少约 1.0wt%。

除了上述制备纸和纸板的纸浆，还可以处理其它类型的植物源纤维，如甘蔗渣、黄麻、亚麻和大麻。

本发明的重要特征在于通过改性纤维上的酚羟基、 α -羰基和/或 α -羟基而阻滞回色。具体地说，通过使木素结构经历酶催化氧化形成上述类型的氧化的基团，可以实现引起回色的常规反应。然后，通过将所希望的化合物键合到上述活化的氧化的基团上从而停止了这些反应。

在本发明工艺的第一阶段，木质纤维性纤维材料与能够催化酚基或相似结构基团氧化的物质反应，形成氧化的纤维材料。通常，所述物质是酶，所述酶催化反应通过使木质纤维性纤维材料与氧化剂相接触而进行。所述氧化剂在该酶的存在下能够氧化酚基或相似结构基团，形成氧化的纤维材料。这种氧化剂选自氧和含氧气体例如空气以及过氧化氢。可以通过各种方法供应氧，例如有效混合、发泡、富氧的气体，或通过酶催化方法或化学方法供应氧，例如向溶液中加入过氧化物。可以加入过氧化物或原位制备过氧化物。

根据本发明的实施方案，能催化酚基氧化的氧化性酶选自例如酚氧化酶（E.C. 1.10.3.2 苯二酚:氧氧化还原酶），并催化了单体和聚合的芳族化合物中的邻位-和对位取代的酚羟基和氨基/胺基的氧化。该氧化反应导致苯氧基自由基的形成。酶的另一个种类包括过氧化物酶和其它氧化酶。“过氧化物酶”是使用过氧化氢作为电子受体来催化氧化反应的酶，而“氧化酶”是使用分子氧作为电子受体来催化氧化反应的酶。

在本发明方法中，所用的酶是例如漆酶、酪氨酸酶、过氧化物酶或氧化酶，特别是选自以下的酶：漆酶（EC 1.10.3.2）、儿茶酚氧化酶（EC 1.10.3.1）、酪氨酸酶（EC 1.14.18.1）、胆红素氧化酶（EC 1.3.3.5）、

辣根过氧化物酶 (EC 1.11.1.7)、manganese 过氧化物酶 (EC 1.11.1.13) 和木素过氧化物酶 (EC 1.11.1.14)。

根据各种酶的活性和对纤维的所希望的效果来选择酶的用量。有利地是，酶的用量为 0.0001 到 10 毫克蛋白质/克干纤维。

可以使用不同的剂量，但有利地是约 1 到 100,000 nkat/g 的剂量，更有利地是 10 到 500 nkat/g。

除酶之外，还可以使用化学试剂如碱金属过硫酸盐和过氧化氢以及其它过化合物 (per-compounds)，以便实现对酚基的氧化并形成苯氧基自由基。取决于化学试剂和纸浆 (即取决于其中所含酚基的数值)，化学试剂的剂量一般为约 0.01 到 100 公斤/吨，优选约 0.1 到 50 公斤/吨，例如约 0.5 到 20 公斤/吨。在使用化学试剂的情况中，不必添加单独的氧化剂。所述过化合物将实现对酚基的目标氧化。

活化处理在液态介质中进行，优选在含水介质中，例如在水或水溶液中，温度为 5 到 100℃，一般为约 10 到 85℃。通常温度优选为 20-80℃。纸浆的稠度一般是 0.5 到 95 重量%，典型地为约 1 到 50 重量%，特别是约 2 到 40 重量%。在使用酚氧化酶的情况下，介质的 pH 优选是微酸性的，特别是 pH 为约 2 到 10。通常在微酸性条件下使用上述化学试剂，如 pH 为 3 到 6。过氧化物酶典型地在 pH 为约 3 到 12 下使用。在氧化期间搅拌反应混合物。可以在相似条件下使用其它的酶，优选 pH 为 2-10。

在该工艺的第二步骤中，能降低木质纤维性纤维易返黄性的改性剂被键合到基质的氧化酚基或相似结构基团上。这种改性剂一般具有与纤维基质相容的至少一个第一官能位和用于提供上述技术效果的至少一个第二官能位或结构，如以下将更详细解释的那样。

特别地，第一官能位包含能够在氧化酚基或相似结构基团处或在其附近接触和结合所述纤维的官能团。氧化酚基或相似残基间形成的键可以是共价键或离子键，或甚至基于氢键。第一官能位的典型官能团的例子包括反应性基团如羟基 (包括酚羟基)、羧基、酸酐、醛、酮、氨基、胺、酰胺、酰亚胺、imidine 及其衍生物和盐。还可以提供电负性的键如碳-碳双键、碳-杂原子键 (例如 C=N、C=O) 以及氧代或偶氮桥，以便键合到氧化的残基上。

重要的是改性剂化学或物理地键合到纤维基质上，其程度使得其

至少大部分不能移动。可用于检验这一特征的一个标准是在含水介质中洗涤，因为纤维基质经常在含水环境中加工，并且重要的是即使在这样的处理之后其仍然保持新的有价值的性质。因此优选至少 10 摩尔%，特别是至少 20 摩尔%，优选至少 30 摩尔%改性剂在含水介质中漂洗 (leaching) 或洗涤后仍然附着于基质上。

根据本发明的实施方案，改性剂用氧化剂活化。

氧化的木质纤维性材料与改性剂相互作用，导致改性剂键合到木质纤维性材料上，这一般发生在液相中，通常在水中或在另一含水介质中。纸浆或其它木质纤维性纤维基质悬浮在所述介质中，其与改性剂或其前体（其溶解或分散在该相同介质中）接触。条件可以自由改变，然而优选在混合或搅拌下进行上述接触。温度一般在所述介质的熔点和沸点之间，优选为约 5 到 100℃。取决于改性剂或其前体，介质的 pH 可以是中性的或弱碱性的或酸性的（pH 一般为约 2 到 12）。优选避免强碱性或强酸性条件，因为它们可以导致纤维基质水解。还优选常压（环境压力），然而可以在耐压设备中在负压或高压下进行该过程。通常，在接触阶段期间纤维材料的稠度为约 0.5 到 95 重量%。

根据特别优选的实施方案，该过程的第一和第二阶段在相同的反应介质中进行，不必在氧化步骤之后分离纤维基质。但是，在这个实施方案中在各个处理阶段期间的条件（稠度、温度、pH、压力）可以是不同的。

该过程的第一和第二阶段是顺序进行或同时进行的。然而应注意的是，该工艺的第一步骤目的在于在纤维基材中形成苯氧基自由基，其能够结合改性剂。一些改性剂将形成用于本发明所用的氧化性酶的基材，在这种情况下，优选首先添加氧化性酶，并且优选允许该酶与包含酚基或相似基团的纤维基材相互作用，例如持续 0.1 到 180 分钟，特别是约 1 到 30 分钟，以便实现对酚基的氧化，并且优选在酶催化氧化之后加入改性剂。

对于上述化学氧化剂，获得了相同的观察结果。如实施例 3 所示，同时使用氧化剂和改性剂得到了相当好的结果，但是在步骤一和二顺序进行时获得了最好的结果。

根据一个优选的实施方案，改性剂是脂肪族或芳族，单环、二环或三环的物质。脂肪族化合物可以是不饱和的羧酸，有利地是具有 4

到 30 个碳原子的单羧基不饱和脂肪酸。特别是改性剂可以是包含最少两个双键（优选两个共轭双键）的单羧基不饱和脂肪酸。这种脂肪酸具有偶数个碳原子，一般为 16 到 22 个。还可以使用低级烷醇，即包含 1 到 6 个，特别是 1 到 4 个碳原子的醇化合物。例子包括正丙醇和异丙醇以及正丁醇和叔丁醇。

特别适宜的化合物的例子由亚油酸和亚麻酸构成。显然，上述不饱和脂肪酸将通过双键中的一个键合到氧化基团上。

其它的适宜的化合物包括抗氧化剂如生育酚和 β -胡萝卜素。

该化合物可以具有特定性质，如能够俘获自由基和形成无色的取代基。

上述两个步骤可以顺序进行或同时进行。在上述反应步骤期间还可以存在其它化合物如造纸用化学品。

在上述加工之后，具有新性质的改性纤维通常与液体反应物分离，并进一步用于目标应用。

以下非限制性实施例举例说明了本发明：

实施例 1

将 5g 的一份漂白的云杉 TMP 悬浮在水中。通过添加酸将悬浮液的 pH 值调节到 pH 4.5。在 RT 下搅拌该悬浮液。漆酶剂量是 1000 nkat/g 纸浆干物质，最后的纸浆稠度是 7.5 %。漆酶反应 30 分钟后，向该纸浆悬浮液中加入 0.15 mmol/g 纸浆干物质的亚油酸。1 h 的总反应时间后，过滤该纸浆悬浮液，并用水彻底地洗涤纸浆。制备出手抄纸。出于比较的目的，使用如上所述相同的步骤但是不加入漆酶或亚油酸或不加入这两者来进行对照处理。用 Xenotest 150S 曝光量和使用“窗玻璃”滤器的耐气候性试验仪器来检验纸浆的耐光牢度。手抄纸的亮度作为照射剂量的函数进行测量。结果在图 1 中给出。

从图 1 给出的结果可见，加入亚油酸和漆酶明显降低了纸浆的返黄趋向。换言之，在氧化剂和适宜的催化剂存在下加入改性剂降低了纸浆的返黄趋势。

实施例 2

新化合物向 TMP 的键合

将 5 g 的一份云杉 TMP 悬浮在水中。通过添加酸将悬浮液的 pH 值调节到 pH 4.5。在 RT 下搅拌该悬浮液。漆酶剂量是 1000 nkat/g 纸

浆干物质，最后的纸浆稠度是 7.5 %。漆酶反应 30 分钟后，将新化合物加入该纸浆悬浮液中。1 h 的总反应时间后，过滤该纸浆悬浮液，并用水彻底地洗涤纸浆。制备出手抄纸。出于比较的目的，使用与如上所述相同的步骤但是不加入漆酶或所述新化合物来进行对照处理。用 Xenotest 150S 曝光量和使用“窗玻璃”滤器的耐气候性试验仪器来检验纸浆的耐光牢度。辐照后 ISO 亮度的变化概括在表 1 中。

表 1

处理	辐照 (Whm ²)	Δ 亮度 (ISO 亮度)
TMP 对照	1260	10
TMP + 漆酶 + 阿魏酸(0.15mmol/g)	1260	3
TMP + 漆酶 + 月桂酸乙烯酯 (0.15mmol/g)	1260	2

实施例 3

样品 A: 在 80℃ 下在 pH 5 用过硫酸钠（剂量为 5 公斤/吨纸浆）和亚油酸（5 公斤）处理过氧化物漂白的白杨 CTMP 纸浆 60 分钟。在稠度为 10 % 下进行该处理。

样品 B: 以与样品 A 一样的方式处理纸浆样品，除了使用过硫酸铵（5 公斤）代替过硫酸钠。

样品 C: 以与样品 A 和 B 一样的方式处理纸浆样品，除了使用过氧化氢代替过硫酸盐。该试验的 pH 是 4。

样品 D: 以与样品 A 一样的方式处理纸浆样品，除了使用叔丁醇（5 公斤）代替亚油酸。

样品 E: 以与样品 A 一样的方式处理纸浆样品，除了没有加入亚油酸。在用过硫酸盐处理之后，在 80℃，稠度为 10 % 下用亚油酸（5 公斤）进行分离处理。该处理的持续时间是 30 分钟，pH 是 5。

样品 F: 如样品 D 那样制备该样品，但没有使用任何叔丁醇。在过硫酸盐处理之后，在稠度为 10 % 和温度为 80℃，剂量为 5 公斤/吨纸浆下，用叔丁醇进行分离处理（30 分钟，pH 5）。

由该纸浆样品制成纸片，并用使用“窗玻璃”滤器的 Xenotest S150

检验其亮度稳定性。Xenotest 仪器的辐射相当于通过窗玻璃的日光，但该辐射的强度要强得多(加速试验)。在辐射 2 h(相当于 1260 wh/m²)之后测定样品的亮度。结果列在下表 2 中：

表 2

样品	亮度减少 (Δ 亮度, %ISO)
对照物 (未处理)	10.4
A	6.9
B	7.2
C	6.8
D	7.2
E	6.1
F	6.1

正如上述结果那样，很明显，通过本发明处理的样品亮度稳定性改进了甚至超过 4 个单位。

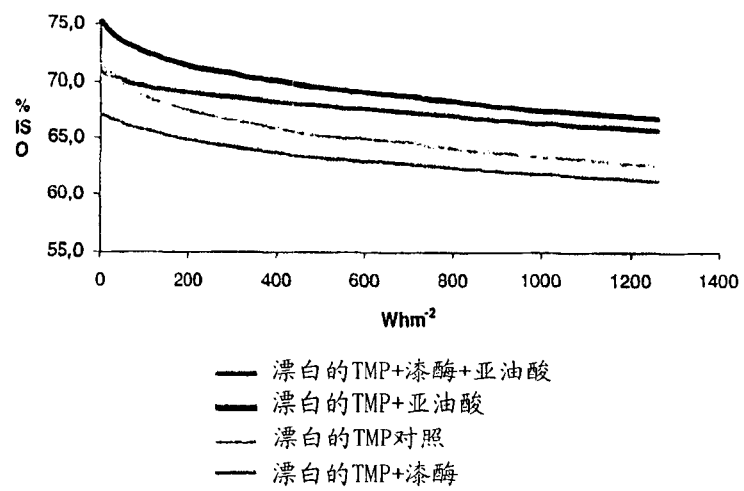


图 1